

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El - Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Présentée par :
Ghellab Torkia

Thème :

**Étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques
et optiques des hydrures complexes MXH_4 tels que
($\text{M}=\text{Na}$, Li et $\text{X}=\text{B}$, Al)**

Spécialité : Sciences des Matériaux

Soutenue le 03 / 07 / 2017.

Devant le jury :

Président :	Bouzida Aissa Belgacem	Professeur	Université de Batna 1
Rapporteur :	Charifi Zoulikha	Professeur	Université de M'sila
Co-Rapporteur :	Bahloul Darradji	Professeur	Université de Batna 1
Examineurs :	Meradji Hocine	Professeur	Université de Annaba
	Ghemid Sebti	Professeur	Université de Annaba
	Djaballa Yassine	Professeur	Université de Batna 1

Remerciements

Je remercie avant tout **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la volonté, la patience et la santé me permettant de mener à bien ce présent travail.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers ma Directrice de thèse, le Professeur **Zoulikha Charifi**, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que pour son soutien moral. J'ai apprécié la rigueur de son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et à discuter les projets de publication et surtout ce manuscrit de thèse. Je la remercie pour ces discussions utiles et fructueuses, ses conseils et ses qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses. Merci pour votre disponibilité permanente et votre soutien durant ces années. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour elle et toute sa famille.

Je remercie monsieur le Professeur **Darradji Bahloul**, mon co-encadrant, pour son apport scientifique et je le remercie aussi de m'avoir soutenue et encouragée dans mon travail.

Je remercie vivement Monsieur **Aissa Belgacem-Bouzida** Professeur à l'université de Batna 1 d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci à Monsieur **Hocine Meradji** Professeur à l'université de Annaba et Monsieur **Sebti Ghemid** Professeur à l'université de Annaba et Monsieur **Yassine Djaballah** Professeur à l'université de Batna 1 d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.

A Monsieur **Hakim Baaziz** Professeur à l'université de Msila qui m'a apporté un soutien sans faille tout au long de mon parcours de recherche et qui m'a initiée au calcul ab-initio malgré ses lourdes responsabilités et sans lequel je n'aurais jamais pu réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les membres du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila surtout **Berarma Khedidja** et **Noui Samah**.

Dédicaces

*Je dédie mon travail à ma chère mère **Maouche Fatiha**. Elle m'a toujours encouragée à poursuivre mes études supérieures et n'a pas tari de moyens pour que cela arrive. Voilà ma chère mère je suis arrivée à réaliser ton rêve et j'espère que tu seras fière de moi...un grand merci. Que Dieu te préserve car j'aurai toujours besoin de toi.*

*Je dédie ce travail à mes sœurs **Sabira, Malika et Sihem** ; à mes frères **Tarek et Hamza** et à ma princesse **Rodina**, mon ange **Kayla et Sara**.*

*À la mémoire de ma chère grand-mère **Fatima Felloussya** et à mes oncles **Nouri Maouche et Ghellab Abdelrahmane**. J'aurais souhaité leur présence à mes côtés.*

*À mon cher oncle **Chakar Ahmed** d'avoir été toujours là pour moi et à ma tante **Maouche Khedidja**.*

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau (IV.1)	Rayons muffin-tin R_{MT} utilisés dans les calculs pour les composés des hydrures complexes MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$).	81
Tableau (IV.2)	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de MXH_4 ($M=Li, Na, X=B, Al$) avec les approximations LDA et GGA .	85 -86
Tableau (IV.3)	Valeurs calculées des constantes de réseau (a, b et c) en Å, module de compressibilité (B_0) en GPa et la dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant le LDA et GGA de MBH_4 ($M=Li, Na$) pour α, β et la phase γ .	96
Tableau (IV.4)	Distances interatomiques sélectionnées (Å) et les angles (deg) dans MBH_4 ($M=Li, Na$).	97-98
Tableau (IV.5)	Valeurs calculées de la pression de transition P_t des composés MBH_4 ($M=Li, Na$) en utilisant l'approximation GGA .	98
Tableau (IV.6)	Valeurs calculées des constantes de réseau (a, b et c) en Å, module de compressibilité (B_0) en GPa et la dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant la LDA et GGA de $MAIH_4$ ($M=Li, Na$) dans les phases α, β et γ .	107
Tableau (IV.7)	Distances interatomiques sélectionnées (Å) et les angles (deg) dans $MAIH_4$ ($M=Li, Na$).	108-109
Tableau (IV.8)	Le gap d'énergie E_g calculé dans les approximations $LDA, GGA, EV-GGA$ et mBJ .	125
Tableau (IV.9)	$\varepsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ des composés MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) dans $LDA, GGA, EV-GGA$ et mBJ .	145
Tableau (IV.10)	Paramètres thermiques à 0 et 300 K : coefficient de dilatation thermique α ; contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes. (C_v et C_p en $J mol^{-1} K^{-1}$) ; module de compressibilité B en GPa ; température de Debye (θ_D) et l'entropie S ($J mol^{-1} K^{-1}$).	174
Tableau (IV.11)	Les constantes élastiques pour MXH_4 ($M=Li, Na, X=B, Al$) calculées en utilisant GGA , d_{X-H} représente la moyenne de la distance entre X et H en Angstrom.	194
Tableau (IV.12)	Modules d'élasticité $B_V, B_R, B_H, G_V, G_R, G_H, E_V, E_R, E_H, V_V, V_R, V_H$ pour MXH_4 ($M=Li, Na, X=B, Al$) en utilisant GGA .	198

Tableau (IV.13)	Vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l, v_t, v_m en m/s) et température de Debye (θ_D en K) pour MXH_4 ($M=Li, Na, X=B, Al$) en utilisant <i>GGA</i> .	200
------------------------	---	------------

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure (II.1)	Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	41
Figure (III.1)	Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères <i>muffin tin</i> (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.	59
Figure (III.2)	Les fenêtres d'énergies multiples.	72
Figure (III.3)	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	78
Figure (IV.1)	Structure cristalline de $NaBH_4$: (a) α -phase CFC ($F\bar{4}3m$), (b) β -phase tétragonale ($P\bar{4}2_1c$), (c) γ -phase tétragonale ($P4_2/nmc$) (a.2), (b.2) et (c.2) la configuration tétraédrique des groupes $[BH_4]^-$ dans les phases α , β et γ de $NaBH_4$ respectivement. Noir : Na ; Bleu : B ; Rouge : H.	90
Figure (IV.2)	Variation des énergies totales (a), (b) et des enthalpies totales (c), (d) du composé $NaBH_4$ en fonction du volume et de la pression de la cellule unitaire, respectivement en utilisant GGA et LDA.	91
Figure (IV.3)	Structure cristalline de $LiBH_4$: (a) α -phase orthorhombique ($Pnma$), (b) β -phase hexagonale ($P6_3mc$), (c) γ -phase tétragonale ($P4_2/nmc$). (a .2) , (b .2) et (c .2) la configuration tétraédrique des groupes $[BH_4]^-$ dans les phases α , β et γ de $LiBH_4$ respectivement. Noir : Li ; Bleu : B ; Rouge : H.	94
Figure (IV.4)	Variation des énergies totales (a), (b) et des enthalpies totales (c), (d) du composé $LiBH_4$ en fonction du volume et de la pression de la cellule unitaire, respectivement en utilisant GGA et LDA.	95
Figure (IV.5)	Structure cristalline de $NaAlH_4$: (a) α -phase tétragonale ($I4_1/a$), (b) β -phase orthorhombique ($Cmc2_1$), (c) γ -phase orthorhombique ($Cmcm$). (a .2) , (b .2) et (c .2) les configurations tétraédriques, octaédriques et tétraédriques des groupes $[AlH_4]^-$ dans les phases α , β et γ de $LiAlH_4$ respectivement. Noir : Na ; Bleu : Al ; Rouge : H.	101

Figure (IV.6)	Variation des énergies totales (a), (b) et des enthalpies totales (c), (d) du composé $NaAlH_4$ en fonction du volume et de la pression de la cellule unitaire, respectivement en utilisant <i>GGA</i> et <i>LDA</i> .	103
Figure (IV.7)	Structure cristalline de $LiAlH_4$: (a) α -phase-monoclinique ($P2_1/c$), (b) β -phase tétragonale ($I4_1/a$), (c) γ -phase orthorhombique ($Pnma$). (a .2) , (b .2) et (c .2) la configuration tétraédrique des groupes $[AlH_4]^-$ dans les phases α , β et γ de $LiAlH_4$ respectivement. Noir : <i>Li</i> ; Bleu : <i>Al</i> ; Rouge : <i>H</i> .	105
Figure (IV.8)	Variation des énergies totales (a), (b) et des enthalpies totales (c), (d) du composé $LiAlH_4$ en fonction du volume et de la pression de la cellule unitaire, respectivement en utilisant <i>GGA</i> et <i>LDA</i> .	106
Figure (IV.9)	Structure de bande, le long des lignes de symétrie de la zone de <i>Brillouin</i> pour $NaBH_4$: (a) β -phase tétragonale ($P\bar{4}2_1c$), (b) γ -phase tétragonale ($P4_2/nmc$), (c) α -phase <i>CFC</i> ($F\bar{4}3m$) et pour $LiBH_4$: (d) α -phase orthorhombique ($Pnma$), (e) β -phase hexagonale ($P6_3mc$), (f) γ -phase tétragonale ($P4_2/nmc$). La position du niveau de <i>Fermi</i> est indiquée par la ligne horizontale.	113-114
Figure (IV.10)	Structure de bande, le long des lignes de symétrie de la zone de <i>Brillouin</i> pour $LiAlH_4$: (a) α -phase monoclinique ($P2_1/c$), (b) β -phase tétragonale ($I4_1/a$), (c) γ -phase orthorhombique ($Pnma$) et pour $NaAlH_4$: (d) α -phase tétragonale ($I4_1/a$), (e) β -phase orthorhombique ($Cmc2_1$), (f) γ -phase orthorhombique ($Cmcm$). La position du niveau de <i>Fermi</i> est indiquée par la ligne horizontale.	115-116
Figure (IV.11)	Le <i>DOS</i> total et partiel pour $NaBH_4$, $LiBH_4$ dans les phases α , β , et γ calculés par <i>GGA</i> . Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de <i>Fermi</i> (E_F).	119-120
Figure (IV.12)	Le <i>DOS</i> total et partiel pour $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ dans les phases α , β , et γ calculés par <i>GGA</i> . Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de <i>Fermi</i> (E_F).	123-124
Figure (IV.13)	Transitions inter bandes a) Gap direct b) Gap indirect [173].	128
Figure (IV.14)	Schéma des différentes étapes de calcul du constant diélectrique complexe.	134
Figure (IV.15)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	139-140

Figure (IV.16)	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	141-142
Figure (IV.17)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	146-147
Figure (IV.18)	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	148-149
Figure (IV.19)	Spectres de réflectivité des composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	151-152
Figure (IV.20)	Le coefficient d'absorption des composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	153-154
Figure (IV.21)	Spectres de perte d'énergie des composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	157-158
Figure (IV.22)	Variation du volume de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour $LiAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	164
Figure (IV.23)	Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour $LiAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	166
Figure (IV.24)	Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour $LiAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	167
Figure (IV.25)	Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour $LiAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	169
Figure (IV.26)	Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température à différentes pressions pour $LiAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	170
Figure (IV.27)	Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour $LiAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	172
Figure (IV.28)	Variation de la température de Debye en fonction de la température (a) et de la pression (b) du composé $LiAlH_4$ avec <i>GGA</i> .	173
Figure (IV.29)	Schéma de déformations élastiques provoquées par différentes sollicitations. (a) Contrainte de traction uniaxiale σ_x . (b) Contrainte de cisailon τ_{xy} dans le plan xy. (c) Pression hydrostatique p .	177
Figure (IV.30)	Tenseur $T(M)$ liant deux grandeurs physiques (\vec{u} et \vec{v}) dans un repère donné.	177
Figure (IV.31)	Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes [193].	178

Figure (IV.32)	Comportement d'un matériau ordinaire sous l'effet d'une contrainte uni-axiale (traction).	181
Figure (IV.33)	Relation reliant v et les dimensions initiales et finales de l'éprouvette.	186

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		1
Chapitre I : Présentation et originalité des matériaux étudiés		
I.1	Introduction	5
I.2	Les relations structurales	6
I.2.1	<i>LiBH₄</i>	7
I.2.2	<i>NaBH₄</i>	8
I.2.3	<i>NaAlH₄</i>	11
I.2.4	<i>LiAlH₄</i>	14
Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
II.1	Introduction	18
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	19
II.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	21
II.4.1	L'approximation de Hartree (1928)	23
II.4.2	L'approximation de Hartree-Fock (1930)	25
II.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>DFT</i>)	27
II.5.1	L'approximation de Thomas-Fermi	28
II.5.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	29
II.5.3	Le théorème de Kohn-Sham	33
II.5.4	Les équations de Kohn-Sham	36
II.5.5.1	Résolution des équations de Kohn-Sham	37
II.5.5.2	Le cycle auto-cohérent	39
II.6	Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	42
II.6.1	L'approximation de la densité locale (<i>LDA</i>)	43
II.6.1.1	La méthode $X\alpha$	44
II.6.1.2	L'approximation de Ceperley et Alder	44
II.6.1.3	L'approximation de Hedin et Lunqvist (H.L)	45

II.6.1.4	La généralité de l'approximation <i>LDA (LSDA)</i>	46
II.6.2	L'approximation de gradient généralisé (<i>GGA</i>)	47
II.6.3	Les fonctionnelles <i>meta-GGA</i>	48
II.6.4	Les fonctionnelles hybrides	49
II.6.5	L'approximation <i>EV-GGA</i>	51
II.6.6	L'approximation <i>mBJ</i>	51
Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)		
III.1	Introduction	55
III.2	Le théorème de Bloch et les ondes planes	55
III.3	La méthode du pseudopotentiel	57
III.4	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ou <i>FP-LAPW</i>	59
III.4.1	La méthode <i>APW</i>	59
III.4.2	La méthode <i>FP-LAPW</i>	62
III.4.2.1	Les bases de la <i>FP-LAPW</i>	62
III.4.3	Les rôles des énergies de linéarisation E_l	63
III.4.4	Construction des fonctions radiales	64
III.4.4.1	Les fonctions radiales non relativistes	65
III.4.4.2	Les fonctions radiales relativistes	66
III.4.4.3	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	68
III.4.5	Détermination des potentiels	69
III.4.5.1	Résolution de l'équation de Poisson	69
III.4.5.2	Potentiel d'échange et de corrélation	70
III.5	Amélioration de la méthode (<i>FP-LAPW</i>)	71
III.5.1	Les fenêtres d'énergies multiples	71
III.5.2	La méthode <i>LAPW+LO</i>	72
III.5.3	La méthode <i>APW+lo</i>	73
III.6	Densité de charge de valence	74
III.7	Description et utilisation du <i>Wien2k</i>	75
III.7.1	Description générale du code de simulation <i>Wien2k</i>	75
III.7.2	L'algorithme du <i>Wien2k</i>	76

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV	Résultats et discussions	79
IV.1	Introduction	79
IV.2	Détails des calculs	79
IV.3	Les Propriétés structurales et transition de phase	82
IV.3.1	Calculs de l'énergie totale et la stabilité de phase	83
IV.3.1.1	<i>NaBH₄</i>	87
IV.3.1.2	<i>LiBH₄</i>	91
IV.3.1.3	<i>NaAlH₄</i>	99
IV.3.1.4	<i>LiAlH₄</i>	103
IV.4	Structure de bandes électronique et la densité des états	111
IV.5.1	Propriétés optiques	126
IV.5.1.1	Introduction	126
IV.5.1.2	La réflexion des ondes planes	126
IV.5.1.3	Transitions optiques	127
IV.5.1.4	Propriétés Optiques	128
IV.5.1.5	Les excitons dans les matériaux massifs	129
IV.5.2	Etude théorique des propriétés optiques	129
IV.5.2.1	Calcul de la réponse d'un système à une excitation électrique	129
IV.5.3	Détermination de la fonction diélectrique par le code <i>Wien2k</i>	133
IV.5.4	Résultats et discussions	135
IV.5.4.1	La partie imaginaire de la fonction diélectrique	135
IV.5.4.2	Coefficient d'extinction	138
IV.5.4.3	Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction	143
IV.5.4.4	Le spectre de réflectivité	150
IV.5.4.5	Le coefficient d'absorption	150
IV.5.4.6	La fonction de perte d'énergie	155
IV.6	Propriétés thermodynamiques	159
IV.6.1	Modèle de Debye	159
IV.6.2	Loi de Dulong et Petit	159
IV.6.3	Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye	160

IV.6.4	Effet de la température et de la pression	163
IV.6.4.1	Volume de réseau et le module de compressibilité	163
IV.6.4.2	Coefficient de dilatation thermique α	165
IV.6.4.3	La capacité calorifique à volume constante C_V et à pression constante C_P	168
IV.6.4.4	L'entropie du système S	171
IV.6.4.5	La température de Debye θ_D	171
IV.7	Propriétés élastiques et mécaniques des solides cristallins	175
IV.7.1	Introduction	175
IV.7.2	Liaisons cristallines	175
IV.7.3	Élasticité linéaire isotrope	176
IV.7.4	Tenseurs	177
IV.7.4.1	Tenseur des contraintes	178
IV.7.4.2	Tenseur de déformation	179
IV.7.5	Loi de comportement	180
IV.7.5.1	Loi de Hooke	181
IV.7.5.2	Matrice des constantes et des compliances élastiques	182
IV.7.6	Propriétés mécaniques	184
IV.7.7	Vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye	187
IV.7.8	Résultats et discussions	190
IV.7.8.1	Les constantes élastiques	190
IV.7.8.2	Module de compressibilité, module de cisaillement et coefficient de Poisson	195
IV.7.8.3	Calcul de la température de Debye	199
Conclusion générale		201
Références		203

Introduction générale

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. En outre, les produits de combustion de ces carburants causent un changement global du climat en induisant des phénomènes nocifs tels que l'échauffement global, l'élévation du niveau des vagues, l'épuisement de la couche d'ozone, les pluies acides, la pollution, etc. Ce changement climatique pose le plus grand danger pour l'environnement et par la suite pour l'existence de la vie sur la terre à plus ou moins long terme. Il est fortement annoncé que l'hydrogène deviendra, dans les prochaines décennies le moyen de stockage et de transport de l'énergie pour la plupart des véhicules et des dispositifs portatifs [1].

Ce raisonnement est principalement basé sur deux critères : (i) l'épuisement des ressources pétrolières, et (ii) la commodité relative de la production de l'hydrogène par rapport aux autres sources d'énergie (hydroélectrique, solaire, éolienne, géothermique, nucléaire et thermonucléaire), avec l'eau comme seule matière première requise. L'eau H_2O est le fournisseur primaire de l'hydrogène par le biais de la réaction réversible d'électrolyse :



L'hydrogène est utilisé inter alia pour générer l'énergie électrique dans les piles à combustible avec une efficacité double par rapport à celle des moteurs à explosion allant de 20 à 30 % pour les moteurs d'essence et de 30 à 40 % pour les moteurs diesel. En face des avantages de l'hydrogène comme source d'énergie, de nombreux inconvénients s'opposent, dus principalement à son stockage. L'hydrogène a une densité très faible. Pour stocker l'hydrogène pur en quantités suffisamment importantes pour donner un champ de conduite acceptable, il faut des volumes beaucoup plus importants que ceux requis pour le stockage de l'essence dans les véhicules actuels, que ce soit sous forme de gaz comprimé, de liquide ou même de solide. L'hydrogène comprimé à l'état gazeux occupe un volume énorme comparé à celui de l'essence produisant la même quantité d'énergie. L'hydrogène à l'état liquide est dix fois plus dense que dans son état gazeux, mais sa production et son entretien sont onéreux.

Le point d'ébullition très faible de l'hydrogène liquide, environ $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$, rend son stockage sous forme liquide inefficace et très coûteux vu qu'il nécessite un système de réfrigération en continu. Sa faible densité à l'état gazeux peut requérir un stockage dans des compresseurs à haute pression mais avec des inconvénients d'ordre sécuritaire et liés à son stockage dans les applications mobiles.

La conversion chimique réversible de l'hydrogène moléculaire dans un métal présente une méthode alternative, attractive et sûre : le 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'éponge à hydrogène. Les choix possibles des matériaux de stockage sont donc très grands. Certaines classes d'intermétalliques possèdent 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 parlons des hydrures. Ce mode de stockage a suscité un grand intérêt au sein des communautés scientifiques et industrielles pendant les quatre dernières décennies. Cependant, comme discuté par Schlapbach et Züttel [1], des densités de masse nettement plus élevées de l'hydrogène peuvent être obtenues, si elles sont stockées sous la forme d'hydrures solides. Bien que de très hautes densités d'hydrogène puissent être obtenues des composés de métaux en terres rares ou des composés de métaux de transition tels que $LaNi_5H_6$ et Mg_2NiH_4 , la fraction massique de l'hydrogène est faible dans ces matériaux lourds. Les hydrures complexes légers, tels que le métal alcalin et l'hydrure alcalino-terreux d'aluminium et les borohydrures, ont donc récemment émergé comme une autre classe intéressante de matériaux. Ceux-ci contiennent des proportions en masse de l'hydrogène jusqu'à 18 et 20.7 % en poids (en $LiBH_4$ et $Be(BH_4)_2$, respectivement) et dans bon nombre de ces composés la densité de masse atomique de l'hydrogène est supérieure à celui de H_2 pur de solide. La raison pour laquelle les matériaux de stockage d'hydrogène sont si importants à étudier est due au fait qu'il y a tant de composés légers différents qui stockent l'hydrogène dont certains ont des propriétés réversibles à des températures raisonnables inférieures à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les éléments légers des groupes *I-III*, par exemple Li , Be , Na , Mg , B et Al forment une grande variété d'hydrures complexes, qui sont intéressantes du point de vue du stockage en raison de leur faible poids (le nombre d'atomes d'hydrogène par atome de matrice étant dans de nombreux cas, autour de 2). Les tétrahydroborates ou borates $M(BH_4)$ (avec une capacité de stockage

maximale de 18.2% en poids dans $LiBH_4$) et les tétrahydroaluminantes ou alanates $M(AlH_4)$ (avec une capacité de stockage maximale de 10.6% en poids dans $LiAlH_4$) sont des matériaux de stockage de l'hydrogène utile, mais ils sont malheureusement très stables et sont déshydrogénés seulement à des températures élevées. Les preuves expérimentales récentes montrent que $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ après le traitement mécano-chimique dans les conditions ambiantes, en présence de certains catalyseurs à base de métaux de transition [2,3] peuvent libérer rapidement 7.9 et 5.6% en poids de H , respectivement. Bien qu'il soit maintenant admis que ces matériaux n'auront jamais atteint les objectifs de *FreedomCAR* (où 5% en poids d'hydrogène stocké et la température de fonctionnement inférieure à 100 °C sont les cibles), ils présentent environ 3% en poids de la capacité de stockage réversible d'hydrogène avec désorption inférieure à 100 °C lorsqu'ils sont dopés avec Ti et / ou d'autres additifs. Les hydrures complexes modifiés sont peut-être les matériaux actuellement connus qui ont le potentiel pour atteindre les objectifs de *FreedomCAR* [4].

Des données expérimentales récentes montrent que la désorption d'hydrogène à partir de $LiBH_4$ est efficacement catalysée par une quantité de SiO_2 de 13.5 % en poids et le début de la libération de l'hydrogène à 200 °C [5]. Ces résultats auront rapidement relâché une demande d'information sur la structure électronique non seulement pour $LiBH_4$, mais pour l'ensemble série de MXH_4 ($M = Li, Na$. $X = B, Al$).

Les objectifs principaux du présent travail sont : Une contribution à l'étude des propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, module de compression), élastiques (constantes élastiques, module de cisaillement, module de Young, coefficient de Poisson...etc.), électroniques (structure de bandes et la densité d'états), optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, réflectivité, coefficient d'absorption, conductivité optique, fonction de la perte d'énergie) et thermodynamiques (capacité calorifique, coefficient de dilatation, température de Debye) pour les hydrures complexes MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales $APW+lo$ dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

Après cette introduction, le mémoire s'organise autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée où nous avons fait une présentation des composés utilisés.

Dans le deuxième chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), les équations de *Kohn-Sham* et nous montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou *LDA* et celle du gradient généralisé ou *GGA*.

Le troisième chapitre présente la méthode ab-initio (*FP-LAPW*) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des hydrures complexes MXH_4 ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$). Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code *Wien2k*.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermodynamiques des hydrures complexes MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$).

Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

Chapitre I

Présentation et originalité des matériaux étudiés

I.1. Introduction

L'énergie d'hydrogène est l'un des candidats d'énergie alternative qui peut remplacer les combustibles fossiles. Il a reçu une préoccupation mondiale et un intérêt accru de la recherche, en raison de sa propriété durable, propre et respectueuse de l'environnement. Plusieurs procédés différents de stockage de l'hydrogène sont disponibles. L'hydrogène peut être stocké sous forme gazeuse à haute pression dans des cylindres en acier ; il peut aussi être stocké sous forme liquide dans un réservoir cryogénique d'environ 20 K à la pression ambiante où le stockage d'hydrogène dans des matériaux à l'état solide [1, 6]. Cette dernière alternative est considérée comme une approche plus efficace et réalisable pour l'utilisation d'hydrogène.

A la découverte de nouveaux matériaux de stockage d'hydrogène qui remplissent toutes les conditions relatives à la réversibilité élevée, la capacité d'hydrogène et la température de réaction modérée et la pression en condition ambiante, une bonne cinétique d'absorption et de désorption [7] et l'efficacité à la plage de température de fonctionnement requise sont nécessaires pour mettre en œuvre une technologie de pile à combustible pour des applications de transport. Bien qu'il y ait eu des recherches et des développements considérables de l'utilisation de nouveaux matériaux d'hydrure condensé en phase pour le stockage de l'hydrogène dans les dernières années [8-10]. Les hydrures métalliques solides offrent la plus grande densité volumétrique et donc sont maintenant considérés comme le moyen le plus sûr et efficace pour stocker l'hydrogène. La raison pour laquelle les matériaux de stockage d'hydrogène sont si importants à étudier est due au fait qu'il y a tant de composés légers différents qui stockent l'hydrogène dont certains ont des propriétés réversibles à des températures raisonnables inférieures à 250 °C. Récemment, il y a une évolution notamment rapide dans ce domaine et un grand nombre d'études sur la détermination des structures de cristaux, les propriétés de liaison et des transitions de phase, ont été effectuées sur des hydrures complexes [8, 11-16] à différentes conditions de Pression-Température. Afin de trouver des matériaux de stockage d'hydrogène efficaces avec des performances exceptionnelles. Récemment des hydrures complexes tels que les borohydrures [8, 11-15, 17] et les alanates [9, 16] ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur densité d'hydrogène extrêmement volumétrique et haute gravimétrique.

L'objectif principal de ce travail est le stockage de l'hydrogène dans des hydrures à base de métal alcalin, précisément, les propriétés de stockage d'hydrogène d'hydrures complexes à base de *Li* et *Na*. La principale motivation pour l'étude des hydrures complexes

est évidemment leur potentiel dans le stockage de grandes quantités d'hydrogène à température relativement basse (~ 100 °C).

I.2. Les relations structurales

Les hydrures complexes $X_a(YH_m)_b$ formés d'un groupe de composés, où X est un métal alcalino-terreux ou d'un élément alcalin, Y est B , N ou Al , et m est 1, 2, 4 ou 6 nombres d'atomes d'hydrogène entourant un autre atome (tel que Al , B ou N). Les hydrures dits complexes sont des composés ioniques $[BH_4]^-$ ou $[AlH_4]^-$ d'anions et les cations généralement de l'alcalin ou les métaux alcalino-terreux tels que $NaAlH_4$ et $LiBH_4$.

La coexistence des deux types de liaisons covalente et ionique ajoute de la souplesse dans l'ajustement de leur stabilité thermique. Dans les hydrures ternaires de métaux des groupes principaux tels que $NaAlH_4$, les liaisons covalentes d'hydrogène avec Al forment des anions tétraédriques $[AlH_4]^-$ qui interagissent ioniquement avec des cations Na^+ [18]. La position des atomes d'hydrogène est difficile à identifier par diffraction des rayons X en raison du faible rapport massique de H par rapport aux autres éléments de la classification périodique des éléments [19]. Par conséquent, nous déterminons les positions atomiques et les énergies totales pour les structures considérées des hydrures $NaBH_4$ et $LiAlH_4$ grâce à des optimisations de la géométrie complète.

Les hydrures complexes de borane, le tétrahydroborate MBH_4 et d'alane, le tétrahydroaluminate $MAIH_4$ sont des matériaux de stockage intéressants. Cependant, ils étaient connus pour être stables et ne se décomposent qu'à des températures élevées et souvent au-dessus du point de fusion du complexe.

L'investigation structurale du tétrahydroborate ou tétrahydroaluminate est intéressante en raison de leurs teneurs gravimétriques élevées en hydrogène [20-23]. Le comportement de la structure à haute pression de tétrahydroborate est largement étudié. Néanmoins, les données structurales à haute pression du tétrahydroborate et tétrahydroaluminate sont rares en raison de leur forte réactivité et de la difficulté à synthétiser.

Les borohydrures sont plus stables que les alanates et se décomposent à des températures plus élevées. Parmi les borohydrures considérés, $LiBH_4$, $NaBH_4$ sont des hydrures prometteurs en raison de leur densité d'hydrogène gravimétrique et volumétrique élevée. Les hydrures complexes présentent un certain nombre de transitions de phase avec la pression et la température. Les alanates et les borohydrures ont une haute compressibilité et

la gamme du module de compressibilité est 5-31 GPa, qui suggèrent une déstabilisation possible sous pression. Les hydrures complexes sont situés dans les angles d'un tétraèdre avec du bore ou de l'aluminium dans le centre. La charge négative de l'anion, $[BH_4]^-$ et $[AlH_4]^-$ est compensée par un cation, par exemple Li^+ ou Na^+ .

I.2.1. $LiBH_4$

En 1947, Harris et al. [24] ont rapporté que $LiBH_4$ a une structure orthorhombique (groupe d'espace Pcm) avec des dimensions cellulaires $a = 6.81 \text{ \AA}$, $b = 4.43 \text{ \AA}$, $c = 7.17 \text{ \AA}$. Soulié et al. [25] ont rapporté que $LiBH_4$ a une symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$, $a = 7.17858 \text{ \AA}$, $b = 4.43686 \text{ \AA}$, $c = 6.80321 \text{ \AA}$) par la diffraction des rayons X en poudre à température ambiante. Dans cette structure, chacun des anions $[BH_4]^-$ est entouré par les quatre cations de lithium Li^+ et chaque Li^+ par quatre $[BH_4]^-$, tous les deux en configuration tétraédrique. Les ions $[BH_4]^-$ ont été fortement déformés de la géométrie tétraédrique idéale. La même structure $Pnma$ a également été rapportée par Züttel et al. [26]. Nakamori et al. [27] ont trouvé par un calcul de premiers principes que le complexe $[BH_4]$ a une forme tétraèdre presque idéale. À 408 K, la structure de $Pnma$ se transforme en une phase hexagonale (groupe spatial $P6_3mc$, $a = 4.27631 \text{ \AA}$, $c = 6.94844 \text{ \AA}$) [25]. Cependant, cette structure $P6_3mc$ a été trouvée d'avoir des modes normaux imaginaires de vibration dans les calculs théoriques et une structure monoclinique avec un groupe de symétrie Cc a été proposé pour la phase à haute température de $LiBH_4$ [13]. En utilisant les calculs DFT , Frankcombe et al. [28] ont trouvé que la structure $Pnma$ est la plus stable de toutes les phases considérées pour des pressions inférieures à 1.0 GPa, au-dessus de laquelle la structure $P2/c$ devient plus stable. Sur la base des types de structures étroitement liées, Vajeeston et al. [14] ont proposé que $LiBH_4$ peut avoir la structure de $P4_2/nmc$ et $P-42_1c$. Hartman et al. [29] ont étudié la structure cristalline de $LiBH_4$ en utilisant la diffraction des neutrons en poudre. Ils ont trouvé la structure $Pnma$ avec un tétraèdre des ions $[BH_4]^-$ presque idéale pour la structure à basse température et la structure $P6_3mc$ pour la phase à haute température. La transition de phases se produit à 384 K. Filinchuk et al. [30] ont obtenu à peu près les mêmes résultats que Hartman et al. [29] en utilisant la diffraction des rayons X en monocristal, mais la température de transition de phase est de 381 K.

Filinchuk et al. [31] ont trouvé que, à la température ambiante et une pression de 1.2-10 GPa, $LiBH_4$ forment une nouvelle phase avec la structure pseudotétragonale $Ama2$. Où les atomes de Li ont une coordinence tétraédrique par des groupes $[BH_4]^-$ et le groupe $[BH_4]^-$ a une toute nouvelle coordination presque plan-carré par quatre atomes de Li . Au-dessus de 10 GPa, $LiBH_4$ forme une phase cubique avec la structure $Fm\bar{3}m$. Les atomes de Li et les groupes $[BH_4]^-$ ont une coordination octaédrique. Récemment, sur la base des calculs théoriques des premiers principes de la fonctionnelle de densité, une nouvelle structure orthogonale stable avec symétrie $Pnma$ a été trouvée (paramètres de maille, $a = 8.484 \text{ \AA}$, $b = 4.348 \text{ \AA}$, $c = 5.750 \text{ \AA}$). Pour la structure à haute température, une nouvelle structure $P2/c$ monoclinique a été suggérée [32].

La structure à haute température expérimentale est en effet $P6_3mc$. Des études expérimentales de $LiBH_4$ sont difficiles en raison de la faiblesse du pouvoir diffractant des éléments légers pour diffraction des rayons X (XRD) et la diffusion incohérente considérable par H et une forte absorption naturelle par B et Li pour la diffraction des neutrons [31]. La prédiction de la structure par DFT n'a pas eu beaucoup de succès pour $LiBH_4$ en raison de la mauvaise modélisation de la dynamique de la structure au-delà de l'approche harmonique. La situation est particulièrement mauvaise à des températures élevées, où les facteurs d'entropie sont très importants. Le diagramme de phase de $LiBH_4$ a été donné par Sundqvist et al. [33].

I.2.2. $NaBH_4$

Le borohydrure de sodium est un matériau de stockage d'hydrogène potentiel et a une capacité de stockage d'hydrogène théorique de 10.6% en poids. Li et al. [34] ont démontré $NaBH_4$ suspension comme un moyen efficace d'application et génère l'hydrogène par la réaction simple. Dans des conditions ambiantes $NaBH_4$ a une structure cubique, isomorphe de $NaCl$. A partir des données de diffraction seule, cette structure peut être décrite soit en groupes d'espace $Fm\bar{3}m$ ou $F\bar{4}3m$. Les deux modèles diffèrent uniquement par l'absence du centre d'inversion $Fm\bar{3}m$. Le modèle centrosymétrique est intrinsèquement désordonné, montrant deux orientations du groupe $[BH_4]^-$, tandis que le modèle non-centrosymétrique permet à l'anion $[BH_4]^-$ d'être totalement ou partiellement ordonné. Un pic de capacité calorifique à $\sim 190 \text{ K}$ [11] suggère une transition ordre-désordre. L'enthalpie estimée de la transition consiste en une transformation de la phase cubique à haute

température totalement désordonnée de façon orientée à une phase tétragonale à basse température ordonnée. Par conséquent, la phase cubique doit être supposée avoir la symétrie du groupe spatial $Fm\bar{3}m$ [12]. L'analyse crystal-chimique montre que l'interaction répulsive le plus court H...H dans la phase cubique favorise le désordre : un certain nombre de la plus courte distance H...H entre les anions $[BH_4]^-$ dans la structure de $Fm\bar{3}m$ désordonnée est deux fois plus faible que dans une structure hypothétique ordonnée $F\bar{4}3m$ [12]. Ainsi, parmi les deux modèles possibles, le $Fm\bar{3}m$ désordonné et $F\bar{4}3m$ ordonné, seul le premier est d'accord à la fois avec des données cristallographiques et thermodynamiques, ainsi qu'avec les considérations cristallochimiques.

La phase cubique a été caractérisée à 293 K par diffraction de neutrons sur poudre $NaBD_4$ [35] et à 200 K par diffraction sur un monocristal $NaBH_4$ [36]. Le modèle $F\bar{4}3m$ entièrement désordonné supposé dans la première étude est équivalent au modèle conventionnel $Fm\bar{3}m$ utilisé dans le second. La géométrie tétraédrique idéale du groupe de borohydrure est définie par la symétrie de site pour l'atome de bore. La distance $B-D$ à la température ambiante est ~ 1.17 Å et à 200 K l'apparent $B-H$ de la longueur de liaison est $41.09(2)$ Å. Ce dernier, étant corrigé de 0.10 Å incrément qui prend en compte le déplacement du nuage électronique par rapport à une position nucléaire moyenne de l'atome H [36], fait 1.19 Å.

Lors du refroidissement au-dessous de ~ 190 K ou lors de la compression à ~ 6 GPa à température ambiante une phase avec la structure tétragonale ordonnée étroitement liée apparaît [37]. L'étude de la conductivité thermique a permis la cartographie limitée de la $P-T$ entre les phases cubiques et tétragonales à basse température [38]. La structure tétragonale a été rapportée dans le groupe spatial $P\bar{4}2_1c$ [35], mais comme l'a souligné [39], elle peut également être décrite dans le groupe d'espace $P4_2/nmc$. En comparaison avec la phase cubique, les groupes $[BH_4]^-$ dans la phase tétragonale sont classés dans deux orientations différentes. En conséquence, un certain nombre de contacts de la plus courte H...H dans la phase tétragonale est réduite d'un tiers comparé à la phase cubique désordonnée, et le réseau répulsif de contacts H...H change par rapport à l'isotrope tridimensionnel ($3D$) à deux dimensions ($2D$), une orientée dans le plan ab . Par conséquent, le rapport c/a change de façon discontinue sur la transition cubique à tétragonale à ~ 186 K de 1 à 0.964 [30], ce changement est plus dû à la contraction de l'axe c à l'expansion dans le plan de base. Ils ont également

trouvé une petite mais brusque baisse de volume de 0.40% sur la transition cubique à tétragonale à la pression ambiante. Les deux discontinuités confirment que la transition est de premier ordre.

Les phases bien étudiées à haute pression de $NaBH_4$ à la température ambiante sont les structures tétraogonales $P\bar{4}2_1c$ et orthorhombiques ($Pnma$) qui apparaissent au-dessus de 6.3 et 8.9 GPa, respectivement [40]. Les rapports antérieurs suggèrent que la phase orthorhombique est stable dans la plage de pression de 8.9 à 30 GPa. Lee et al. [40], ont étudié la stabilité structurale ab-initio des phases cubiques et tétraogonales de $NaBH_4$ jusqu'à 30 GPa et 3727 °C, mais un diagramme de phase expérimentale fait défaut dans ces gammes. Un diagramme de phase à basse température de $NaBH_4$ a été rapporté par Sundqvist et al. [38], dans le plan P - T de 0 à 2 GPa et de -173 à 27 °C [41].

Même s'il y a de nombreux rapports sur les transitions de phase à haute pression de $NaBH_4$, certains d'entre eux n'ont pas observé la transition α -phase au-dessus de 10.8 GPa. Les calculs ab initio par Araujo et al. [42] ont montré une transition cubique-monoclinique à 19 GPa et orthorhombique à 33 GPa. Grâce à des études spectroscopiques de Raman, le même groupe a observé une transition de phase au-dessus de 10.8 GPa et une nouvelle phase a été formée au-dessus de 15 GPa. Cependant, les expériences de XRD ont rapporté une transition cubique-tétragonale à 6.3 GPa et orthorhombique à 8.9 GPa [37, 39]. Filinchuk et al. [39], ont constaté que la texture a beaucoup d'influence dans le raffinement de structure de $NaBH_4$. A température ambiante, $NaBH_4$ cristallise en une structure cubique $Fm\bar{3}m$ où chaque $[BH_4]^-$ anion est entouré par six ions Na^+ [43]. La transition aux structures tétraogonales est de premier ordre et se produit entre -79 et -83 °C, dans lequel le tétraèdre désordonné $[BH_4]^-$ devient ordonné le long [001] [11]. Les données de NMR (Résonance Magnétique Nucléaire) suggèrent que cette transition de phase est due à une transformation ordre-désordre et il est également intéressant de noter que les deux phases coexistent, d'après nos observations dans un intervalle étroit de la température [12].

Les atomes d'hydrogène dans $NaBH_4$ sont tétraédriquement orientés selon B et le long de toutes les diagonales du cube. On obtient ainsi une distribution aléatoire de l'unité $[BH_4]^-$ dans deux configurations différentes, qui sont tridentées et monodentées. Les électrons- s de H sont étroitement liés aux états- p de B et l'hybridation sp^3 se produit au sein du complexe

$[BH_4]$. La contribution de Na dans la bande de valence se trouve être très petite, ce qui montre que Na est ionisé à Na^+ et donc $NaBH_4$ a une liaison ionique entre Na^+ et $[BH_4]^-$.

Les données de *Pression-Volume* pour les deux phases (cubique et orthorhombique) de $NaBH_4$ sont interpolées en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [44] et ils ont obtenu $B_0 = 19.9$ GPa pour la phase cubique et $B_0 = 31$ GPa pour la phase orthorhombique.

Des expériences de diffraction de neutrons à haute pression et des calculs théoriques de la fonctionnelle de densité sur $NaBD_4$ ont confirmé l'existence d'une phase tétragonale intermédiaire à des pressions élevées. Les spectres de *Raman* de $NaBD_4$ n'ont pas montré des changements significatifs au cours de la transition cubique-tétragonale, qui peut être attribuée à une légère déformation de la cellule de l'unité cubique et n'accompagne pas tout effondrement de volume pendant la transition.

1.2.3. $NaAlH_4$

Dans les conditions ambiantes $NaAlH_4$ cristallise dans la structure tétragonale [45] (groupe d'espace $I4_1/a$). L'anion $[AlH_4]^-$ a une géométrie tétraédrique comprimée avec une distance $Al-H$ de 1.603 Å. Le cation Na^+ a huit plus proches voisins H qui définissent les sommets d'un dodécaèdre triangulaire déformé.

Plus récemment, Vajeeston et al. [16] ont utilisé des calculs énergétiques totaux pour prédire que $NaAlH_4$ devrait se transformer en une structure orthorhombique (symétrie $Cmc2_1$) près de 6.4 GPa. La transformation prévue devrait impliquer un changement dans le nombre de coordination de l'atome Al de 4 à 6 mais seulement un petit changement de volume, d'environ 4%. Plus tard, des études expérimentales ont en effet vérifié l'existence de transformations structurales $NaAlH_4$ à des pressions élevées, mais à plus haute pression et dans une structure différente. Un début d'étude de haute pression par Nakano et al. [46], en utilisant à la fois la diffraction des rayons X et spectroscopie *Raman*, ont montré des preuves claires pour les transitions structurales près de 12 et 20 GPa à température ambiante et les données de *Raman* indiquent une nouvelle transformation, éventuellement dans un état amorphe, au-dessus de 30 GPa. Bien qu'il ne soit pas en mesure d'identifier l'une des nouvelles phases de haute pression, le diagramme de diffraction des rayons X pour une nouvelle phase observée entre 12 et 20 GPa n'était pas compatible avec la structure prédite orthorhombique. L'existence d'une transition de phase structurale près de 12 GPa a été vérifiée plus tard par plusieurs études *in situ*. Des signes clairs d'une transformation structurale se

trouvent dans les spectres *Raman* à la fois par Talyzin et Sundqvist [47] (transition de départ entre 12.9 et 14 GPa) et par Kumar et al. [48] (à partir de 12 à 14 GPa), avec les deux phases coexistant sur une plage de 3-5 GPa. Kumar et al. ont également réalisé des études de diffraction des rayons *X* à 27 GPa sur les deux $NaAlH_4$ et $NaAlD_4$ et pour les deux matériaux une transformation structurale a été observée au-dessus de 13 GPa.

Le module de compression initial de la phase α a été jugé $B_0 = 27$ GPa, significativement plus élevé que celle trouvée dans les travaux antérieurs [46] et la transformation a été associée à une variation de volume d'environ 12%. En raison de la réactivité de $NaAlH_4$ aucun de ces rayons *X* et les études de *Raman* ont utilisé un milieu transmetteur de pression, mais cela n'est généralement pas un problème sérieux dans les études des matières plastiques souples.

La structure de la phase β à haute pression au-dessus de 13 GPa a été identifiée comme une symétrie monoclinique $P2_1/c$. Kumar et al. ont également effectué des calculs d'énergie totale et ont constaté que cette structure avait en effet l'énergie la plus faible des structures testées à des pressions élevées et l'enthalpie calculée a montré une pression de transition près de 14 GPa, ce qui est en excellent accord avec les expériences. Les deux Kumar et al. [48] et Talyzin et Sundqvist [47] ont trouvé de très grands effets d'hystérésis dans l'évolution structurale avec la pression. La phase monoclinique β est formée lorsque la pression est supérieure à environ 13 GPa, mais dans la libération de pression cette structure est stable à des pressions étonnamment basses. La phase α ne réapparaît pas jusqu'à près de 3 GPa, et l'hystérésis de pression est donc de l'ordre de 10 GPa. Il est également intéressant de noter que la transition de phase structurale rapportée par Nakano et al. près de 20 GPa [46] n'a pas été observée dans les expériences de Kumar et al. Une explication possible est que les petits changements dans les spectres *Raman* (les quarts de pointe) et les diagrammes de diffraction des rayons *X* (changements dans les intensités relatives des pics, disparition des pics) observés par Nagano et al. sont dus à des changements graduels dans la structure avec une pression croissante et que la transformation de 20 GPa n'existe donc pas. Une autre possibilité est que les différentes conditions expérimentales pourraient jouer un rôle : Nakano et al. ont utilisé *He* comme moyen de pression hydrostatique, tandis que Kumar et al. n'ont pas utilisé de moyen de transmission de pression. Dans tous les cas, d'autres études à des pressions supérieures à 20 GPa sont nécessaires pour voir si d'autres transformations de phases existent pour ce matériau.

Les petites anomalies sont visibles dans les spectres *Raman* pour $NaAlH_4$ mesurées par plusieurs groupes dans la gamme 2-5 GPa à température ambiante [46-48] et de petites anomalies peuvent également être observées dans certains résultats de rayons X [46] dans la même gamme. Les anomalies *Raman* montrent une certaine hystérésis, mais l'état de basse pression est toujours récupéré en dessous d'environ 1.5 GPa [47]. Une étude de la conductivité thermique à basse température, sous des pressions allant jusqu'à 2 GPa ont également montré de très petites anomalies dans les propriétés thermiques [41] à des températures décalées systématiquement à environ 160 K à pression nulle et à environ 4.5 GPa à température ambiante. La source de ces petites anomalies n'a pas été finalement identifiée, mais un changement structural mineur tel qu'une petite déformation où la réorientation des tétraèdres AlH_4 pourrait être impliqué.

À l'exception des très petites anomalies mentionnées ci-dessus, les données de conductivité thermique obtenues par Sundqvist et Andersson [41] n'ont montré aucune preuve pour toutes les autres transitions de phase dans la plage de pression allant jusqu'à 2 GPa à des températures comprises entre 100 et 300 K. Le diagramme de phase structurale à basse température, de $NaAlH_4$ est donc très simple, ne contenant que deux phases confirmées α - $NaAlH_4$ (tetragonale, $I41/a$) et β - $NaAlH_4$ ($SrMgH_4$ -type ; orthorhombique, $Cmc2_1$). À haute pression, il peut exister une autre phase supérieure à 20 GPa. À basse pression il indique une faible possibilité qu'il existe une phase à basse température supplémentaire, qui ne diffère que légèrement dans sa structure de la phase α , mais les preuves de son existence sont très faibles, comme indiqué ci-dessus.

Il n'y a pas de données expérimentales qui sont disponibles à la température ambiante, mais Vajeeston et al. [49] ont récemment prédit une transformation du monoclinique ($P21/n$) α -phase stable à la pression atmosphérique, en une structure orthorhombique ($Pbcm$) près de la 20 GPa. La transition est associée à un faible changement de volume d'environ 4.5%.

Puisque seulement deux points de *Pression-Température* ont été étudiés expérimentalement peu est connu sur les détails du diagramme de phase et les limites de phases réelles doivent être vérifiées et cartographiées sous pression à la fois hautes et basses températures.

I.2.4. $LiAlH_4$

$LiAlH_4$ cristallise dans la structure monoclinique α - $LiAlH_4$ avec un groupe spatial $P2_1/c$. Quatre atomes d'hydrogène sont disposés autour de l'aluminium dans une configuration tétraédrique à peu près régulière. La structure se compose des unités $[AlH_4]^-$ bien séparées par les ions Li^+ .

En début d'une étude structurale, Bulychev et al. [50] ont traité $LiAlH_4$ en haute pureté à des températures comprises entre 25 et 900 °C, à des pressions de 4 à 7 GPa, puis ils ont trempé le matériau à la température ambiante. Les échantillons ont été étudiés par diffraction des rayons X (*XRD*), l'analyse thermique différentielle (*DTA*) et la spectroscopie *IR* pour trouver de nouvelles phases métastables dans des conditions ambiantes. Les échantillons traités à la température ambiante et 7 GPa ne contenaient que la phase α initiale (structure monoclinique avec une symétrie $P2_1/c$), mais deux phases métastables ont été rapportées pour les échantillons chauffés à haute pression. Le traitement à des températures comprises entre 100 et 400 °C a donné lieu à la formation d'une β -phase tétragonale ; tandis qu'entre 400 et 600 °C une phase orthorhombique γ a été rapportée. Cette dernière phase est également apparue après chauffage à 400 °C, à des pressions plus faibles, tout en chauffant à 900 °C et a entraîné la décomposition et la libération d'hydrogène. Les deux nouvelles phases ont été rapportées pour se transformer à nouveau dans la phase initiale α lors du chauffage au-dessus de 105 °C à la pression atmosphérique et en dissolvant les échantillons traités sous pression ont également donné lieu à la récupération de la phase α après l'évaporation du solvant.

Plus tard, Bastide et al. [51] ont traité à la fois $LiAlH_4$ et $LiAlD_4$ (avec des résultats identiques) à 2.5 GPa et 250 °C pendant deux heures et ils ont étudié les matériaux trempés dans des conditions ambiantes par *DRX* et la diffusion *Raman*. Ils ont identifié provisoirement la nouvelle phase comme la phase γ , ils ont commenté sur la forte augmentation de la densité d'environ 30% par rapport à la phase α de démarrage et aussi réindexé le réseau comme monoclinique plutôt qu'orthorhombique. Encore une fois, les études thermiques ont indiqué que le chauffage ci-dessus de 100 °C la nouvelle phase est revenue à la phase α d'origine. Les données *IR* et *Raman* des deux études indiquent un changement dans le nombre de coordination pour les atomes d'Al de quatre à six.

Les études *DTA* de Konovalov et al. ont été réalisées comme isobariques chauffage/refroidissement fonctionnent jusqu'à environ 1000 °C à des pressions allant jusqu'à 4.5 GPa, et des anomalies thermiques observées, une image assez claire de l'évolution de la

phase à haute température sur le chauffage peut être obtenue. A des températures relativement basses, 350-450 K, un ou deux faibles pics exothermiques *DTA* ont été observés à toutes les pressions, et ceux-ci ont été supposés provenir des réactions avec des impuretés, l'oxygène ou l'eau. Entre 530 et 660 K, en fonction de la pression, une transformation a été trouvée dans la phase tétragonale β observée dans les travaux antérieurs [50]. La transformation a été signalée comme étant lente et de procéder sur une gamme assez large de la température, 70-80 K. La phase β a été à nouveau jugée métastable dans des conditions ambiantes si trempée à haute pression.

Des études de diffraction des rayons *X* ont confirmé que la phase β a un réseau tétragonal. La structure n'a pas pu être résolue en détail, les spectres *IR* indiquent à nouveau que l'indice de coordination de l'*Al* est passé de quatre dans la phase α à six dans la phase β . La très grande différence entre les densités des phases α et β , la lenteur de la transformation de $\alpha \rightarrow \beta$ et le changement observé dans nombre de coordination indiquent plutôt de grandes différences entre les structures des deux phases. Bien que la phase β est métastable à la température ambiante, le chauffage à 360-370 K à pression atmosphérique donnant lieu à un retour à la phase α accompagnée d'un effet endothermique fort, comme observé précédemment [50,51].

Il convient de noter que les limites de phases fournies par Konovalov et al. de leurs études *DTA* sont approximatives, car les réactions ont été étalées sur de larges plages de température et les données expérimentales indiquent les positions des pics les plus intenses. En outre, dans l'étude antérieure par le même groupe [50] la formation partielle de la phase β est déjà rapportée à 373 K à 7 GPa et la formation partielle de la phase γ est observée à 773 K.

Les premiers travaux discutés ci-dessus ne donnent aucune indication sur l'existence d'une transition de phase structurale à basse pression près de la température ambiante. Cependant, après la prédiction par Vajeeston et al. [52] que, à 293 K, *LiAlH₄* doit transformer en premier de sa phase monoclinique α -*NaAlH₄* (*P2₁/c*) en une structure tétragonale β -*NaAlH₄* (*I41/a*) à 2.6 GPa, ce qui correspond à une augmentation de la densité d'environ 17%, puis dans la structure orthorhombique *Pnma* à 33.8 GPa, des études *Raman* sous pression ont clairement montré de fortes anomalies dans les spectres obtenus dans la gamme 2.5-3 GPa [53-56]. Ces anomalies ont été réversibles et le spectre initial a toujours été récupéré lorsque la pression a été libérée, bien que la trempe rapide de la pression pourrait préserver au moins partiellement la phase à haute pression inférieure à 1 GPa [53-56]. Une analyse détaillée de la

variation du spectre *Raman* à la transition a cependant montré que la structure de la nouvelle phase de haute pression n'a pas été compatible avec la structure tétragonale prédite par Vajeeston et al.

Pour identifier la nouvelle structure et, si possible, concilier les différentes images données par ces résultats et par le diagramme de phase de Konovalov et al. [52], Pitt et al. [57] ont récemment effectué une étude structurale très prudente sur $LiAlD_4$ par diffraction de neutrons jusqu'à 7.15 GPa. Les résultats montrent clairement que, à la température ambiante, l'échantillon est resté dans sa structure monoclinique initial α - $LiAlH_4$ ($P2_1/c$) à toutes les pressions. Cependant, la compression n'a pas été uniforme et le paramètre de réseau a changé ses dimensions relatives très fortement, avec une nette rupture dans la pente du paramètre de maille b par rapport à la pression près de 3 GPa. La structure est évidemment très douce dans le sens b à basse pression et jusqu'à 3 GPa le volume de la cellule unitaire a chuté d'environ 20%. À 3 GPa la rigidité du réseau augmente soudainement et la réduction du volume final jusqu'à 7 GPa est d'environ 27%. Cette déformation de la cellule unitaire conduit à une déformation accrue de la tétraèdre AlH_4 supérieure à 2.5 GPa, ce qui est la raison probable pour les anomalies observées dans les spectres *Raman* [53-56]. Le chauffage à 333 K à 7 GPa a donné lieu à l'apparition de plusieurs nouveaux pics identifiés comme provenant de la phase β à haute température, généralement en accord avec le rapport de Bulychev et al. [50] qu'un matériau à deux phases peut être créé même par un léger chauffage à 7 GPa, mais en moins en bon accord avec le diagramme de phase de Konovalov et al. [52]. Dans les conditions de haute pression utilisées, les ajustements de Rietveld ont montré que les deux structures ont été fortement déformées. Bien que la phase α est dominante (estimée à 63% en volume) peut encore être indexée comme monoclinique $P2_1/c$ à 7 GPa, les tétraèdres AlH_4 se sont révélés être déformés de telle sorte que les atomes d'aluminium ont été effectivement allongés essentiellement dans le même plan que trois atomes d'hydrogène.

Pour la phase β , le meilleur ajustement a été obtenu avec un réseau monoclinique à symétrie $I2/b$ qui pourrait être décrit comme une version légèrement déformée de la structure tétragonale $I4_1/a$ prédite par Vajeeston et al. [58] qui existe entre 2.6 et 33.8 GPa. Pitt et al. spéculent sur la structure de $I2/b$ observée est provoquée par une contrainte mécanique dans le mélange à deux phases et va changer en une structure $I4_1/a$ prédite lorsque la transformation dans la phase β est terminée. Lors de la décompression et le refroidissement la structure retourne complètement à la phase α initiale.

La phase β a provisoirement été marquée comme "tétragonale" en accord avec l'identification de Konovalov et al, depuis les travaux de Pitt et al. [57] laisse la question ouverte de savoir si la phase pure est $I41/a$ ou $I2/b$. Les deux phases α et α' , ont été indiquées, correspondant à la phase à basse pression α et la phase à haute pression α' avec les tétraèdres AlH_4 fortement déformées [57], respectivement. On peut bien sûr spéculer sur le fait que si certaines des anomalies non identifiées observées par Konovalov et al. peuvent également être reliées à la déformation du réseau associé à des anomalies de *Raman* observé [53-56] à la limite entre les phases α et α' .

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

« Une théorie qui a donné de tels résultats doit contenir une grande part de vérité »

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite du premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recours à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer et elle repose sur un certain nombre de résultats formels essentiellement les théorèmes de Hohenberg, Khon et Sham. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques.

II.1. Introduction

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenables pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, mais les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques...) et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Car la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [59].

Dans ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (comme un premier niveau des approximations) consiste à la

séparation des mouvements nucléaires et électroniques. Puis on passe au deuxième niveau des approximations, on montre deux méthodes Hartree-Fock et *DFT*, l'approximation de Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'ondes multiélectroniques en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, et *DFT* où l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger.

II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [59] :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = i \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (\text{II-1})$$

Dans laquelle

- ✓ H_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;
- ✓ La fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;
- ✓ \vec{R}_I et \vec{r}_i représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II-2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$.

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, T_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, V_T .

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II-3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (*i.e.* traitement non-relativiste de l'énergie cinétique), peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{II-4})$$

Dans laquelle les termes $T_n, T_e, V_{n-e}, V_{e-e}$ et V_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités *S.I* :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n .$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e .$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-5})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à $(N+M)$ particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [60], s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, m_e/M_n , est en effet toujours inférieur à 5.10^{-4} et est ordinairement inférieur à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(\vec{r})$.

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II-6})$$

Où \vec{R} est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et \vec{r} est la même quantité pour tous les électrons contenus dans le système.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont réduits à une charge positive qui est devenue « externe » au nuage électronique. Le problème à $(N+M)$ corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux.

Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non-adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équations (II-4) et (II-5)) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équations (II-7) et (II-8)) :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \left(+V_{n-n} = V_{ext} = C^{ste} \right) \quad (\text{II-7})$$

Soit

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = C^{ste} \right) \quad (\text{II-8})$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($T_n = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien sont l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électrons-électrons et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux, alors l'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique.

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-9})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_\alpha^0 - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) = E_e(\vec{R}_\alpha^0) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{II-10})$$

Où \vec{R}_α^0 décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyaux au repos.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation le degré de complexité est réduit mais reste difficile à appliquer dont la fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contribution à une seule

particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu. En raison de cette difficulté d'autres approximations sont introduites. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolutions de l'équation dont les premiers sont celles de Hartree [61] et Hatree-Fock [61,62] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité.

II.4.1. L'approximation de Hartree (1928)

La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [61] fut le premier à proposer une approximation qui est basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à n électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système.

De ce fait, la fonction d'onde ψ à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-11})$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de Schrödinger à n électrons se ramène à n équations de Schrödinger à 1 électron :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-12})$$

Dont $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnées \vec{R} et $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (self-Consistent Field method, *SCF*) comme moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger (II-2) ; on détermine, en premier lieu, l'énergie totale E qui se compose de deux parties :

- La première partie $E^{(1)}$ est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (\text{II-13})$$

Tel que E_{ii} est obtenue par :

$$E_{ii} = \int \psi_i^* (\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) \right) \psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (\text{II-14})$$

➤ La deuxième partie $E^{(2)}$ de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n J_{ij} \quad (\text{II-15})$$

Le facteur de $\frac{1}{2}$ est pris en compte dans l'équation précédente pour éviter le double comptage de J_{ij} et J_{ji} .

Le terme J_{ij} est appelé l'intégrale de Coulomb ; il est écrit en fonction de la densité partielle

$\rho_i(r) = |\psi_i(\vec{r}_i)|^2$ des électrons indépendants :

$$J_{ij} = \iint \frac{\rho_i(r) \rho_j(r)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II-16})$$

Après avoir établi l'expression de l'énergie totale E , on la minimise ensuite par rapport aux variations des orbitales atomiques $\psi_i(\vec{r}_i)$ qui sont soumises aux n^2 conditions d'orthonormalisation des orbitales $\psi_i(\vec{r}_i)$; nous introduisons donc n^2 multiplicateurs de Lagrange qu'on note ε_i ; l'équation aux variations s'écrit donc :

$$\delta \left(E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \left(\int |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d\vec{r}_i - 1 \right) \right) = 0 \quad (\text{II-17})$$

Les équations correspondantes aux multiplicateurs de Lagrange ε_i mènent à un ensemble d'équations de Schrödinger à 1 électron dans un potentiel effectif qui prend en compte l'interaction avec le champ électrostatique des autres électrons, comme proposé par Hartree :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

Avec :

$$V_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) = V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \underbrace{\int \frac{\sum_{j \neq i}^n |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'}_{V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)} \quad (\text{II-19})$$

$$V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \int \frac{\sum_{j \neq i}^n |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II-20})$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles $\psi_1^{(1)}(\vec{r})$, $\psi_2^{(1)}(\vec{r})$, On calcule le potentiel effectif $V_{eff}^{(1)}(\vec{r}, \vec{R})$. On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales $\psi_1^{(2)}(\vec{r})$, $\psi_2^{(2)}(\vec{r})$, $\psi_n^{(2)}(\vec{r})$, ce qui nous donne un autre potentiel $V_{eff}^{(2)}(\vec{r}, \vec{R})$ et ainsi de suite. On réitère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel $V_{eff}^{(n)}(\vec{r}, \vec{R})$ qui est identique au potentiel de l'étape précédente $V_{eff}^{(n-1)}(\vec{r}, \vec{R})$.

L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli.

L'approximation de « Hartree-Fock » [61,62] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe lesquels des deux électrons.

II.4.2. L'approximation de Hartree-Fock (1930)

L'approximation de Hartree-Fock est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-21})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation.

ψ représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin-orbite. Inter-changer deux électrons revient à inter-changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de ψ . Le principe de Pauli est donc satisfait puisque les fonctions d'ondes des deux électrons occupant le même état spin-orbite ne peuvent pas exister. Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques $\psi_i(\vec{r})$, (orthonormées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\psi(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater et l'hamiltonien des quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-22})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe, $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree (défini dans la section précédente) et $V_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_X(\vec{r}) = -\int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 \quad (\text{II-23})$$

En toute rigueur les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ sont les potentiels moyens incluant tous les électrons j autres que l'électron i considéré ; par conséquent, ces termes dépendent de l'électron i considéré (on devrait les noter V_{Hi} et V_{Xi}). Toutefois, on peut convenir d'inclure dans la sommation l'électron i lui-même, et alors seulement les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ deviennent indépendants de i ; mais ce faisant on ajoute artificiellement la répulsion coulombienne de l'électron avec lui-même (self énergie), ce qui est non physique, mais n'introduit pas une erreur trop grande si la fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$ est assez délocalisée.

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde ψ fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en \vec{r} et celui situé en \vec{r}' .

Donc, la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange. Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position.

Pour la résolution auto-consistante de l'équation (II-22), on procède de la manière suivante :

- i) Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électroniques.
- ii) La résolution de ces équations fournit un nouveau jeu de fonctions mono électroniques d'où les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ sont réévalués.
- iii) On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas (critère de convergence stationnaire).
- iv) Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

L'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange) :

$$E = E_{cinétique} + E_{ext} + E_H + E_X \quad (\text{II-24})$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelée énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs des calculs ab initio. Ce dernier terme, qui apparaît dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, peut être pris en compte grâce à l'approche de Khon-Sham dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, (*DFT*) « Density Functional Theory » en *Anglais*.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde ψ comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. En fait l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts des travaux de Thomas-Fermi, (1927) [63, 64] 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. Cependant la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. En 1930 Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de

la densité électronique [65]. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche. Ce terme a été intégré dans la théorie de la fonctionnelle de densité où le problème à M électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de $3M$ de la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$. Alors contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$, la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les M électrons, ($3M$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique. La DFT s'appuie sur les deux théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [66].

II.5.1. L'approximation de Thomas-Fermi

La Théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [64, 63] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogènes pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivante :

$$E_\alpha = \int E_\alpha [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-25})$$

Où $E_\alpha [\rho(\vec{r})]$ représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $V = L^3$ on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0 K [63].

Pour chaque élément volumique $d^3\vec{r}$ il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi R_f [67] :

$$V = \frac{4}{3} \pi R_f^3(r) \quad (\text{II-26})$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3L^3} \pi R_f^3(r) \quad (\text{II-27})$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II-28})$$

Avec E_f est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{II-29})$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme suit :

$$E(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{3}{5}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{II-30})$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_{TF} = C_k \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} d^3 \vec{r} \quad (\text{II-31})$$

Avec $C_k = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 = 2.871 \text{ u.a.}$, c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitale et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [65] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

II.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3M$ (où M représente le nombre d'électrons du système ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté

d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions. Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [66] présentée ci-après.

- Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante.

Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [66], en raison de la correspondance biunivoque existante entre le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ *i.e.* : $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}(\vec{r})$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième), l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit : $E(\rho(\vec{r}))$. Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [66]. Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la *DFT* comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, M , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable O est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $O = O[\rho(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la *DFT*, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$\rho(\vec{r}) \Rightarrow H \Rightarrow |\psi(\rho(\vec{r}))\rangle \Rightarrow O[\rho(\vec{r})] = \langle \psi(\rho(\vec{r})) | O | \psi(\rho(\vec{r})) \rangle$. Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) : $E = E(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$; $O = O(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E(\rho(\vec{r}))$ selon l'expression :

$$E(\rho(\vec{r})) = F_{HK}(\rho(\vec{r})) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-32})$$

Dans laquelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [66] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\left. \frac{\partial E(\psi)}{\partial \psi} \right) = O$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_{\rho_0(\vec{r})} = O \quad (\text{II-33})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème [66] peut être énoncé de la façon suivante :

- Pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons M donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E(\rho(\vec{r}))$: $\left. \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_{\rho_0(\vec{r})} = O$ en appliquant la

contrainte de conservation du nombre total de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = M \quad (\text{II-34})$$

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - M \quad (\text{II-35})$$

La contrainte devient dans ce cas :

$$G[\rho(\vec{r})] = 0 \quad (\text{II-36})$$

Et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[\rho(\vec{r})]$ telle que :

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-37})$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0 \quad (\text{II-38})$$

Soit $G[\rho(\vec{r})] = 0$:

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - M \right) \right\} = 0 \quad (\text{II-39})$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho(\vec{r})]$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \left[\mu \left(\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - M \right) \right] \right\} \\ \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \right] = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \end{aligned} \quad (\text{II-40})$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de $\delta A[\rho(\vec{r})]$, il devient :

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0 \quad (\text{II-41})$$

$$\int \left[\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \delta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int \mu \delta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-42})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (\text{II-43})$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\vec{r})]$. D'après l'équation (II-32), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-44})$$

En remplaçant l'équation (II-44) dans l'expression (II-43), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-45})$$

Dans laquelle la quantité μ représente le potentiel chimique du système. Cette équation de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme *DFT*.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn et Sham [68] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [66].

II.5.3. Le théorème de Kohn-Sham

C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham [68] qui s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, c'est-à-dire le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- 1- Le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $\rho(\vec{r})$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter électronique comme des "corrections" aux autres termes.
- 2- Des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif

Selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [66], la fonctionnelle $E(\rho(\vec{r}))$ peut être écrite selon l'expression :

$$E(\rho(\vec{r})) = F_{HK}(\rho(\vec{r})) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-32})$$

Dans laquelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et

$V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

La fonctionnelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ est indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et est par conséquent valable quel que soit le système étudié. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e(\rho(\vec{r}))$, et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $V_{e-e}(\rho(\vec{r}))$.

$$F_{HK}(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-46})$$

La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules M soit préservé : $\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = M$ fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham [68] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif de particules de type fermions non interactifs, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel. L'interaction de coulomb classique entre les électrons décrits à travers leur densité de charge (c'est-à-dire le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter électronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$:

$$T_e(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + (T_e(\rho(\vec{r})) - T_s(\rho(\vec{r}))) \quad (\text{II-47})$$

$$T_e(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + E_C(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-48})$$

Où : $T_s(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$T_e(\rho(\vec{r}))$: est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction.

$E_c(\rho(\vec{r}))$: est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = E_H(\rho(\vec{r})) + (V_{e-e}(\rho(\vec{r})) - E_H(\rho(\vec{r}))) \quad (\text{II-49})$$

$$V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = E_H(\rho(\vec{r})) + E_X(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-50})$$

Avec $E_H(\rho(\vec{r})) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r}$ fonctionnelle correspondant à la composante

d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron.

$E_X(\rho(\vec{r}))$: est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

$$F_{HK} = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = T_s + E_C + E_X + E_H \quad (\text{II-51})$$

$$F_{HK} = T_s + E_{XC} + E_H / E_{XC} = E_C + E_X \quad (\text{II-52})$$

$$F_{HK}(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + E_H(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-53})$$

La fonctionnelle $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est appelée « énergie d'échange-corrélation » et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique :

$$E_{xc}(\rho(\vec{r})) = [T_e(\rho(\vec{r})) - T_s(\rho(\vec{r}))] + [V_{e-e}(\rho(\vec{r})) - V_H(\rho(\vec{r}))]$$

de sorte que l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ entière dans un terme unique de faible amplitude : $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$. La différence entre l'énergie cinétique réelle, $T_e(\rho(\vec{r}))$, et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $T_s(\rho(\vec{r}))$, étant relativement faible, elle est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'« énergie d'échange-corrélation » donnée à la fonctionnelle qui traduit uniquement la différence entre l'énergie coulombienne du système réel, $V_{e-e}(\rho(\vec{r}))$, et l'énergie coulombienne des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $V_H(\rho(\vec{r}))$.

Deuxième approximation : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitaire

La formulation exacte de l'énergie cinétique, T , pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum n_i \langle \phi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{II-54})$$

Où les ϕ_i sont les spin-orbitales naturelles et n_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition : $0 \leq n_i \leq 1$.

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [66], une fonctionnelle de la densité :

$$T_s(\rho(\vec{r})) = \sum^M \langle \phi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} | \phi_i \rangle \quad (\text{II-55})$$

L'équation (II-55) n'est valable que dans le cadre des fonctions d'onde décrivant un système à N orbitales dépourvues de toute interaction mutuelle ($n_i = 1$ pour les N orbitales et $n_i = 0$ pour le reste).

II.5.4. Les équations de Kohn-Sham

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT (II-45) s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [66], selon l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial F_{HK}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{Équation de type Euler-Lagrange})$$

$$\text{D'ou : } E(\rho(\vec{r})) = F_{HK}(\rho(\vec{r})) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad / \quad F_{HK} = T_s + E_{XC} + E_H$$

μ : le potentiel chimique électronique du système.

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-56})$$

$$\mu = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-57})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\rho(\vec{r})) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-58})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\rho(\vec{r})) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-59})$$

Où $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivé fonctionnel de E_{XC} par rapport à $\rho(\vec{r})$:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})}.$$

$$\text{Et où } \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-60})$$

Au sein du modèle de particules de type fermions non interactives, la densité électronique peut être décrite comme une somme de densités mono-particule.

L'approche de Kohn-Sham réduit ainsi le problème « à plusieurs électrons » en des équations mono-électronique.

L'équation (II-57) est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn (II-45) à la différence presque du système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham qui est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\vec{r})$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est ainsi de la forme :

$$H_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-61})$$

Les équations ((II-59) – (II-61)) correspondent aux équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (II-61) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif « amélioré » peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (*i.e.* correspondant au critère de convergence fixé).

II.5.5.1. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

$$H_{KS} \phi_m(\vec{r}) = \left(\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{\text{ext}} + V_H + V_{XC} \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{II-62})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\text{ext}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + V_{XC} \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{II-63})$$

L'idée commune à l'ensemble des techniques de chimie quantique employées à l'heure actuelle, à la fois celles de type Hartree-Fock et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\phi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\phi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \phi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{II-64})$$

Où $m = n \cdot \vec{k}$

\vec{k} : vecteur d'onde appartenant à la première zone de *Brillouin* dans le cas d'un réseau cristallin. La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\varphi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\varphi_p^b(\vec{r})$.

Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisée pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'ondes appartiennent à l'espace des fonctions qui possèdent une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (II-64) est en toute rigueur infinie. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\varphi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\varphi_m(\vec{r})$.

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P , l'équation de Schrödinger (II-61) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle & - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II-65})$$

Dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement :

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{II-66})$$

Où $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltoniennes et de recouvrement.

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de *Brillouin* irréductible. Ce système d'équations séculaires est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propres ε_m et des fonctions propres que l'on connaît bien dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, et est couramment résolu à partir de méthodes numériques standard.

La diagonalisation de la matrice hamiltonienne fournit P valeurs propres et P jeux de coefficients qui expriment chacune des P fonctions propres dans une base donnée. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

II.5.5.2. Le cycle auto-cohérent

L'équation (II-61) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (**Figure (II.1)**). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum \rho_{at} \quad (\text{II-67})$$

- L'opérateur de Coulomb des équations de la *DFT* peut ensuite être évalué soit explicitement en résolvant l'équation de Poisson $(\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}))$, soit en calculant les intégrales de Coulomb pour une base donnée en utilisant la densité « fittée ». La première procédure est la plus communément utilisée dans le cas des solides où les calculs du potentiel coulombien impliquent la sommation sur le réseau entier. Lorsque des fonctions de base de type gaussienne sont utilisées, la deuxième procédure est en revanche la plus adaptée.

- Le calcul du potentiel d'échange-corrélation, $V_{xc}(\vec{r})$ est typiquement réalisé sur une grille numérique dans l'espace réel et les résultats sont ensuite « fittés » ou exprimés sous une forme analytique appropriée. L'équation de Schrödinger mono-particule est alors résolue.

Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice : $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0$. En suivant le principe « d'*Aufbau* », les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée :

$$\rho_{out}(\vec{r}) = \sum |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-68})$$

Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie $\rho_{out}(\vec{r})$ et la densité d'entrée de ce cycle $\rho_{in}(\vec{r})$.

Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-69})$$

Où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la $i^{\text{ème}}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, ρ_{in}^{i+1} , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de

convergence (la différence entre $\rho_{\text{in}}(\bar{\mathbf{r}})$ et $\rho_{\text{out}}(\bar{\mathbf{r}})$) fixé initialement soit atteint. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence ($\rho_{\text{out}}(\bar{\mathbf{r}}) - \rho_{\text{in}}(\bar{\mathbf{r}})$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

En nous plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la *DFT* en pratique. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation sont de nature fondamentale, tandis que pour pouvoir résoudre en pratique les équations de Kohn et Sham le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio.

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en $(M)^3$ et cette caractéristique implique que la *DFT* est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de tailles importantes, solides) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

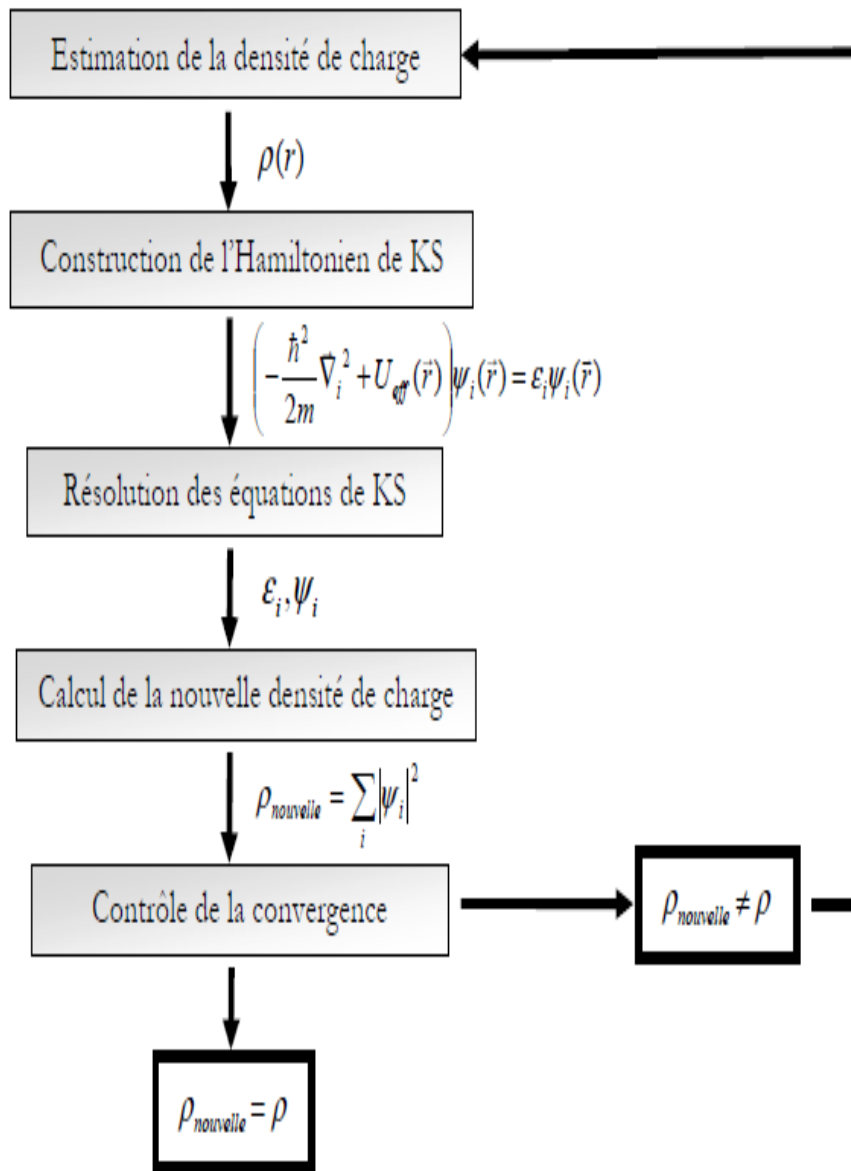


Figure (II.1) : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.6. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation, $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$. Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

- L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde φ .
- La corrélation dynamique désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons du cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron mais elle est en revanche indépendante de la nature du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. On peut ainsi considérer que cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie déterminée au niveau Hartree-Fock.
- La corrélation non-dynamique fait référence aux autres déficiences de la prise en considération des effets de corrélation électronique. Il s'agit en particulier de la contribution de corrélation gauche-droite due à la localisation instantanée des électrons sur des fragments différents. Cet effet revêt une importance dans le cas des processus de dissociation moléculaire qui ne peuvent pas être décrits correctement sans faire appel à cette corrélation. A titre d'exemple, si l'on considère la dissociation d'une molécule homo-atomique, l'échange réduit la probabilité de pair (c'est-à-dire la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 lorsqu'un électron est situé en \vec{r}_1) de façon égalitaire pour chacun des deux fragments. La corrélation non dynamique permet de pallier cette

déficiance en diminuant la probabilité de pair au niveau du site de l'électron de référence (\vec{r}_1) et d'augmenter cette probabilité sur l'autre site (\vec{r}_2).

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation reposent sur un certain nombre d'approximations.

II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est celle de la densité locale (LDA) [69]. L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogènes. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charge d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charge d'un gaz homogène. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

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

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II-70})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité uniforme $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-71})$$

Le terme $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ peut-être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-72})$$

Où le terme d'échange, terme dit « échange de Dirac » et donné par :

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = -C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} / C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-73})$$

$$E_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = -C_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (\text{II-74})$$

La partie corrélation, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [70], Vosko-Wilk-Nussair [71], Perdew-Zunger [72] à l'aide de calculs *Monté-carlo* quantiques variationnels (Variational Quantum *Monté-Carlo* VQMC) effectués par Ceperley et Alder [73].

II.6.1.1. La méthode X α

En 1951 Slater a formulé cette méthode et il a donné l'énergie d'échange comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ sous la forme suivante :

$$E_{X\alpha}(\rho(\vec{r})) = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho(\vec{r})^{\frac{3}{4}} d^3\vec{r} \quad (\text{II-75})$$

Où α est un paramètre ajustable.

L'énergie d'échange $E_{X\alpha}(\rho(\vec{r}))$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et contient un paramètre ajustable et prend des valeurs entre 0.7- 0.8 pour la plupart des atomes [74]. Mais ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome pour le gaz d'électron homogène, sa valeur exactement 3/2 avec la méthode X α [75], Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, le potentiel de Kohn-Sham est donné par :

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-76})$$

II.6.1.2. L'approximation de Ceperley et Alder

Dans cette approximation l'énergie $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -c_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-77})$$

Avec :

$$c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-78})$$

Ce qui donne :

$$V_x = -\frac{c_x}{3} (\rho)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{II-79})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [72] par un calcul de *Monté Carlo*. Ainsi en posant :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-80})$$

r_s : Le paramètre de séparation inter électronique. Selon la valeur de r_s on peut définir la relation de V_c comme suit :

$$V_c = \begin{cases} 0.03 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s & r_s < 1 \\ -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (\text{II-81})$$

II.6.1.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist (H.L)

L'approximation de Hedin et Lunqvist [76] est la plus utilisée, pour déterminer séparément le terme d'échange et de corrélation. Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi \alpha r_s} \quad (\text{II-82})$$

Où r_s : est le paramètre d'un gaz d'électron vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-83})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (\text{II-84})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1 + X^3) \log\left(1 + \frac{1}{X}\right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-85})$$

$C = 0.045$, $X = \frac{r_s}{A}$ avec $A = 21$.

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{Ce^2}{2 \log\left(1 + \frac{1}{X}\right)} \quad (\text{II-86})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la *LDA* doit alors être étendue à l'approximation de la Densité de Spin Locale (*LSDA* : Local Spin Density Approximation).

II.6.1.4. La généralité de l'approximation *LDA* (*LSDA*)

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules proches de leur état de dissociation, l'approximation *LSDA* donne des résultats meilleurs que l'approximation *LDA*. Dans *LDA* les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales *KS* spatiales. En revanche, *LSDA* distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés par conséquent l'énergie d'échange-corrélation est définie par [77, 78] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-87})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la *LDA* fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais également pour des cas plus inattendus comme les matériaux caractérisés par des liaisons iono-covalentes ou comportant des métaux de transition. En revanche, elle échoue dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de \vec{r} tels que ceux impliquant des électrons *f*. Appliquée à l'étude de molécules ou matériaux appropriés, la fonctionnelle *LDA* fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases (de structures similaires).

D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau *LDA*. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique. Les améliorations de l'approche *LDA* se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type *GGA*, meta-*GGA* et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

II.6.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA)

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. En revanche, les fonctionnelles *GGA* ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) en un point donné, (\vec{r}) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Cette propriété non-locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de fonctionnelles.

Dans le formalisme de la *GGA*, la contribution de $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Les fonctionnels non locaux, où dépend du gradient de la densité $|\nabla\rho(\vec{r})|$ fournissent une augmentation considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues, mais avec un coût en plus. Les fonctionnels non locaux disponibles sont : *PW91* (Perdew-Wang Generalized-Gradient approximation) [79], *PBE* (Perdew-Burke-Ernzerhof Functional) [80] et *RPBE* (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional) [81].

La plupart des corrections de *LDA* utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, à travers son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$.

La *GGA* permet dans de nombreux cas de mieux décrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la (*LDA*) [82].

L'énergie d'échange-corrélation par particule $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ en (*GGA*) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{inhom}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-88})$$

Où ε_{xc}^{inhom} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz inhomogène d'électrons, de densité non uniforme $\rho(\vec{r})$.

Comme $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ en *LDA*, en *GGA*, ε_{xc}^{inhom} doit être paramétré sous forme analytique afin de faciliter les calculs. De même il existe différentes formes de $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ en *LDA*, il existe différentes paramétrisations de la fonction ε_{xc}^{inhom} en *GGA*.

Cependant, l'amélioration par rapport à la *LDA* n'est pas toujours systématique car la *GGA* sur corrige parfois la *LDA* [83, 84].

Bien que l'approximation *GGA* et ses différentes versions aient largement montré leur efficacité (liaisons moléculaires, magnétisme dans les métaux, cohésion, propriétés électroniques de surface de métaux et de semi-conducteurs, ...), elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours à déterminer les largeurs de bandes interdites. La sous-estimation du gap qui peut atteindre 50% par rapport aux datas expérimentaux [Yin (1982) ; Hamann (1979) ; Heyd (2005)]. Ceci provient du fait que la *DFT* ne traite pas les états excités. Autrement dit, les fonctionnelles de la *LDA/GGA* ne tiennent pas compte de la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation : Généralement, pour un potentiel indépendant des orbitales (c.-à-d. le même potentiel pour toutes les orbitales), l'énergie de la bande interdite calculée à partir des valeurs propres diffère de l'énergie de gap réelle (le potentiel d'ionisation I moins l'affinité électronique A) par un terme Δ dit (discontinuité du potentiel d'échange-corrélation) [Perdew (1982) ; Sham (1983)] [85].

II.6.3. Les fonctionnelles *meta-GGA*

Plus récemment, des fonctionnelles dépendant explicitement – en plus du gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$, et de la densité électronique – de l'information semi-locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitaire, $\nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r})$, ou par la densité d'énergie cinétique orbitaire, $\tau_{\sigma}(\vec{r})$, ont été développées ($\sigma = \uparrow, \downarrow$; $\rho_{i\sigma} = |\phi_{i\sigma}(\vec{r})|^2$) [86-89]. De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type *meta-GGA*.

Une fonctionnelle d'échange-corrélation de type *meta-GGA* peut être définie selon l'expression :

$$E_{xc}^{meta-GGA}(\rho(\vec{r})) \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_{\sigma}(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II-89})$$

$\nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r})$: le laplacien de la densité de spin orbitaire.

$\tau_{\sigma}(\vec{r})$: l'énergie cinétique orbitaire de Kohn et Sham

$$\text{Avec } \tau_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum \left| \frac{\nabla \phi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2 \quad (\text{II-90})$$

Les fonctionnelles de type meta-GGA abaissent en effet les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [90,91].

Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné, \vec{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées « hybrides » par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (*LDA*, *GGA*, meta-*GGA*) qui constituent des fonctionnelles *DFT* « pures ». Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau *DFT*.

II.6.4. Les fonctionnelles hybrides

La construction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exact. Ce formalisme a conduit à l'avènement de fonctionnelles Hartree-Fock-*GGA* dont la précision surpasse celle des *GGA* pures. En 1993, Becke suggère de prendre en compte une fraction d'échange exacte Hartree-Fock dans l'expression de $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ [92]. La contribution d'échange étant plus importante en valeur absolue que la partie corrélation, l'utilisation de l'expression d'échange exacte à la place d'une fonctionnelle approchée dépendant explicitement de la densité semble plus appropriée. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connexion adiabatique : introduisant un paramètre $\lambda \in [0 ; 1]$ définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}^{Hybride} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (\text{II-91})$$

Cette équation établit une connexion entre le système de référence de Kohn-Sham de particules indépendantes ($\lambda = 0$) et le système réel en interaction totale ($\lambda = 1$), à travers un paramètre de couplage, λ , qui représente l'amplitude de l'interaction électronique. Ces deux systèmes extrêmes sont connectés par un continuum artificiel de systèmes dans lesquels les électrons

interagissent partiellement. On fait ainsi varier progressivement le paramètre d'interaction, λ , de 0 jusqu'à 1. À $\lambda = 0$, les électrons sont sans interaction, et seule la partie échange, due à l'antisymétrie de la fonction d'onde, intervient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Sa valeur est calculée de manière exacte à partir du déterminant de Slater. Pour $\lambda = 1$, les électrons interagissent et la valeur d' $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ n'est pas connue. Les fonctionnelles *LDA* ou *GGA* sont cependant de bonnes approximations de sa valeur. Pour chaque valeur de λ , l'hamiltonien du système est adapté de manière à ce que la densité électronique demeure égale à celle du système réel, afin de rendre celle-ci indépendante de λ .

La détermination de l'énergie d'échange-corrélation dans le formalisme de la Connexion Adiabatique s'effectue de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} &= \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} dE_{xc}^{\lambda} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}) h_{xc}^{\lambda}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}) \bar{h}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{aligned} \quad (\text{II-92})$$

Une façon simple mais efficace de traiter le problème rencontré pour $\lambda = 0$ est de remplacer le trou *GGA*-modèle à $\lambda = 0$ par le trou exact. Ce schéma conduit à l'expression suivante de l'échange-corrélation :

$$E_{xc} = E_{xc}^{DFT} + a_0 (E_x^{Exact} - E_x^{DFT}) \quad (\text{II-93})$$

Dans laquelle a_0 représente l'amplitude du caractère non-local du trou d'échange-corrélation réel. Ce paramètre est obtenu à partir d'un « *fit* » de données expérimentales.

Ces fonctionnelles apportent de ce fait une amélioration importante comparativement aux fonctionnelles « *DFT* pures » dans la mesure où elles incluent explicitement le caractère de non-localité, en étant fonction des orbitales non seulement en une position donnée, \vec{r}_1 , mais également à toute distance finie, $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

Bien que la fonctionnelle *B3LYP* [92-95] ait montré un certain succès, à prédire une large gamme de propriétés moléculaires, elle n'est pas adaptée à l'étude des systèmes périodiques et plus précisément à l'étude des systèmes métalliques ; l'énergie de cohésion est réduite de plus de 25% pour les métaux et de plus de 40% pour les métaux nobles et de transition [96]. La comparaison de l'énergie de corrélation *LYP* avec l'énergie de corrélation exacte du gaz d'électron homogène suggère que cette erreur contribue à hauteur de 50% de l'erreur totale sur l'énergie de cohésion des métaux. Les 50% restants sont dus à la surestimation des énergies d'échange et de corrélation des atomes et molécules par rapport à ceux obtenus par calculs de

type clusters couplés [96]. Plus récemment, la fonctionnelle hybride *AM05* d'Armiento et Mattsson [97] a montré de très bons résultats pour les solides et notamment pour l'étude des surfaces [98]. Elle se base sur la construction de fonctionnelles indépendantes à partir de différents systèmes modèles, puis de leur fusion en utilisant un index de fonctionnelle de la densité [99] qui détermine localement la nature du système. Concrètement, la fonctionnelle hybride *AM05* est construite à partir de deux systèmes modèles : Pour les régions représentant localement les phases massives du système, le gaz d'électrons homogènes est utilisé, et pour les régions représentant localement une surface, une fonctionnelle de surface est dérivée du gaz d'Airy [100] et des surfaces du jellium.

II.6.5. L'approximation *EV-GGA*

Il est bien connu que la *LDA* et la *GGA* sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la *GGA* qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle *EV-GGA* [101], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (*Bulk modulus*) sont en désaccord avec l'expérience.

II.6.6. L'approximation *mBJ*

La structure électronique des solides périodiques peut être calculée en utilisant les équations de Kohn et Sham données par :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{eff,\sigma}^{KS} \right) \phi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\sigma} \phi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II-94})$$

$\phi_{i,\sigma}(\vec{r})$: sont les fonctions d'onde mono électronique.

Le potentiel effectif de Kohn et Sham s'écrit comme suit :

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{XC,\sigma} \quad (\text{II-95})$$

$V_{eff,\sigma}^{KS}$: est la somme du potentiel externe, le potentiel de Hartree et le terme d'échange - corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange-corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation de gradient généralisée (*GGA*). Bien que *LDA* et *GGA* sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liés à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, la stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés. Telle que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants.

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [84] notée (*mBJ*) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [102]. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que *LDA* [68] ou *PBE* (la version du *GGA* pour les solides) [62].

Alors une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [102], a été récemment publiée par Tran et Blaha [84]. Il s'agit du potentiel *mBJ* « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel *TB* : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initio *Wien2k* [Code].

Tran et Blaha [103] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (*BJ*) [102] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-à-d le potentiel effectif optimisé (*PEO*) « the optimized effective potentiel (*OEP*) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel *BJ* combiné au potentiel de corrélation de la *LDA* donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [84] ont introduit une simple modification du potentiel *BJ* original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [104-106] et la méthode [107-110].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [102] est comme suit :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BJ}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-96})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla \psi_{i,\sigma}(r)|^2 : \text{La densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r) : \text{La densité d'énergie cinétique.}$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right)$: Le potentiel de Becke–Roussel.

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien $x_\sigma(r)$ et est déterminé par une équation non linéaire impliquant $\rho_\sigma(r), \nabla\rho_\sigma(r), \nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$. La fonction $b_\sigma(r)$ est donnée par :

$$b_\sigma(r) = \left(\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-97})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [102]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [102]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$. La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-98})$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système. $\alpha = -0.012$ sans dimension et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$.

L'équation (II-96) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$V_x^{LDA}(\rho(r)) = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}}$ (quel que soit la valeur de c) pour une densité d'électrons

constante. En plus, le potentiel BR $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $V_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui

représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock $V_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx V_{x,\sigma}^{Slater}(r)$. Il en résulte que le

potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel V_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II-96) (sans

(3c-2)) se réduit en $-\frac{1}{2}V_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [84] que pour plusieurs solides, le gap d'énergie augmente d'une façon monotone

par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, *HSE*) [111], Tran et Blaha [84] ont utilisé l'équation (II-96) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (II-96) est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

Chapitre III

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

« L'imagination est plus importante que la connaissance, car la connaissance est limitée... tandis que l'imagination engendre le monde entier »

III.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optiques. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme des données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*).

III.2. Le théorème de Bloch et les ondes planes

L'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Le système de taille infinie pourra donc être décrit de manière finie grâce à la notion de périodicité. Si \vec{R} désigne un vecteur du réseau

cristallin, le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et les fonctions d'ondes $\phi(\vec{r})$ obéissent à :

$$V_{eff}(\vec{R} + \vec{r}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{III-1})$$

$$\rho(\vec{R} + \vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{III-2})$$

$$\phi_i(\vec{R} + \vec{r}) = \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-3})$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes $\phi_i(\vec{r})$ sous forme de fonctions de Bloch [112, 113] :

$$\phi_i(\vec{r}) = f(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{III-4})$$

Avec,

\vec{k} = vecteur appartenant à l'espace réciproque et caractérisant la fonction d'onde. Du fait de la symétrie de translation, seuls les vecteurs appartenant à la première zone de *Brillouin* sont pris en compte.

$f(\vec{r})$ = fonction périodique, pouvant être développée en série de Fourier, c'est-à-dire sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes G sont ceux du réseau réciproque :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{III-5})$$

On peut alors écrire la fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$ comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{III-6})$$

A ce stade, les seules inconnues sont les coefficients $C_{i,k+G}$. En principe, l'expression d'une fonction périodique en une série de Fourier requiert un nombre infini de termes. Cependant, on peut ici opérer une troncature définie par une énergie cinétique de coupure. L'énergie cinétique est définie par :

$$E_{cin}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{k} + \vec{G})^2 \quad (\text{III-7})$$

Où m_e est la masse de l'électron.

Ainsi, lorsqu'une fonction d'onde sera étendue sur une base d'ondes planes pour chaque point k , la somme sera tronquée à partir d'une certaine énergie cinétique $E_{cut-off}$.

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{k} + \vec{G})^2 < E_{cut-off} \quad (\text{III-8})$$

Cette troncature apportera une erreur sur le calcul de l'énergie totale ; mais cette erreur peut être diminuée en augmentant la valeur de $E_{cut-off}$. Plus la fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$ sera oscillante, plus l'énergie de troncature et par conséquent le nombre d'ondes planes devra être important pour en faire une bonne description. Ainsi, le théorème de Bloch permet de passer de N équations de Kohn-Sham, où N est le nombre infini d'électrons, à $N_{cell} * N_k$ équations (N_{cell} étant le nombre d'électrons dans la cellule et N_k le nombre de vecteurs de l'espace réciproque choisis pour échantillonner la première zone de Brillouin, selon par exemple la méthode de Monkhorst et Pack [114]).

III.3. La méthode du pseudopotentiel

La méthode des pseudopotentiels est une extension de la méthode *OPW* introduite par Herring [115, 116] en 1940. Dans cette méthode, les électrons du cœur sont supposés figer dans la configuration atomique, tandis que les électrons de valence se déplacent dans le potentiel monoélectronique résultant introduit par Phillips en 1958 [117] et communément appelé pseudopotentiel.

Les fonctions d'ondes électroniques peuvent être décrites seulement à l'aide d'ondes planes, mais pour pouvoir décrire les électrons de cœur (fortement liés au noyau) et suivre les fortes oscillations de leurs fonctions d'ondes, une base très étendue d'ondes planes est requise. On peut aussi utiliser des pseudopotentiels. Les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules dépendant principalement des électrons de valence des atomes qui les constituent, l'idée est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. L'approximation par pseudopotentiels consiste donc à remplacer les électrons de cœur et le potentiel coulombien du noyau par un potentiel effectif, qui agit sur des pseudo-fonctions d'ondes plutôt que sur les véritables fonctions d'ondes de valence. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région du cœur à cause du fort potentiel ionique dans cette région. Ces oscillations permettent de maintenir l'orthogonalité entre les fonctions d'ondes de cœur et les fonctions d'ondes de valence. Le pseudopotentiel est donc construit (en théorie) de façon à ce que ses propriétés de diffusion et les déphasages qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'ondes soient identiques à celles de l'ion (noyau et électrons du cœur) qu'il remplace, en s'arrangeant pour que les pseudo-fonctions d'onde n'aient pas de

nœud dans la région de cœur. Le déphasage produit par l'ion étant différent pour chaque composante de moment angulaire, le pseudopotentiel doit dépendre du moment angulaire.

En *DFT*, l'énergie d'échange-corrélation du système est en fonction de la densité électronique. Pour obtenir des valeurs précises de cette énergie, il est donc impératif qu'en dehors des régions du cœur, les pseudo-fonctions d'ondes soient identiques aux vraies fonctions d'ondes. Si on arrive à ajuster le pseudopotentiel de telle façon que la charge intégrée dans la région du cœur soit la même pour la pseudo-fonction d'ondes et la vraie fonction d'ondes, alors on peut dire que les deux fonctions sont identiques en dehors de cette région. Ce type de pseudopotentiel est dit à normes conservées. Pratiquement, la région du cœur est définie par un rayon de coupure r_c . En dehors de cette région du cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence.

Il existe une autre grande classe de pseudopotentiels, dits ultra-doux. Ils se différencient par la suppression de la contrainte de conservation de la norme. Ils ont été proposés pour la première fois par Vanderbilt [118, 119]. Leur principal intérêt réside dans la réduction du nombre d'ondes planes de la base de calcul.

Une autre méthode permettant de générer des pseudopotentiels ultra-doux est la méthode *PAW* (Projector Augmented Wave) initiée par Blöch [120]. Ces pseudopotentiels sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [121]. Cette efficacité provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels *PAW* est exacte, avec tous les nœuds dans la région du cœur, et ceci pour de faibles rayons de coupure. Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand et plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel, c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application.

Toutefois, malgré la simplification apportée par l'utilisation des pseudopotentiels (réduction considérable du nombre d'ondes planes nécessaires dans le traitement des systèmes périodiques), il faudra traiter explicitement tous les électrons pour les propriétés mettant en jeu, par exemple, l'excitation d'électrons du cœur. Pour ce faire, on a recouru à d'autres méthodes telles que la méthode *LAPW* (Linearized Augmented Plane Wave) dont une des variantes est la méthode *APW+lo* (Augmented Plane Wave plus local orbitals).

III.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ou FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées diffère de celle du pseudopotentiel précédemment décrite, elle est assez générale et bien adaptée à de nombreux problèmes.

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [122, 123], reprise ensuite par Andersen [124], elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW.

La méthode FP-LAPW appartient aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux. Il faut alors chercher une méthode qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham tout en gardant le potentiel total et en traitant la totalité des électrons.

La méthode APW étant le 'parent direct' de la FP-LAPW, nous jugeons nécessaire et naturel de bien comprendre en quoi elle consiste.

III.4.1. La méthode APW

En 1937, Slater [122] a développé la méthode APW en remarquant qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre « Muffin-Tin » (MT), ces dernières c.à.d. le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R_{MT} . En outre, dans l'espace entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses. De ce qui précède, les fonctions d'ondes des électrons dans le cristal sont alors 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 (III.1)**).

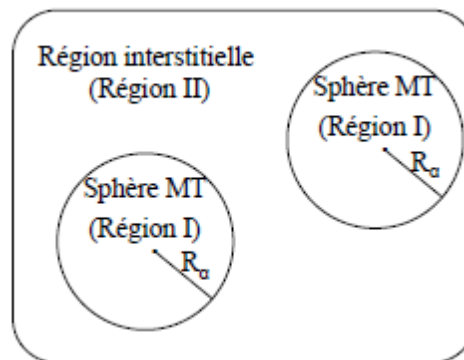


Figure (III.1) : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères *muffin tin* (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

La fonction d'onde $\phi(r)$ est alors de la forme :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{array} \right\} \quad (\text{III-9})$$

Ci-haut R_{MT} représente le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la maille élémentaire tandis que C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III-10})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [122]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III-11})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [122].

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ 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 [125], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_{MT})} \sum C_G J_l(|K+g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III-12})$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_l est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont

complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région du cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l , les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Parmi les problèmes qu'on rencontre dans la méthode APW on cite :

- ✓ Le manque de liberté variationnelle dû à la fixation de E_l qui conduit à ce que les énergies dans les différentes bandes d'énergie pour un point k donné ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Il est alors nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.
- ✓ Dans l'équation (III-12) la relation du coefficient $A_{lm}, U_l(R_{MT})$ apparaît dans le dénominateur, et il peut arriver que pour des valeurs du paramètre d'énergie E_l , $U_l(R_{MT})$ s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Les coefficients divergent. Ceci entraînera des difficultés numériques, c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [126] et par Anderson [124].

En 1975, Anderson a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues pour une énergie E_l donnée. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de structure de bandes, flexibles et précises. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW.

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

III.4.2. La méthode FP-LAPW

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et les harmoniques sphériques multiplient par les fonctions radiales et leurs dérivés dans les sphères.

III.4.2.1. Les bases de la FP-LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction doit $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ satisfaire la condition suivante [125] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-13})$$

La combinaison des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assure la continuité avec les ondes planes de la région interstitielle à la surface de la sphère MT .

Les fonctions d'ondes ainsi augmentées sont alors utilisées comme fonctions de base de la méthode FP-LAPW, ainsi nous avons :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{array} \right\} \quad (\text{III-14})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondants à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondants à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [127] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{III-15})$$

Avec : $O(E - E_l)^2$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de

$O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$ [125]. Malgré ces inconvénients mineurs, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base permettant, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large.

Il arrive cependant de diviser l'intervalle d'énergie en plusieurs fenêtres énergétiques dont chacune correspond à une énergie E_l et où la solution sera obtenue séparément [128].

En résumant quelques avantages de la méthode *LAPW* par rapport à la méthode *APW*, on note :

- Dans la méthode *LAPW*, l'énergie des bandes au point k est obtenue avec une seule diagonalisation tandis que dans la méthode *APW*, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote dans la méthode *APW* est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- La base de la méthode *LAPW* possède une grande flexibilité par rapport à celle de la méthode *APW* à l'intérieur de la sphère. Ceci provient du fait que les fonctions de base de la *FP-LAPWs* possèdent plus de liberté variationnelle que celles de la méthode *APWs* où le paramètre E_l est fixe au lieu d'être variationnel.

Lors du passage de la méthode *LAPW* à la *APW*, l'erreur introduite est de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ pour les fonctions d'ondes et $O(E - E_l)^4$ pour les énergies de bandes.

III.4.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Comme nous l'avons vu précédemment, l'erreur commise sur la fonction d'onde (la densité de charge) est de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et pour l'énergie des bandes est de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Par conséquent, le meilleur choix de E_l doit être au centre de la bande d'énergie. On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs autres en particulier dans les métaux alcalins, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments.

Les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur 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 cœur avec le même l , par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur 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 .

Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états de cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie E_l , ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur. La solution idéale dans de tels cas est l'utilisation d'un développement en orbitales locales. Ce qui permet, un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un certain l . Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

III.4.4. Construction des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base $U_l(r)$ sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient ainsi que leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ continuées à la limite de cette sphère, et des ondes planes dans la région interstitielle.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- 2- 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 *cutoff* du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du *cutoff*- G_{max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces *cutoff*, tels que $\max R_{MT} G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs FP-LAPW sont généralement très convergents pour $R_{MT} G_{max}$ dans la gamme 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} \approx 8$.

III.4.4.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III-16})$$

Où $V(r)$: est la partie radiale de l'harmonique du réseau pour $l=0$. La condition aux limites $rU_l(r) = 0$ ayant été imposée.

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ d'après [125] est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III-17})$$

La normalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ d'après [125] est donnée :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{III-18})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée.

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (\text{III-19})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_{MT}^2 \left[U_l'(R_{MT}) \dot{U}_l(R_{MT}) - U_l(R_{MT}) \dot{U}_l'(R_{MT}) \right] = 1 \quad (\text{III-20})$$

Avec $U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$ et $\dot{U}_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$.

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions U_l et \dot{U}_l . Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{III-21})$$

Avec le choix de la norme de $\dot{U}_l(r)$ soit $\left\| \dot{U}_l(r) \right\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [124].

$$\left\| \dot{U}_l(r) \right\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{III-22})$$

Où E_l : est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [129].

III.4.4.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT . Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (III-16) et (III-17) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [130] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit Roskey [131], Wood et Boring [132] Tekeda [133], Macdonald et al. [134]. Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{III-23})$$

Où k est le nombre quantique relativiste donné par l et j .

χ_{kv} représente l'opérateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée). Koelling et Harmon [130] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2M C} g_k' \quad (\text{III-24})$$

Avec :

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (\text{III-25})$$

g_k' est la dérivée radiale de g_k . m est la masse et C est la vitesse de la lumière dans le vide. On réécrit la solution au niveau de l'énergie E , avec les nombres quantiques habituels lm [124]

tout en négligeant le terme spin-orbite :

$$\phi_k = \left[\begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2M C} \sigma_r \left(-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \end{array} \right] \quad (\text{III-26})$$

Où χ_s : est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas). Définissant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r C \phi_l$, l'équation séculaire relativiste devient

$$P_l' = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III-27})$$

$$Q_l' = \frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{III-28})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{C} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{2Z}{C} \right)} \quad (\text{III-29})$$

Le terme de spin-orbite est alors ajouté à l'équation (III-27). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_l' = 2 \left(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l \right) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{III-30})$$

$$\dot{Q}_l' = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1) \dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III-31})$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et les éléments de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (III-18) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant à la limite de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et son dérivé.

III.4.4.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères MT .

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(K_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} e^{i k_n r} \quad (\text{III-32})$$

Avec $K_n \equiv K + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT .

$$\phi(K_n) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{III-33})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et K_n un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode $FP-LAPW$ permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(K_n + R_{MT}) = 4\pi \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_{MT}) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_{MT}) \quad (\text{III-34})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(K_n) = 4\pi R_{MT}^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(K_n) a_l(K_n) \quad (\text{III-35})$$

$$a_l(K_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(K_n R_{MT}) - \left(d\dot{U}_l/dr \right) j_l(K_n R_{MT})}{R_{MT}^2 \left[(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l \left(d\dot{U}_l/dr \right) \right]} \quad (\text{III-36})$$

$$B_{lm}(K_n) = 4\pi R_{MT}^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}(K_n) b_l(K_n) \quad (\text{III-37})$$

$$b_l(K_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(K_n R_{MT}) - U_l(d/dr) j_l(K_n R_{MT})}{R_{MT}^2 \left[(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l \left(d\dot{U}_l/dr \right) \right]} \quad (\text{III-38})$$

Et compte tenu de l'équation (III-19), (III-38) devient :

$$b_l(K_n) = U_l' J_l(n) - U_l J_l'(n) \quad (\text{III-39})$$

Où $j_l(K_n R_{MT})$ est remplacé par $J_l(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

III.4.5. Détermination des potentiels

III.4.5.1. Résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn et Sham contient le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_c(r)$. Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

$V_c(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire):

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{III-40})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [135] et Weinert [136] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1) La densité de charge est continuée et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région du cœur.
- 2) Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région du cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{III-41})$$

et les ondes planes e^{iGr} sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} \frac{j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-42})$$

Alors

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G| \cdot |r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III-43})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_{MT} son rayon. Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-44})$$

En intégrant l'équation (III-42), on trouve :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{pw}(r) K_V(r) \quad (\text{III-45})$$

Où : V_{pw} Le potentiel interstitiel.

Soit :

$$K_V(r) = \sum_m C_{Vm}(r) Y_{lm}(r) \quad (\text{III-46})$$

Donc

$$V_V^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{Vm} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-47})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{(l-1)} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \quad (\text{III-48})$$

Où : $\rho_V(r')$ sont les parties radiales de la densité de charge.

III.4.5.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (*LDA*), et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [137,138]. Dans le cas des matériaux magnétiques, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up \uparrow) et de spin bas (down \downarrow) à l'espace réel, en calculant les deux composantes de V_{xc} , et en les transformant par la suite à la représentation *LAPW*.

La transformée de Fourier rapide *FFT* permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des ondes planes définies par cette équation

$$D(r) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{III-49})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Mattheiss [139] a utilisé la formule de Wigner [140] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = (-\rho)^{\frac{1}{2}} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{\frac{1}{3}}}{\left(1 + 12.57\rho^{\frac{1}{3}}\right)^2} \right] \quad (\text{III-50})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

III.5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_l ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales $4f$ [141, 142], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [143-145]. C'est le problème fondamental de l'état dit de semi-cœur : Un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

III.5.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [124]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure (III.2)**.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants,

mais toujours avec le même potentiel.

La méthode *FP-LAPW* est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

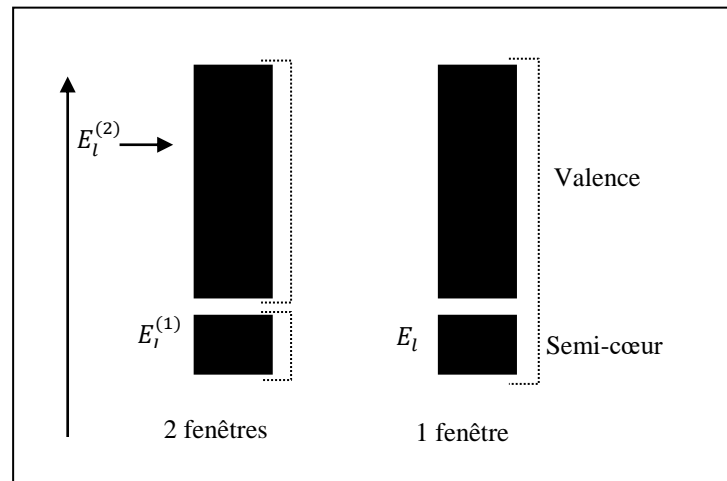


Figure (III.2) : Les fenêtres d'énergies multiples.

III.5.2. La méthode *LAPW+LO*

Dans la linéarisation de l'équation séculaire un problème se pose : Pour une valeur donnée de l , seuls les états d'un nombre quantique principal donné peuvent être décrits. Cela peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valence de faible énergie (*i.e.* états de semi cœur). On peut citer à titre d'exemple les états p du fer [146] : Une issue est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états du cœur et ceci en construisant une base qui inclut les états $4p$ parmi les états de valence. Cependant, dans ce cas il y aura une portion de la charge totale en dehors de la sphère MT , car les états $3p$ sont d'énergies trop élevées. On rencontre ceci lorsque les distances le long des liaisons sont trop faibles et ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT . Ceci se produit, en particulier lorsque le composé est sous pression où est le siège de vibrations du réseau. Si on prend $3p$ et $4p$ comme états de valence, la base sera moins flexible pour traiter une telle situation. Cette difficulté apparaît nettement dans le calcul de gradients de champs électriques au niveau des positions du cuivre dans les supraconducteurs, par exemple le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

[147]. Pour surmonter cet inconvénient de la méthode *LAPW*, on utilise deux fenêtres d'énergie et on résout séparément les équations séculaires résultantes. Cependant, cette méthode souffre du risque que les fonctions propres correspondantes aux deux fenêtres ne soient pas orthogonales.

Une autre méthode, appelée *LAPW+LO* [143], utilise une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées (*LO*) :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \notin S \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{III-51})$$

Avec ce choix on peut traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m .

III.5.3. La méthode *APW+lo*

Le problème handicapant de la méthode *APW* est la dépendance de sa base vis-à-vis de l'énergie. Dans la méthode *LAPW+LO* cette dépendance est éliminée, mais le prix à payer est une augmentation importante de la base utilisée, ceci impose des limitations aux méthodes *APW* et *LAPW+LO*. Sjösted, Nordstrom et Singh [148], ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en introduisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette nouvelle méthode est appelée *APW+lo* et correspond à une base indépendante de l'énergie à la manière de la méthode *LAPW+LO*, mais cependant ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant maintenant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base *APW+lo* est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

- 1) Des fonctions *APW*s pour un jeu d'énergies fixées, E_l :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{III-52})$$

2) Des orbitales locales

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \notin S \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l})] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{III-53})$$

Les orbitales locales ne sont plus notées (*LO*) comme dans le cadre de la méthode *LAPW+LO*, mais (*lo*) pour les distinguer. Les orbitales locales (*lo*) sont relativement similaires aux orbitales (*LO*) mais elles s'écartent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de \vec{k} et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales (*lo*) sont nulles sur la sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales *APW* et les orbitales (*lo*) sont toutes les deux continues à la limite de la sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues. Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode *LAPW+LO* tout en permettant de réduire le produit $R_{\alpha}^{\min} * K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un.

III.6. Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir les valeurs de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné :

$$\sum_{nk} |\psi_{nk}(r)|^2 d\Omega \quad (\text{III-54})$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : on a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti liante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\psi_{nk}(r)|^2 \quad (\text{III-55})$$

Où $\psi_{nk}(r)$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge de valence calculée par la méthode *LAPW* présente deux composantes :

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G,k,j}^* \phi_{G',k,j} e^{i(G-G') \cdot r} \quad (\text{III-56})$$

Où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\phi_{G,k,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la bande $i(G-G') \cdot r$ et $W(k, j)$ représentant le poids associé au point k .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_V \rho(r) K_V(r)$$

$$= \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \left\{ \begin{array}{l} a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + \\ b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + \\ a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + \\ b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \end{array} \right\} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \quad (\text{III-57})$$

Avec $A_{lm} = \sum_C C_G a_{lm}(G)$ et $B_{lm} = \sum_C C_G b_{lm}(G)$. La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de *Brillouin*.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de *Brillouin*.

III.7. Description et utilisation du *Wien2k*

III.7.1. Description générale du code de simulation *Wien2k*

Le code de simulation *WIEN* a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par **Blaha. P, Schwarz. K, Sorintin. P et Trickey S. B** [149]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code *WIEN* original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, *WIEN93*, *WIEN95* et *WIEN97*). Nous avons utilisé la version *WIEN2k* (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes) et de convivialité (interface utilisateur) [149].

Le package *WIEN2k* est écrit en *FORTRAN90* et fonctionne sous un système d'exploitation *UNIX* (*LINUX* dans notre cas, qui est la version d'*UNIX* disponible sur les ordinateurs personnels *PC* à microprocesseurs *Intel*). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se

basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- ✓ Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- ✓ La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X .
- ✓ L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- ✓ Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins.
- ✓ La polarisation des spins (structures Ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- ✓ Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X .
- ✓ Les propriétés optiques.

III.7.2. L'algorithme du *Wien2k*

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *WIEN2k* sont illustrés dans le diagramme suivant (**Figure (III.3)**). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.struct*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- ***NN*** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance D , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *cas.outputnn*.
- ***SGROUP*** : détermine le groupe spatial (*spacegroup*) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.
- ***SYMMETRY*** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- ***LSTART*** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est à-dire on choisit la méthode 5 (*LSDA*, Perdew et Wang 92), 13,14 (deux *GGA* Perdew et al 96, et

Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale -6.0 Ry [149].

- **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin ($Z.B.$). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} $Z.B.$
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle *SCF* (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme *LSTART*.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle *SCF*, le processus est alors lancé et réitéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run_lapw*, est constitué de cinq sous-programmes [149] :

- ✓ **LAPW0 (POTENTIEL)** : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. *LAPW0* divise l'espace en une sphère *MT* (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (*grid*) [150].
- ✓ **LAPW1 (BANDES)** : est un sous-programme qui trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [149].
- ✓ **LAPW2** : utilise le fichier *cas.vector* ; il calcule l'énergie de Fermi, l'expansion des densités d'électrons de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère *MT* (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- ✓ **LCORE** : calcul les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [149].
- ✓ **MIXER** : est un sous-programme dans lequel les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère) et des états de valence sont ajoutés pour produire la nouvelle densité totale [149] qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes *LAPW0*, *LCORE* et *MIXER* ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes *LAPW1* et *LAPW2* [149].

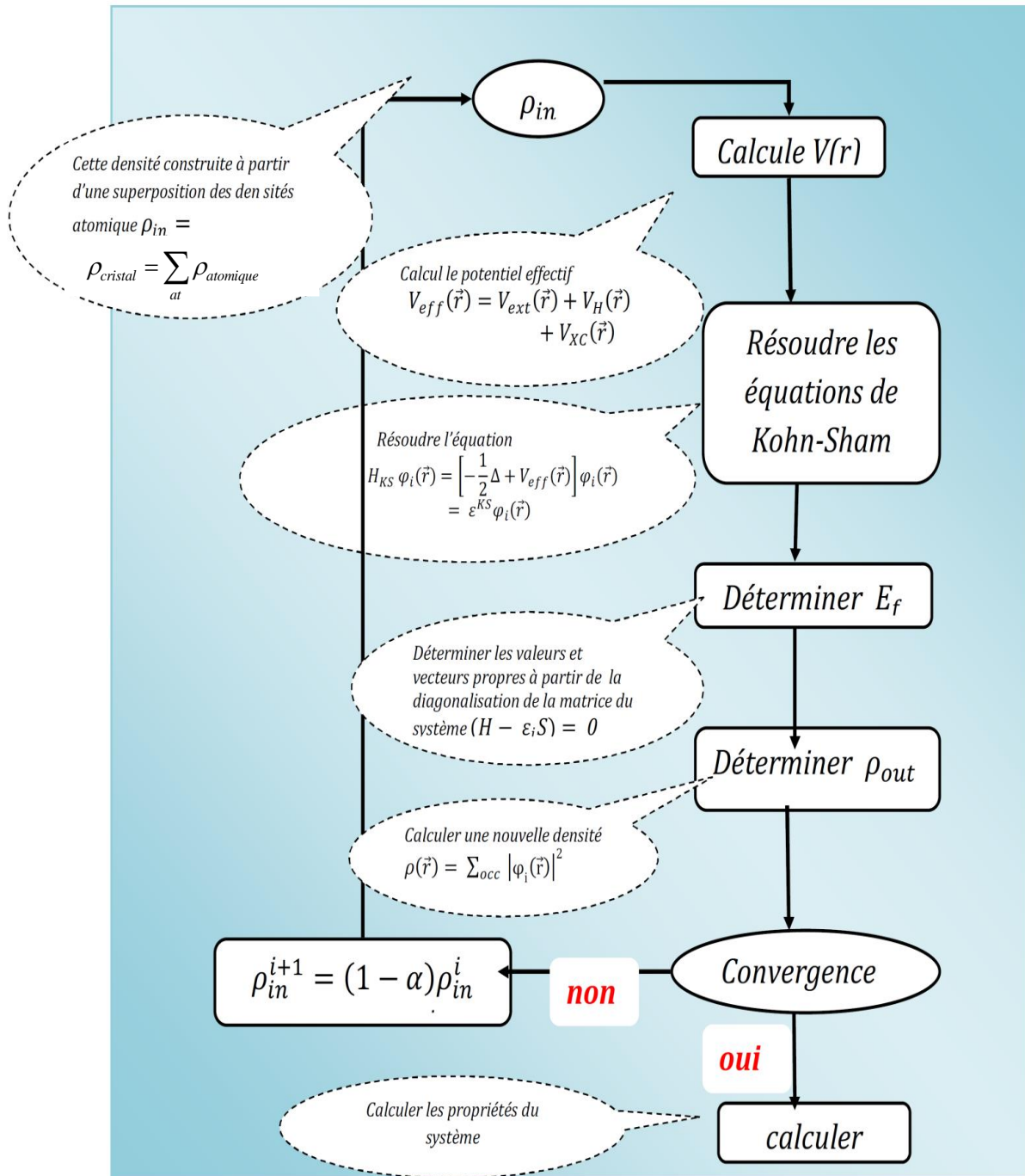


Figure (III.3) : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Chapitre IV

Résultats et discussions

« Dans la physique, votre solution devrait convaincre une personne raisonnable. Dans les maths, vous devez convaincre une personne qui essaye de faire l'ennui. Finalement, dans la physique, vous espérez convaincre la nature. Et j'ai trouvé la nature pour être assez raisonnable »

IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier cette difficulté, malgré le temps de calculs qui peuvent demeurer longs dans certains cas.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des hydrures complexes MXH_4 ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totales et partielles) pour ces composés, les propriétés optiques telles que (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le spectre de réflectivité) et enfin les propriétés thermodynamiques, les propriétés mécaniques et élastiques.

La configuration électronique de chaque élément est :

[Na]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

[Li]: $1s^2 2s^1$.

[Al]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

[B]: $1s^2 2s^2 2p^1$.

[H] : $1s^1$.

IV.2. Détails des calculs

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales *APW+lo* avec un potentiel total implémenté dans le code *Wien2k* [149]. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation, deux approximations ont été utilisées :

- L'approximation de la densité locale (*LDA* : local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [79].

- L'approximation du gradient généralisé (*GGA* : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [80].

Pour nos résultats concernant les propriétés électroniques et pour améliorer les gaps énergétiques :

- L'approximation d'Engel-Vosko (*EV-GGA*) [101].
- L'approximation *mBJ* (modified Becke-Johnson) [102].

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (*APW+lo*), l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons R_{MT} et une région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $l_{max}=8$ et en série de Fourier dans la région interstitielle dont les fonctions d'ondes sont étendues en ondes planes avec une coupure (*cutoff*) $R_{MT} \cdot K_{max} = 8$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres). On considère que les calculs auto-cohérents (*self-consistent*) sont convergés lorsque l'énergie totale est stable. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de 0.1mRyd.

Le nombre de points spéciaux utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence. Ces tests ont été effectués par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points k . Le nombre de points k choisi pour la suite des calculs est le plus petit nombre pour lequel la convergence est atteinte. Pour l'intégration on utilise une maille de 800 k -points dans la première zone de *Brillouin*. Les potentiels de (*APW+lo*) traitent explicitement un électron de valence pour H ($1s^1$), Li ($2s^1$) et Na ($3s^1$), et trois pour Al ($3s^2, 3p^1$) et B ($2s^2, 2p^1$). Les rayons des atomes utilisés dans les calculs sont représentés sur le **Tableau (IV.1)**.

Tableau (IV.1) : Rayons muffin-tin R_{MT} utilisés dans les calculs pour les composés des hydrures complexes MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$).

Les composés	R_{MT} (a.u.)
α -NaBH ₄	Na: 1.4, B: 1.2, H: 0.9
β -NaBH ₄	Na: 1.4, B: 1.2, H: 1.0
γ -NaBH ₄	Na: 1.4, B: 1.2, H: 0.9
α -LiBH ₄	Li: 1.1, B: 1.2, H: 0.7
β -LiBH ₄	Li: 1.0, B: 1.2, H: 0.8
γ -LiBH ₄	Li: 1.0, B: 1.2, H: 0.8
α -LiAlH ₄	Li: 1.4, Al: 1.6, H: 1.2
β -LiAlH ₄	Li: 1.4, Al: 1.6, H: 1.2
γ -LiAlH ₄	Li: 1.2, Al: 1.4, H: 1.0
α -NaAlH ₄	Na: 1.4, Al: 1.6, H: 1.2
β -NaAlH ₄	Na: 1.1, Al: 1.2, H: 1.0
γ -NaAlH ₄	Na: 1.1, Al: 1.2, H: 1.0

IV.3. Les propriétés structurales et transition de phase

Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [151] donnée par :

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

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{IV-2})$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{IV-3})$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-4})$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

L'application de la pression sur un matériau cristallin conduit à la réduction de son volume et à une certaine valeur de la pression dite pression de transition (P_t), le matériau change sa phase structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte.

Pour calculer la pression de transition (P_t) on a utilisé deux méthodes :

➤ **La première méthode** : pour trouver la pression de transition (P_t) à partir des courbes

$$E(V) \text{ on a calculé la tangente } P_t = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} \quad (\text{IV-5})$$

- **La deuxième méthode** : La transformation des phases est déterminée par le calcul de l'énergie libre de Gibbs [143].

$$G = E_0 + PV - TS \quad (\text{IV-6})$$

Où : E_0 : l'énergie à l'équilibre, P : pression, V : volume, T : température et S : entropie.

Les calculs théoriques sont effectués à 0 K donc l'énergie de Gibbs devient égale à l'enthalpie :

$$H = E_0 + PV \quad (\text{IV-7})$$

IV.3.1. Calculs de l'énergie totale et la stabilité de phase

Ici, nous concentrons notre attention sur la structure cristalline importante de point de vue technologique des composés du borohydrure MBH_4 et les analates $MAIH_4$ ($M=Na, Li$). Une étude complète de la liaison et de la structure de ces hydrures et leur stabilité est nécessaire. Pour ce travail, nous avons étudié douze types de structures différentes possibles, $\alpha-NaBH_4$ ($CFC ; F\bar{4}3m$), $\beta-NaBH_4$ (tétraogonale ; $P\bar{4}2_1c$), $\gamma-NaBH_4$ (tétraogonale ; $P4_2/nmc$), $\alpha-LiBH_4$ (orthorhombique ; $Pnma$), $\beta-LiBH_4$ (Hexagonale ; $P6_3mc$), $\gamma-LiBH_4$ (tétraogonale ; $P4_2/nmc$), $\alpha-LiAlH_4$ (monoclinique; $P2_1/c$), $\beta-LiAlH_4$ (tétraogonale centrée ; $I4_1/a$), $\gamma-LiAlH_4$ (orthorhombique ; $Pnma$), $\alpha-NaAlH_4$ (tétraogonale centrée ; $I4_1/a$), $\beta-NaAlH_4$ (type- $SrMgH_4$; orthorhombique ; $Cmc2_1$) et $\gamma-NaAlH_4$ (orthorhombique ; $Cmcm$).

$LiAlH_4$ cristallise dans la structure du type monoclinique $\alpha-LiAlH_4$ avec quatre unités de formule par cellule unitaire (24 atomes de cellule primitive), $\beta-LiAlH_4$ avec deux unités de formule par cellule unitaire (12 atomes de cellule primitive) et $\gamma-LiAlH_4$ avec quatre unités de formule par cellule unitaire (24 atomes de cellule primitive).

$NaAlH_4$ cristallise dans la structure du type tétraogonale centrée $\alpha-NaAlH_4$ avec deux unités de formule par cellule unitaire (12 atomes de cellule primitive), $\beta-NaAlH_4$ avec deux unités de formule par cellule unitaire (12 atomes de cellule primitive) et $\gamma-NaAlH_4$ avec deux unités de formule par cellule unitaire (12 atomes de cellule primitive).

$NaBH_4$ cristallise dans la structure du type cubique $\alpha-NaBH_4$ avec 1 unité de formule par cellule unitaire (6 atomes de cellule primitive), $\beta-NaBH_4$ avec deux unités de formule par cellule unitaire (12 atomes de maille élémentaire) et $\gamma-NaBH_4$ avec deux unités de formules par cellule unitaire (12 atomes de cellule primitive).

$LiBH_4$ cristallise dans la structure du type orthorhombique $\alpha-LiBH_4$ avec quatre unités de formule par cellule unitaire (24 atomes de cellule primitive), $\beta-LiBH_4$ avec deux unités de formule par cellule unitaire (12 atomes de maille élémentaire) et $\gamma-LiBH_4$ avec deux unités de formule par cellule unitaire (12 atomes de cellule primitive).

Dans cette étude les phases sont complètement relaxées pour tous les volumes en utilisant l'optimisation de la force. Les positions atomiques calculées pour chaque composé en utilisant les approximations LDA et GGA dans chaque phase sont présentés dans le **Tableau (IV.2)** et comparés avec les données théoriques et expérimentales. Les données calculées sont en bon accord avec les expériences et les travaux théoriques précédents [9, 14, 35 et 152].

Les structures de tous les composés ont été optimisés par le calcul de l'énergie totale en fonction du volume, puis les résultats ont été ensuite interpolés par l'équation d'état de Murnaghan [152]. L'énergie totale obtenue en fonction du volume calculé à l'aide des approximations LDA et GGA pour les composés MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) est représenté sur les figures **(Figure (IV.2) (a) et (b))**, **(Figure (IV.4) (a) et (b))**, **(Figure (IV.6) (a) et (b))**, **(Figure (IV.8) (a) et (b))**.

Tableau (IV.2) : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de MXH_4

(M=Li, Na. X=B, Al) avec les approximations LDA et GGA.

Les composés	Les positions atomiques	
	GGA	LDA
α -NaBH ₄ (F $\bar{4}3m$)	Na: 0, 0, 0 B: 1/2, 1/2, 1/2 H: 0.3849, 0.3849, 0.3849 (0.3901, 0.3901, 0.3901) ^a	Na: 0, 0, 0 B: 1/2, 1/2, 1/2 H: 0.38409, 0.38409, 0.38409 (0.3901, 0.3901, 0.3901) ^a
β -NaBH ₄ (P $\bar{4}2_1c$)	Na: 0, 0, 0 B: 0, 0, 1/2 H: 0.0111, 0.7694, 0.3803 (0.0111, 0.7694, 0.3803) ^b	Na: 0, 0, 0 B: 0, 0, 1/2 H: 0.0105, 0.7679, 0.3796 (0.0111, 0.7694, 0.3803) ^b
γ -NaBH ₄ (P4 ₂ /nmc)	Na: 3/4, 1/4, 3/4 B: 3/4, 1/4, 1/4 H: 1/4, -0.0170, -0.1295 (1/4, -0.0193, -0.1308) ^a	Na: 3/4, 1/4, 3/4 B: 3/4, 1/4, 1/4 H: 1/4, -0.01711, -0.12971 (1/4, -0.0193, -0.1308) ^a
α -LiBH ₄ (Pnma)	Li: 0.1604, 1/4, 0.1066 (0.1568, 1/4, 0.1015) ^c B: 0.3028, 1/4, 0.4272 (0.3040, 1/4, 0.4305) ^c H1: 0.9059, 1/4, 0.9284 (0.9000, 1/4, 0.9560) ^c H2: 0.3960, 1/4, 0.2753 (0.4040, 1/4, 0.2800) ^c H3: 0.2016, 0.0277, 0.4280 (0.1720, 0.054, 0.4280) ^c	Li: 0.1559, 1/4, 0.1097 (0.1568, 1/4, 0.1015) ^c B: 0.3131, 1/4, 0.4225 (0.3040, 1/4, 0.4305) ^c H1: 0.9160, 1/4, 0.9328 (0.9000, 1/4, 0.9560) ^c H2: 0.4058, 1/4, 0.2699 (0.4040, 1/4, 0.2800) ^c H3: 0.2116, 0.0266, 0.4225 (0.1720, 0.054, 0.4280) ^c
β -LiBH ₄ (P6 ₃ mc)	Li: 1/3, 2/3, 0.1017 (1/3, 2/3, ~1) ^c B: 1/3, 2/3, 0.5399 (1/3, 2/3, 0.553) ^c H1: 1/3, 2/3, 0.3653 (1/3, 2/3, 0.370) ^c H2: 0.1777, 0.3554, 0.5990 (0.172, 0.344, 0.624) ^c	Li: 1/3, 2/3, 0.0944 (1/3, 2/3, ~1) ^c B: 1/3, 2/3, 0.5350 (1/3, 2/3, 0.553) ^c H1: 1/3, 2/3, 0.3596 (1/3, 2/3, 0.370) ^c H2: 0.1767, 0.3535, 0.5938 (0.172, 0.344, 0.624) ^c
γ -LiBH ₄ (P4 ₂ /nmc)	Li : 3/4, 1/4, 3/4 B : 3/4, 1/4, 1/4 H : 1/4, -0.0099, -0.1259 (1/4, -0.0193, -0.1308) ^a	Li : 3/4, 1/4, 3/4 B : 3/4, 1/4, 1/4 H : 1/4, -0.009, -0.1255 (1/4, -0.0193, -0.1308) ^a
α -LiAlH ₄ (P2 ₁ /c)	Li: 0.5699, 0.4652, 0.8245 (0.5603, 0.4656, 0.8266) ^d Al: 0.1381, 0.2017, 0.9319 (0.1386, 0.2033, 0.9302) ^d H1: 0.1807, 0.0986, 0.7630 (0.1826, 0.0958, 0.7630) ^d H2: 0.3542, 0.3723, 0.9777 (0.3524, 0.3713, 0.9749) ^d H3: 0.2361, 0.0810, 0.1146 (0.2425, 0.0806, 0.1148) ^d H4: 0.7948, 0.2633, 0.8717 (0.7994, 0.2649, 0.8724) ^d	Li: 0.5586, 0.4642, 0.8243 (0.5603, 0.4656, 0.8266) ^d Al: 0.1320, 0.2010, 0.8995 (0.1386, 0.2033, 0.9302) ^d H1: 0.1816, 0.0910, 0.7618 (0.1826, 0.0958, 0.7630) ^d H2: 0.3480, 0.3702, 0.9740 (0.3524, 0.3713, 0.9749) ^d H3: 0.2401, 0.0805, 0.1112 (0.2425, 0.0806, 0.1148) ^d H4: 0.7880, 0.2640, 0.8723 (0.7994, 0.2649, 0.8724) ^d
β -LiAlH ₄ (I4 ₁ /a)	Li: 0, 1/4, 5/8 Al: 0, 1/4, 1/8 H: 0.2509, 0.5883, 0.5437 (0.2492, 0.4191, 0.5429) ^e	Li: 0, 1/4, 5/8 Al: 0, 1/4, 1/8 H: 0.2529, 0.5774, 0.5453 (0.2492, 0.4191, 0.5429) ^e
γ -LiAlH ₄ (Pnma)	Li: 0.2441, 1/4, 0.2469 (0.2428, 1/4, 0.2467) ^f Al: 0.5097, 1/4, 0.8186 (0.5120, 1/4, 0.8221) ^f H1: 0.3023, 1/4, 0.9607 (0.3067, 1/4, 0.9617) ^f H2: 0.7161, 1/4, 0.9625 (0.7162, 1/4, 0.9631) ^f H3: 0.4914, 0.0193, 0.2994 (0.4889, 0.9833, 0.2943) ^f	Li: 0.2454, 1/4, 0.2479 (0.2428, 1/4, 0.2467) ^f Al: 0.5067, 1/4, 0.8138 (0.5120, 1/4, 0.8221) ^f H1: 0.2970, 1/4, 0.9562 (0.3067, 1/4, 0.9617) ^f H2: 0.7144, 1/4, 0.9580 (0.7162, 1/4, 0.9631) ^f H3: 0.4941, 0.0234, 0.3002 (0.4889, 0.9833, 0.2943) ^f
α -NaAlH ₄ (I4 ₁ /a)	Na: 0, 1/4, 1/8; Al: 0, 1/4, 5/8; H: 0.2382, 0.3888, 0.5446 (0.2372, 0.3869, 0.5456) ^g	Na: 0, 1/4, 1/8; Al: 0, 1/4, 5/8; H: 0.2391, 0.3899, 0.5440 (0.2372, 0.3869, 0.5456) ^g

β -NaAlH ₄ (Cmc2 ₁)	Na: 0, 0.1708, 0.2373 (0, 0.1708, 0.2373) ^h Al: 0, 0.4146, 0.2057 (0, 0.4147, 0.2056) ^h H1: 0, 0.3484, 0.4807 (0, 0.3485, 0.4807) ^h H2: 0, 0.3146, 0.0116 (0, 0.3147, 0.0117) ^h H3: 0, 0.0763, 0.6842 (0, 0.0763, 0.6842) ^h H4: 0, 0.5231, 0.3815 (0, 0.5232, 0.3816) ^h	Na: 0, 0.1709, 0.2374 (0, 0.1708, 0.2373) ^h Al: 0, 0.4150, 0.2050 (0, 0.4147, 0.2056) ^h H1: 0, 0.3483, 0.4818 (0, 0.3485, 0.4807) ^h H2: 0, 0.3144, 0.0111 (0, 0.3147, 0.0117) ^h H3: 0, 0.0763, 0.6841 (0, 0.0763, 0.6842) ^h H4: 0, 0.5232, 0.3815 (0, 0.5232, 0.3816) ^h
γ -NaAlH ₄ (Cmcm)	Na: 0.50, 0.3756, 0.25 (0.50, 0.3590, 0.25) ⁱ Al: 0.50, 0.1471, 0.75 (0.50, 0.1510, 0.75) ⁱ H1: 0.50, 0.2990, 0.5654 (0.50, 0.3320, 0.5670) ⁱ H2: 0.8130, 0.4999, 0.75 (0.8150, 0.5020, 0.75) ⁱ	Na: 0.50, 0.3553, 0.25 (0.50, 0.3590, 0.25) ⁱ Al: 0.50, 0.1542, 0.75 (0.50, 0.1510, 0.75) ⁱ H1: 0.50, 0.3058, 0.5644 (0.50, 0.3320, 0.5670) ⁱ H2: 0.8126, 0.5044, 0.75 (0.8150, 0.5020, 0.75) ⁱ

^a ; ^c ; ^d ; ^g Les valeurs expérimentales des références [35, 25, 152, 153] respectivement, ^b ; ^h ; ⁱ *DFT* [14, 16, 154] respectivement, ^e ; ^f *DFT* valeur calculée au point de transition et valeur calculée à l'équilibre [9] respectivement.

IV.3.1.1. $NaBH_4$

Nous avons étudié le composé $NaBH_4$ dans la phase tétragonale avec deux groupes spatiaux ($P\bar{4}2_1c$) et la symétrie supérieure ($P4_2/nmc$). On voit clairement que la structure à basse température de $NaBH_4$ est la phase β qui a ($P\bar{4}2_1c$) de symétrie (voir **Figure (IV.2) (a)** et **(b)**). Ceci est en bon accord avec les calculs théoriques réalisés par Vajeeston et al. [14] et Caputo et al. [155] qui prédisent qu'à des températures plus basses $NaBH_4$ cristallise dans la phase tétragonale ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux [17]. Récemment, Kim et al. [156] ont trouvé que la phase tétragonale ($P\bar{4}2_1c$) est la phase la plus stable à la température et à la pression zéro en faisant les simulations Car-Parrinello de dynamique moléculaire. Il se transforme en une phase γ - $NaBH_4$ ($P4_2/nmc$) phase à haute pression à 2.43 GPa. Cette transition de phase n'a pas été détectée en utilisant l'approximation *LDA* (voir **Figure (IV.2) (b)** et **(d)**).

Pour être plus sûr nous avons également calculé l'enthalpie de chaque phase pour les composés MBH_4 et $MAIH_4$ ($M=Na, Li$). Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (**Figure (IV.2) (c)** et **(d)**), (**Figure (IV.4) (c)** et **(d)**), (**Figure (IV.6) (c)** et **(d)**), (**Figure (IV.8) (c)** et **(d)**). On peut voir que la transition de phase n'est pas observée avec l'approximation *LDA*.

Dans la présente étude, nous constatons que la différence d'énergie entre les deux phases (β et γ) de $NaBH_4$ est seulement d'environ 12.14 (3.01) meV /unités de formule en utilisant *GGA* et *LDA* respectivement. Cependant, la phase α à une haute énergie, elle est donc considérée comme étant la phase instable. Elle a été caractérisée comme phase cubique à haute température (200 K) par synchrotron de diffraction sur un monocristal $NaBH_4$ [36]. La transition de la phase cubique à la phase tétragonale à 0 GPa est survenue à 133 K, ce qui convient assez bien avec la valeur $T_c = 190$ K trouvé expérimentalement [40]. On a constaté que lors du refroidissement en dessous d'environ 190 K, soit sous pression à environ 6 GPa à température ambiante, une structure tétragonale ordonnée apparaît [37, 38]. Le passage de la phase tétragonale à la phase cubique est accompagné par une petite augmentation de volume d'environ 4.12% (3.57%) calculé à l'aide *GGA* (*LDA*), respectivement.

Dans la structure cristalline cubique α - $NaBH_4$ ($F\bar{4}3m$), chaque groupe de $[BH_4]^-$ est entouré par six atomes de Na^+ et chaque atome de Na^+ est entouré par six $[BH_4]^-$, les deux dans la configuration octaédrique. Ceci est en bon accord avec les résultats présentés dans [43]. Le

groupe $[BH_4]^-$ dans la phase tétragonale (β , γ) sont classés dans deux orientations différentes (voir la **Figure (IV.1) (b)** et **(c)**). Alors que dans la phase cubique (α) – le modèle non-centrosymétrique – permet à l'anion $[BH_4]^-$ qu'il soit totalement ordonné. En trois phases, les atomes Na et les complexes $[BH_4]^-$ sont octaédriquement coordonnés. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont présentés dans le **Tableau (IV.4)**.

Dans la phase tétragonale β ($P\bar{4}2_1c$), les longueurs de liaison sont à 1.224, 2.931-3.073, 4.267, 4.247 à 4.346, 2.445 Å de $B-H$, $B-Na$, $B-B$, $Na-Na$ et $Na-H$, respectivement. L'angle $H-B-H$ se trouve être varié entre 109.17°-110.07°. Avec une pression croissante à partir de 0-2.43 GPa, les liaisons $B-H$, $B-Na$ et $Na-H$ présentent une petite compression dans la gamme de 0.011% et 0.58% et tout le reste des liaisons présente une dilatation qui reste très faible. Les angles de liaison $H-B-H$ demeurent inchangés dans cette gamme de pression et sont à 109.24°-109.94°.

Notre étude de la structure cubique révèle que les groupes $[BH_4]^-$ possédant une géométrie tétraédrique presque idéale. Les angles $H-B-H$ calculés, 109.47°, sont très proches de l'angle tétraédrique idéal de 109.5° et les longueurs de liaison $B-H$ montrent un faible écart d'environ 1.22 Å. Les distances calculées $Na-B$ sont 3.0724 Å en bon accord avec celles rapportées dans [157] 3.065 Å à 200 K. Dans la phase tétragonale à 180 K sont environ 2.976 à 3.091 Å. Pour $B-B$ et $Na-H$, les longueurs de liaison sont jugées 4.3451 Å et 2.568 Å respectivement. On a constaté que les interactions $H-B$ sont de force à peu près égale, tandis que les autres interactions sont légèrement différentes dans les trois phases.

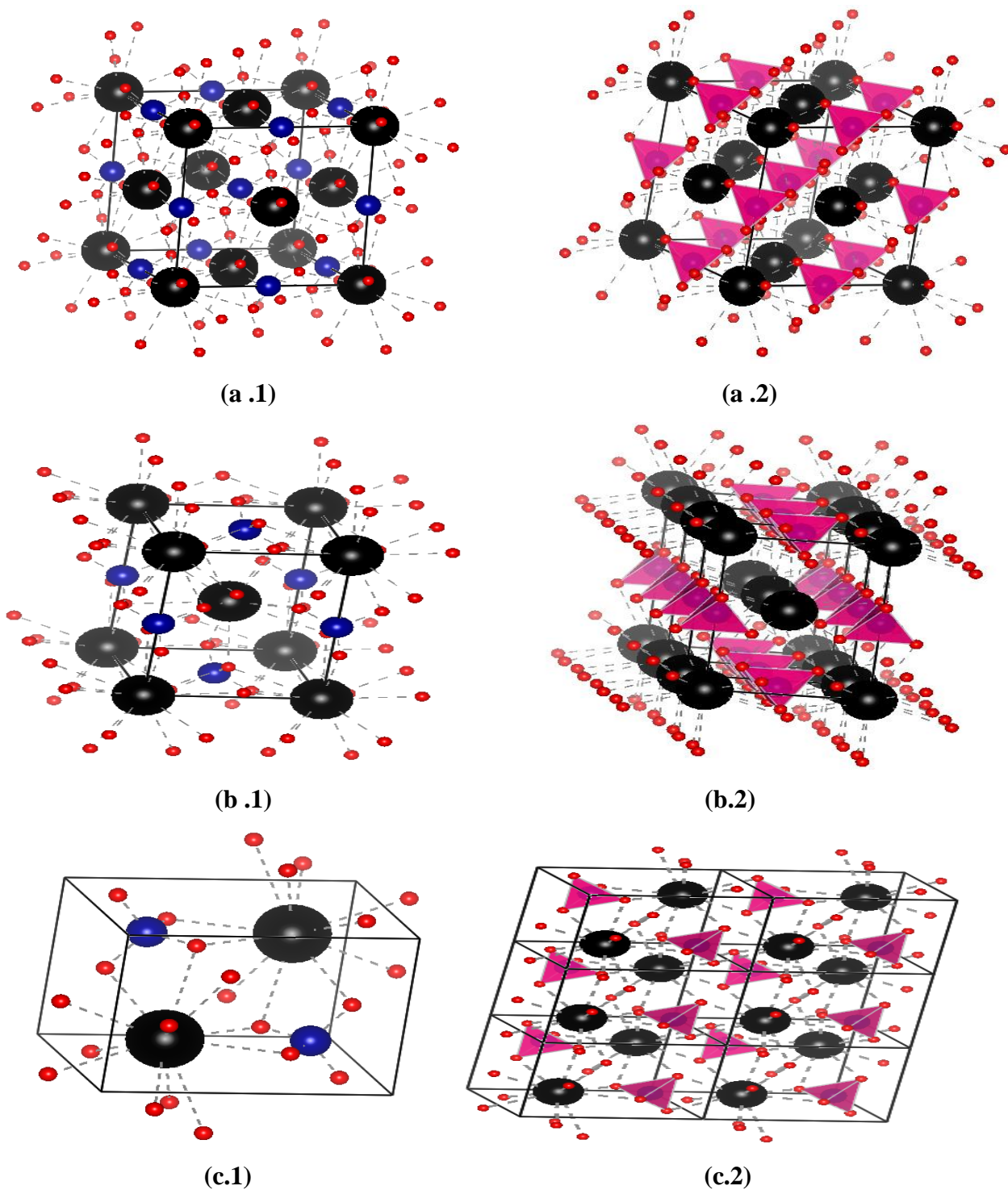
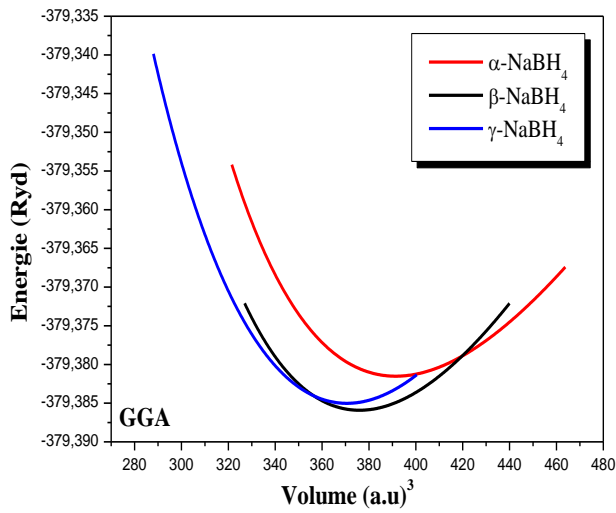
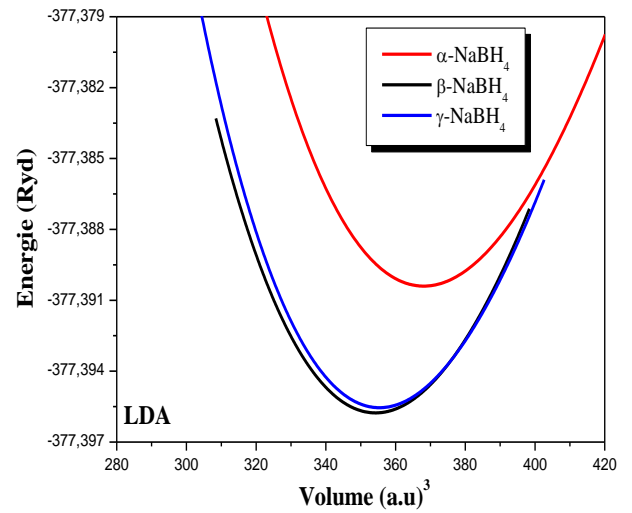


Figure (IV.1) : Structure cristalline de NaBH_4 : (a) α -phase CFC ($F\bar{4}3m$), (b) β -phase tétragonale ($P\bar{4}2_1c$), (c) γ -phase tétragonale ($P4_2/nmc$). (a.2), (b.2) et (c.2) la configuration tétraédrique des groupes $[\text{BH}_4]^-$ dans les phases α , β et γ de NaBH_4 respectivement.

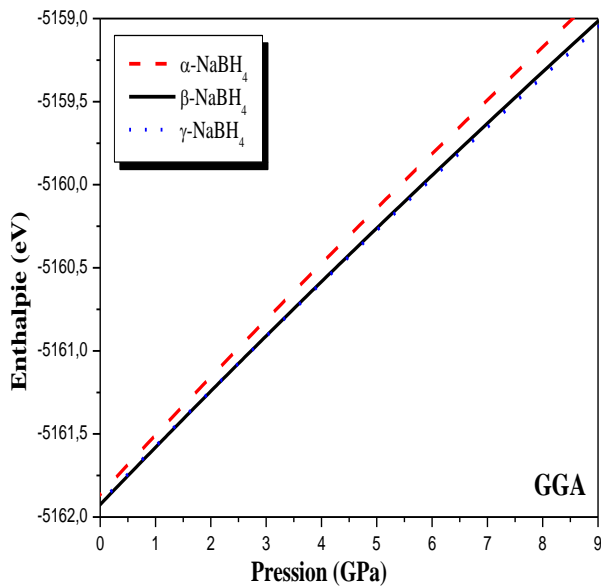
Noir : Na ; Bleu : B ; Rouge : H.



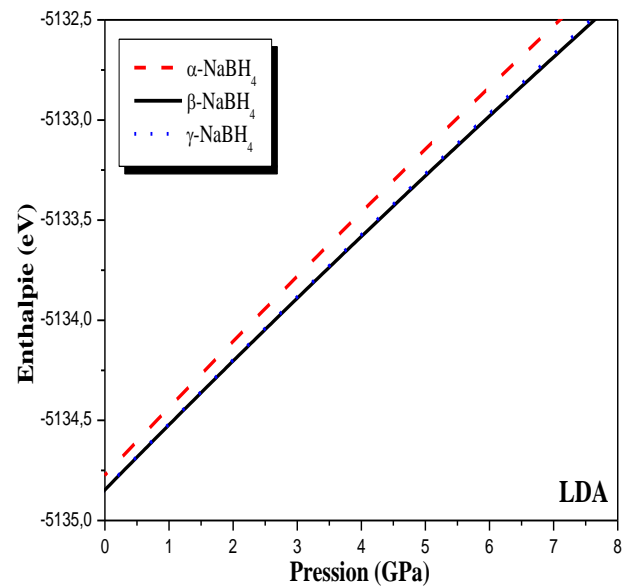
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure (IV.2) : Variation des énergies totales (a), (b) et des enthalpies totales (c), (d) du composé NaBH_4 en fonction du volume et de la pression de la cellule unitaire, respectivement en utilisant *GGA* et *LDA*.

IV.3.1.2. $LiBH_4$

Talyzin et al. ont observé une transition de phase à partir de $\alpha-LiBH_4$ à la phase à haute pression $\beta-LiBH_4$ en utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie *Raman* entre 0.8 et 1.1 GPa [8]. Sur la base des études de premiers principes, il est indiqué que, à basse température la phase la plus stable est l'orthorhombique tandis que la structure hexagonale expérimentale proposée est la phase la plus stable à haute température. En outre, une nouvelle phase à haute température est découverte qui est le monoclinique ($C2/c$) [15].

$LiBH_4$ comporte quatre phases différentes ; deux à haute pression et deux à la pression ambiante. La phase à basse température présente une symétrie $Pnma$ [14, 25 et 26]. Elle se transforme en une phase hexagonale à haute température (groupe spatial de symétrie $P6_3mc$) autour de 380 K [30, 158]. Dans une gamme de pression de 1.2-10 GPa et à la température ambiante, $LiBH_4$ cristallise dans une nouvelle phase avec la structure $Ama2$ [31]. Elle peut être considéré comme une antistructure déformée orthorhombique de PtS . Au-dessus de 10 GPa une autre phase de $LiBH_4$ se forme [31]. Il est isostructural à la phase cubique $NaBH_4$ (structure $Fm\bar{3}m$). Il est proposé de manière expérimentale que la phase orthorhombique $Pnma$ est énergétiquement plus favorable que la phase à basse température, tandis que la phase hexagonale $P6_3mc$ est la phase la plus favorable à haute température. En outre, une nouvelle phase monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ est découverte qui est compétitive dans la stabilité avec la phase $P6_3mc$ à haute température [11]. Cette dernière phase est prévue pour être vibrationnellement instable par des simulations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) [27] ayant un groupe spatial $P2_1/c$ se trouve être la phase de l'état fondamental à haute température [28].

Dans les conditions ambiantes $LiBH_4$ cristallise avec une structure orthorhombique, dans lequel chaque valeur de l'anion $[BH_4]^-$ est entouré de quatre cations lithium Li^+ et chaque Li^+ par quatre $[BH_4]^-$, à la fois dans des configurations tétraédriques (**Figure (IV.3) (a)**). Cette disposition correspond à une sous-structure orthorhombique dans lequel les anions $[BH_4]^-$ tétraédriques pointent selon deux directions orthogonales de façon ordonnée. A titre de comparaison, tous les autres membres de la série de borohydrure de métal alcalin $A^+(BH_4)^-$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) se cristallisent dans un cubique de type sous-structure métallique de chlorure de sodium à température ambiante où les anions $[BH_4]^-$ sont octaédriques entourés par les cations

A^+ et désordonnés par rapport à l'orientation comme indiqué par diffraction des rayons X [159,160]. En dessous de la température ambiante, ces composés subissent une transition de phase [161].

Les paramètres de position calculés pour α - $LiBH_4$ donnent un tétraédrique presque idéal $[BH_4]^-$ (avec des angles de liaison $H-B-H$ compris entre 105.3983° et 111.0076°) (**Tableau (IV.4)**). Alors que les résultats expérimentaux [25] suggèrent que le complexe est très déformé (angles de liaison : 85° - 120° [25]). Les distances $B-H$ théoriquement obtenues dans α - $LiBH_4$ se sont révélées pratiquement égales (environ 1.22 \AA), alors que les études expérimentales ont donné des résultats différents (1.28 - 1.44 \AA [5], 1.01 - 1.28 \AA [25]). En supposant que l'écart mutuel ainsi exposé est réel, il semble probable que les dispositions structurales de $LiBH_4$ dans son ensemble ou en partie sont sensibles à la température. Les résultats théoriques sont valables pour 0 K et en absence de pression externe ou d'autres perturbations. Les atomes de lithium sont coordonnés par neuf atomes d'hydrogène ($Li-H = 1.93$ - 2.37 \AA) (**Figure (IV.3) (a)**) dont six sont collés dans trois paires des anions $[BH_4]^-$ environnants et trois à la quatrième $[BH_4]^-$ anion. Ce contraste avec les configurations tridentées suggéré précédemment à partir des spectres de micro-ondes [162]. Quelques distances $H-H$ dans les anions $[BH_4]^-$ sont relativement courtes ($H1-H3 = 1.8715 \text{ \AA}$, $H1-H2 = 1.9513 \text{ \AA}$), mais toujours compatibles avec les interactions répulsives.

Par rapport à la structure de la température ambiante les tétraèdres $[BH_4]^-$ dans la structure à haute température sont plus symétriques (symétrie ponctuelle $3m$) avec des longueurs de liaison relativement à ($B-H = 1.2241$ - 1.2201 \AA , voir le **Tableau (IV.4)**) et les angles de liaison ($H-B-H = 109.20$ - 109.73°). En outre, ils sont orientés de façon différente par rapport à la modification de la température ambiante et pointent toutes dans la même direction, c (voir **Figure (IV.3) (b)**). En conséquence, l'un des quatre plus proches tétraèdres $[BH_4]^-$ est déplacé loin de lithium ($Li-B = 3.9269 \text{ \AA}$) et les trois autres sont décalés vers le lithium ($Li-B = 2.5060 \text{ \AA}$) par rapport à la structure de la température ambiante ($Li-B = 2.3826$ - 2.5276 \AA). Ainsi, le lithium n'est plus coordonné par 9, mais par jusqu'à 13 atomes d'hydrogène dont douze sont collés dans trois groupes des quatre anions les plus lointains $[BH_4]^-$ ($Li-H = 2.1394$ - 2.9703 \AA) et l'autre à un cinquième, plus proche anion $[BH_4]^-$ ($Li-H = 1.8429 \text{ \AA}$). La distance la plus proche entre les atomes d'hydrogène ($H1-H3 = 1.9957 \text{ \AA}$) est compatible avec les interactions répulsives. Les

symétries du groupe spatial ($Pnma$ vs $P6_3mc$) suggèrent une transition de premier ordre au cours de laquelle les anions tétraédriques sont réorientés.

Les groupes $[BH_4]^-$ dans la phase tétragonale γ sont classés dans deux orientations différentes (voir la **Figure (IV.3) (c)**). Les atomes Li et les complexes $[BH_4]^-$ sont octaédriquement coordonnés. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont présentés dans le **Tableau (IV.4)**. Dans la phase tétragonale γ ($P4_2/nmc$), les longueurs de liaison sont jugées d'être 1.2032, 2.9200-2.7431, 4.0064, 4.0064-4.1296, 2.2879-2.4246 Å de $B-H$, $B-Li$, $B-B$, $Li-Li$ et $Li-H$, respectivement. L'angle $H-B-H$ varie de 108.6975° - 111.03° .

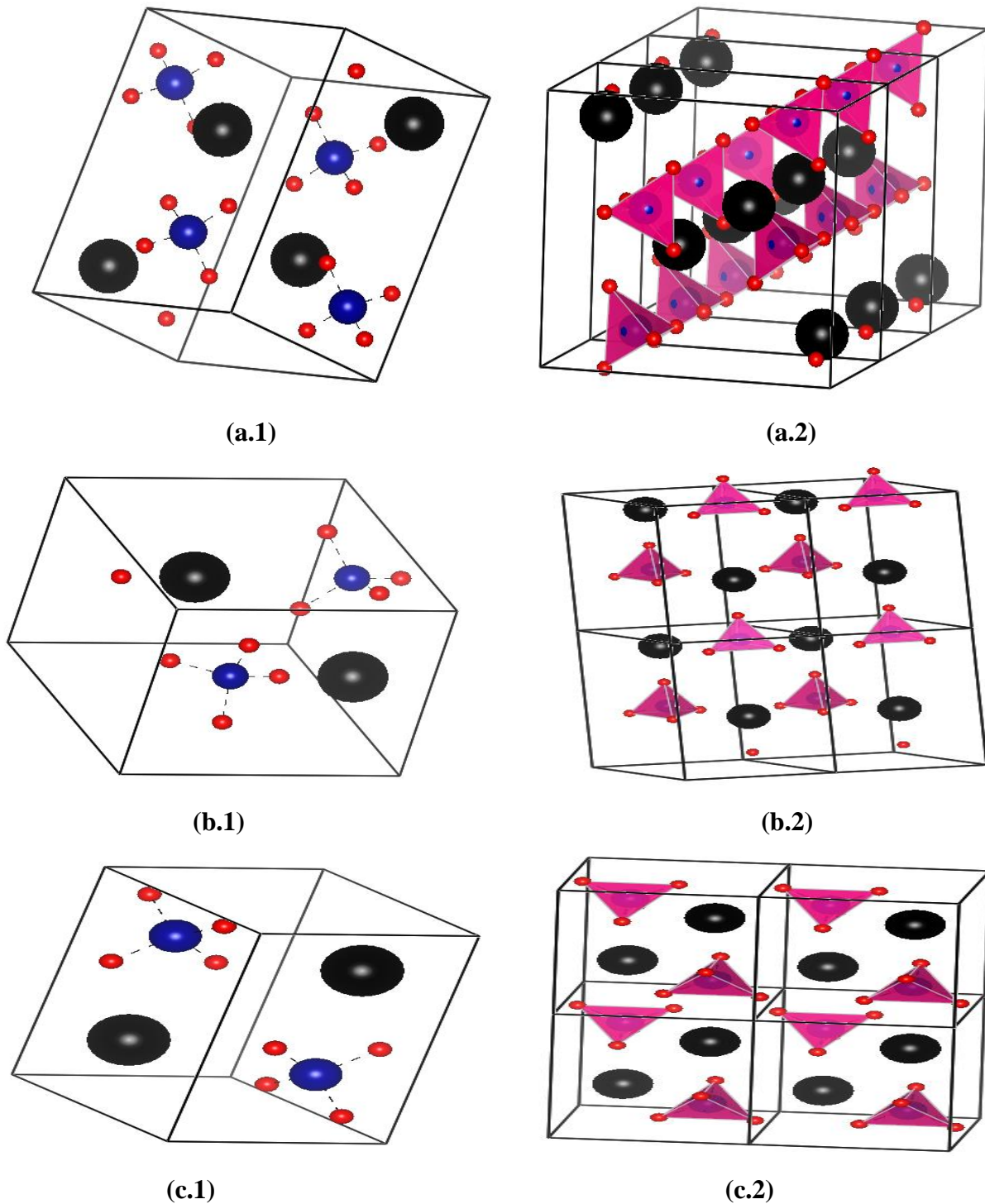
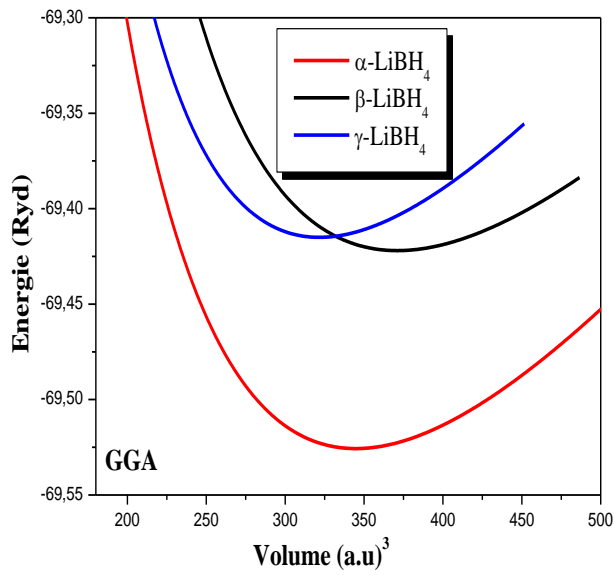
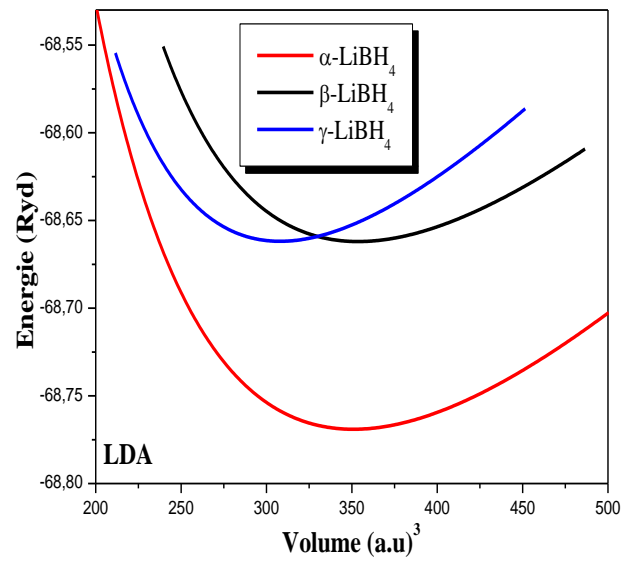


Figure (IV. 3) : Structure cristalline de LiBH_4 : (a) α -phase orthorhombique ($Pnma$), (b) β -phase hexagonale ($P6_3mc$), (c) γ -phase tétragonale ($P4_2/nmc$). (a .2) , (b .2) et (c .2) la configuration tétraédrique des groupes $[\text{BH}_4]^-$ dans les phases α , β et γ de LiBH_4 respectivement.

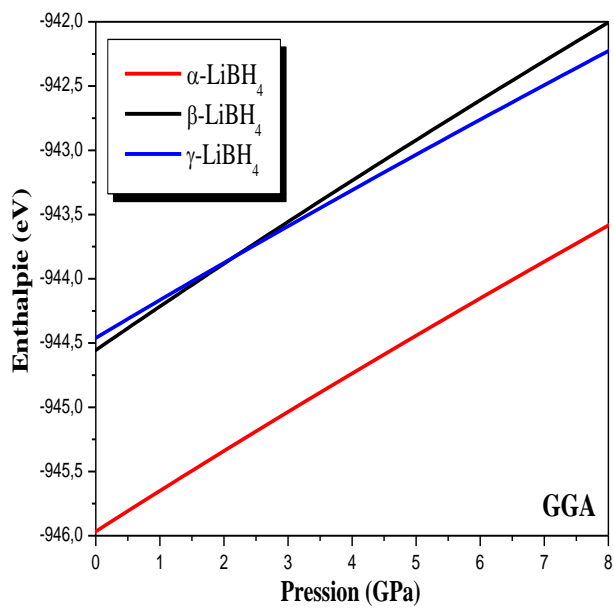
Noir : Li ; Bleu : B ; Rouge : H .



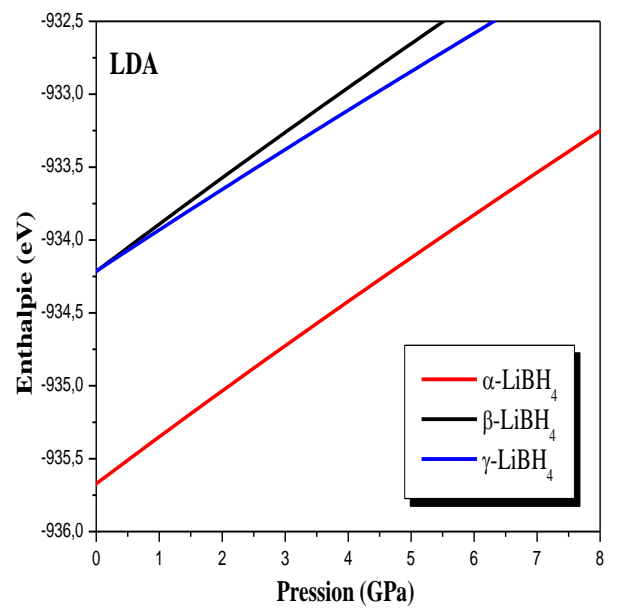
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure (IV.4) : Variation des énergies totales (a), (b) et des enthalpies totales (c), (d) du composé LiBH_4 en fonction du volume et de la pression de la cellule unitaire, respectivement en utilisant *GGA* et *LDA*.

Tableau (IV.3) : Valeurs calculées des constantes de réseau (a , b et c) en Å, module de compressibilité (B_0) en GPa et la dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant la LDA et GGA de MBH_4 ($M=Li, Na$) dans les phases α , β et γ .

Les Composés	Paramètres du réseau		B_0			B'			Erreur relative	
	GGA	LDA	GGA	LDA	Exp-DFT	GGA	LDA	Exp-DFT	GGA	LDA
α - $NaBH_4$ ($F\bar{4}3m$)	$a = 6.1449$ (6.148) ^a	$a = 6.02$ (6.148) ^a	42.76	50.87	7.6[14] 19.9, 18.76 [156, 37]	4.91	3.10	5.5[14] 3.5, 3.48 [156, 37]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = -0.05$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = -2.12$
β - $NaBH_4$ ($P4_21c$)	$a = 4.3553$ (4.3464) ^b $c = 5.8740$ (5.8620) ^b $c/a=1.35$	$a = 4.2743$ (4.3464) ^b $c = 5.7648$ (5.8620) ^b $c/a=1.35$	49.06	53.60	7.8[14]	4.41	3.1	5.4[14]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{DFT} = 0.20$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{DFT} = -1.68$
γ - $NaBH_4$ ($P4_2/nmc$)	$a = 4.3277$ (4.3320) ^a $c = 5.8675$ (5.8690) ^a $c/a=1.355$	$a = 4.2634$ (4.3320) ^a $c = 5.7761$ (5.8690) ^a $c/a=1.354$	50.18	52.80	20.1[14]	3.22	2.41	4.5[14]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = -0.09$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = -1.60$
α - $LiBH_4$ ($Pnma$)	$a = 7.040$ (7.1786) ^c $b = 4.2105$ (4.4369) ^c $c = 6.7424$ (6.8032) ^c $b/a=0.5980$ $c/a=0.9577$	$a = 7.0812$ (7.1786) ^c $b = 4.4829$ (4.4369) ^c $c = 6.6400$ (6.8032) ^c $b/a=0.6330$ $c/a=0.9376$	49.93	49.07	15.3[14]	3.04	3.08	3.9[14]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = -1.96$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = -1.37$
β - $LiBH_4$ ($P6_3mc$)	$a = 4.2796$ (4.2763) ^c $c = 7.0394$ (6.9484) ^c $c/a=1.6448$	$a = 4.2120$ (4.2763) ^c $c = 6.9282$ (6.9484) ^c $c/a=1.6448$	47.85	50.74	20.8[14]	3.02	3.14	4.4[14]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = +0.07$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = -1.52$
γ - $LiBH_4$ ($P4_2/nmc$)	$a = 4.1296$ (4.1674) ^a $c = 5.4862$ (5.6406) ^a $c/a=1.3285$	$a = 4.0702$ (4.1674) ^a $c = 5.4277$ (5.6406) ^a $c/a=1.3335$	53.98	57.65	8.6[14]	3.43	3.53	5.8[14]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = -0.91$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{Exp} = -2.38$

^a ; ^c Les valeurs expérimentales des références [35, 25] respectivement, ^b DFT [14].

Tableau (IV.4) : Distances interatomiques sélectionnées (Å) et les angles (deg) dans MBH_4
($M=Li, Na$)

Les composés	Phases	Atomes	GGA	LDA	Expérimental 8°K
$NaBH_4$	$\alpha-NaBH_4$	$B-H$ ($\times 4$)	1.2248	1.20849	1.19 at 200°K [36]
		$Na-H$ ($\times 8$)	2.5680	2.51401	
		$B-Na$ ($\times 6$)	3.07245	3.01000	
		$H-B-H$ ($\times 4$)	109.471	109.4712	
		$B-B$ ($\times 12$)	4.345	4.25678	
		$Na-Na$ ($\times 12$)	4.345	4.25678	
	$\beta-NaBH_4$	$B-H$ ($\times 4$)	1.227	1.21127	1.22 at 10°K [35]
		$Na-H$ ($\times 4$)	2.448	2.40349	2.44 at 10°K [35]
		$Na-H$ ($\times 4$)	2.531	2.48401	2.59 at 10°K [35]
		$B-Na$ ($\times 4$)	3.079	3.02243	3.09 at 180°K [36]
		$B-Na$ ($\times 2$)	2.9370	2.88242	2.976 at 180°K [36]
		$H-B-H$ ($\times 2$)	109.172	109.1439	
		$H-B-H$ ($\times 2$)	110.072	110.1279	
		$B-B$ ($\times 8$)	4.2556	4.27436	
		$Na-Na$ (8)	4.256	4.17654	
		$\gamma-NaBH_4$	$B-H$ ($\times 4$)	1.231	1.21184
	$Na-H$ ($\times 4$)		2.445	2.40753	
	$Na-H$ ($\times 4$)		2.553	2.51474	
	$B-Na$ ($\times 4$)		3.060	3.01471	
	$B-Na$ ($\times 2$)		2.934	2.88806	
	$H-B-H$ ($\times 2$)		109.238	109.1911	
	$H-B-H$ ($\times 2$)		109.939	110.0329	
	$B-B$ ($\times 8$)		4.239	4.17485	
	$Na-Na$ ($\times 4$)		4.239	4.174	
	$Na-Na$ ($\times 4$)		4.328	4.173	
	$\alpha-LiBH_4$	$Na-Na$ ($\times 4$)	4.79846	4.67639	
		$B-H$ ($\times 2$)	1.17637	1.23256	1.04[25]
		$B-H$ ($\times 1$)	1.21366	1.20547	1.22[14] 1.25[25]
$B-H$ ($\times 1$)		1.21570	1.20718	1.28[25]	
$Li-H$ ($\times 2$)		1.93937	1.94261	1.98[25]	
$Li-H$ ($\times 1$)		2.01103	1.99081	2.09[25]	
$Li-H$ ($\times 1$)		2.02434	2.06481	2.15[25]	
$Li-H$ ($\times 1$)		2.15740	2.06484	2.18[25]	
$Li-H$ ($\times 2$)		2.16955	2.31606	2.289[25]	
$Li-H$ ($\times 2$)		2.37801	2.33929	2.38[25]	
$Li-B$ ($\times 1$)		2.38263	2.35638	2.475[25]	
$Li-B$ ($\times 2$)		2.44189	2.43671	2.521[25]	
$Li-B$ ($\times 1$)		2.52764	2.57254	2.542[25]	
$HI-B-H2$		105.4	108.5023		

<i>LiBH₄</i>		<i>H1-B-H3</i>	109.3135	108.6444	108 [14]
		<i>H2-B-H3</i>	110.6541	109.8499	
		<i>H2-B-H4</i>	111.0076	110.6405	112 [14]
		<i>Li-Li</i>	3.40677	3.46759	
		<i>B-B</i>	3.61905	3.61758	
	<i>β-LiBH₄</i>	<i>B-H (×3)</i>	1.22419	1.20978	
		<i>B-H (×1)</i>	1.22012	1.19934	
		<i>Li-H (×1)</i>	1.84299	1.81260	2.30[25]
		<i>Li-H (×6)</i>	2.13944	2.10503	2.57[25]
		<i>Li-H (×6)</i>	2.97030	2.91192	2.629[25]
		<i>Li-B (×2)</i>	2.50600	2.46295	2.496[25]
		<i>Li-B (×1)</i>	3.06310	3.01194	3.106[25]
		<i>Li-B (×1)</i>	3.92690	3.82467	3.106[25]
		<i>H-B-H (×2)</i>	109.2039	109.4145	106[25]
		<i>H-B-H (×2)</i>	109.7372	109.5279	112[25]
		<i>Li-Li</i>	4.27557	4.19354	
		<i>B-B</i>	4.27557	4.19354	
	<i>γ-LiBH₄</i>	<i>B-H (×4)</i>	1.20322	1.19156	
		<i>Li-H (×4)</i>	2.28799	2.26159	
		<i>Li-H (×4)</i>	2.42465	2.38956	
		<i>Li-B (×4)</i>	2.92008	2.87813	
		<i>Li-B (×2)</i>	2.74311	2.71388	
		<i>H-B-H (×2)</i>	108.6975	108.7855	
		<i>H-B-H (×2)</i>	111.0300	110.8515	
		<i>Li-Li (×4)</i>	4.00644	3.95585	
		<i>Li-Li (×4)</i>	4.12962	4.07029	
		<i>B-B (×8)</i>	4.00644	4.07029	

Tableau (IV.5) : Valeurs calculées de la pression de transition P_t des composés MBH_4 ($M=Li, Na$) en utilisant l'approximation *GGA*.

La pression de transition (P_t) GPa	<i>GGA</i>
$\beta\text{-LiBH}_4 \rightarrow \gamma\text{-LiBH}_4$	La première méthode 2.90
	La deuxième méthode 2.15
$\beta\text{-NaBH}_4 \rightarrow \gamma\text{-NaBH}_4$	La première méthode 2.59
	La deuxième méthode 2.43

Aucune transition de phase à haute pression dans les composés $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ de α à β puis à la phase γ à 0 K, est détectée dans nos calculs en utilisant les deux approximations *GGA* et *LDA*.

IV.3.1.3. $NaAlH_4$

La stabilité des composés XYH_4 et X_3YH_6 ($X = Na, Li, K, Y = Al, Ga, B$) dans les types de structure Na_3AlH_6 et $NaAlH_4$ ont été étudiés. Le remplacement d'atome d' Al par Ga où un atome de B diminue de manière significative la stabilité du matériau intermédiaire Na_3AlH_6 [163]. Les énergies totales de $NaAlH_4$ ont été calculées par les ondes planes augmentées projectées. À une pression supérieure à environ 6.43 GPa, la phase α - $NaAlH_4$ se transforme en une structure de type $SrMgH_4$ orthorhombique (groupe d'espace ($Cmc2_1$) β - $NaAlH_4$) avec une réduction de volume de 4% [5]. L'enquête de première-principe de la structure électronique, les bandes d'énergie et les propriétés optiques des groupes des hydrures de métaux, les hydrures simples MgH_2 , NaH , LiH et AlH_3 , et les hydrures complexes Na_3AlH_6 , Li_3AlH_6 , $NaAlH_4$, $LiAlH_4$ et $Mg(AlH_4)_2$ ont été rapportées [164]. Na_3AlH_6 , AlH_3 et LiH ont une largeur de bande interdite directe, alors que dans tous les autres composés la largeur de bande est indirecte. Les propriétés thermodynamiques, la température et la pression de déshydratation des hydrures complexes $Na_{1-x}Z_xAl_{1-y}D_yH_4$ ($Z = Li, K, D = B, Ga$) ont été discutés et rapportés [165]. Les hydrures complexes $Na_{1-x}Li_xAl_{1-y}B_yH_4$ devraient fournir une énorme quantité d'hydrogène dans une petite gamme de pression et de température.

En accord avec les résultats expérimentaux [45, 158], la réelle structure tétragonale prend l'énergie la plus basse parmi les trois phases considérées (α, β, γ) de $NaAlH_4$. Par conséquent, dans les conditions ambiantes $NaAlH_4$ cristallise dans la structure tétragonale représenté sur la **Figure (IV.5) (a)** ayant un groupe spatial $I4_1/a$ [45], (ci-après désignée comme la phase α) avec des constantes de réseau $a = 4.989 \text{ \AA}$; $c = 11.1690 \text{ \AA}$, (près \sim à moins de 2% à basse température $\sim 8 \text{ K}$ des valeurs expérimentales de [158] $a = 4.9801 \text{ \AA}$; $c = 11.1483 \text{ \AA}$). L'anion a une géométrie tétraédrique comprimé avec la liaison $Al-H$ est de 1.64311 \AA . Le cation Na^+ à huit plus proche H voisins qui définissent les sommets d'un triangle déformé dodécaèdre avec deux uniques distances $Na-H$ obligatoires très similaires 2.406 et 2.398 \AA . De même, les coordonnées atomiques calculées pour un α - $NaAlH_4$ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux **Tableau (IV.7)**.

À des pressions plus élevées, α - $NaAlH_4$ se transforme en une structure de type orthorhombique $SrMgH_4$ avec un groupe spatial $Cmc2_1$; ci-après β - $NaAlH_4$. Le nombre de coordination (CN) d' Al change de 4 en α - $NaAlH_4$ à 6 en β - $NaAlH_4$ (6 liaisons $Al-H$ sont de 1.64328 à 1.82517 \AA), ce qui est cohérent avec la tendance générale à l'augmentation attendue du nombre

de coordination (CN) avec une pression croissante (en raison de la perturbation des liaisons covalentes / ioniques).

Nous constatons que la différence d'énergie entre les deux phases (α et β) est seulement d'environ 0.79(0.78) eV /unités de formule en utilisant GGA et LDA respectivement. Le passage de la phase tétragonale à la phase orthorhombique est accompagné par une petite diminution de volume d'environ 8.89% (7.93%) calculé à l'aide du GGA (LDA), respectivement.

Cependant, la phase γ à une haute énergie, elle est donc considérée comme étant la phase instable. Elle a été caractérisée comme phase orthorhombique avec un groupe spatial $Cmcm$; désigné par γ - $NaAlH_4$ où chaque Al à quatre H de coordonné tétraédrique formant un complexe stable de $[AlH_4]^-$ avec des longueurs de liaison $Al-H$ de 1.6296 Å. La distance minimale de $Al-Al$ entre les tétraèdres est de 3.9965-4.7984 Å. En outre, les angles de liaison $H-Al-H$ sont proches de l'idéal et variait de 105.1821° à 110.9526°. En outre, le minimum de séparation $Na-H$ est de 2.2675-2.7792 Å.

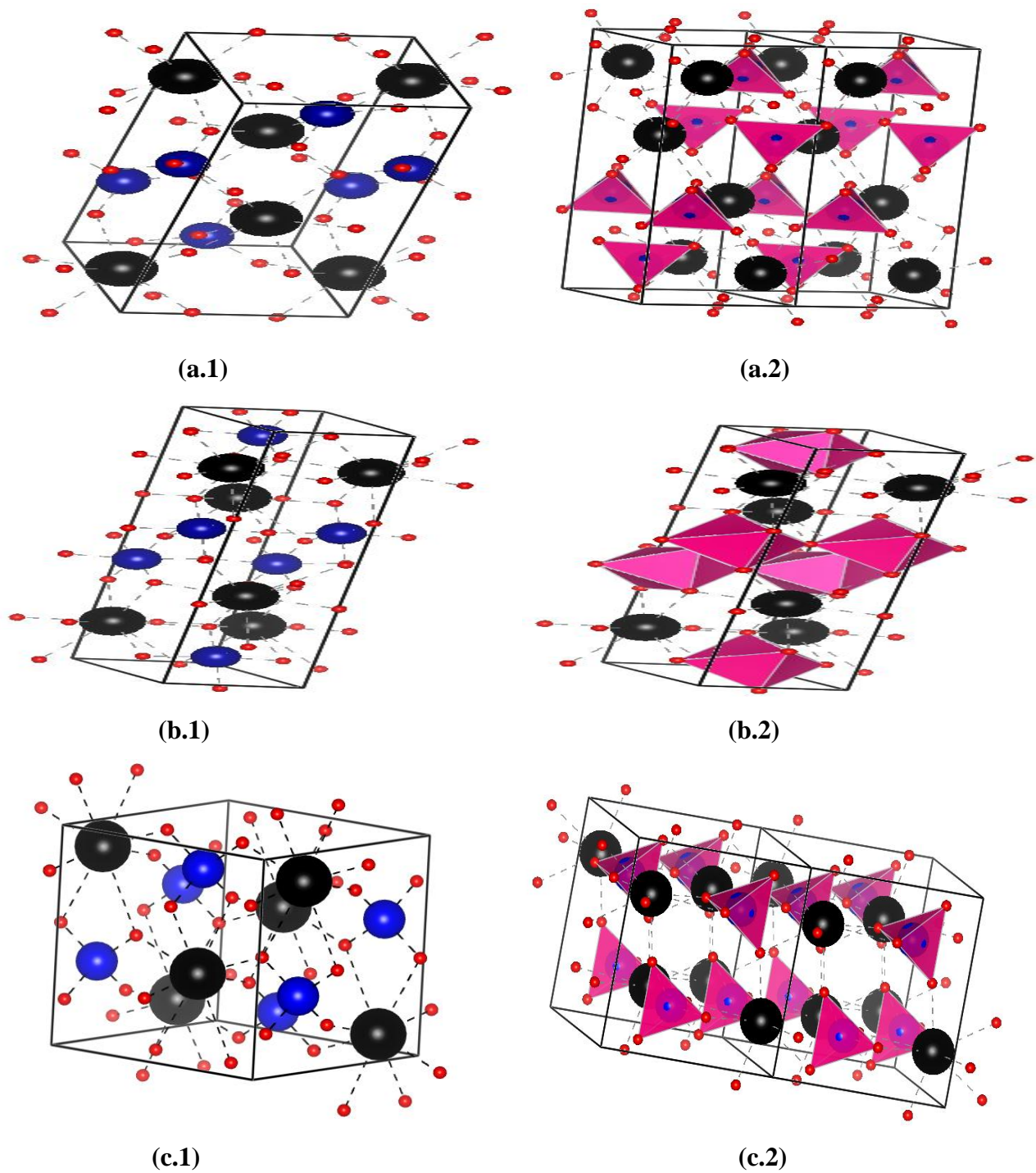


Figure (IV.5) : Structure cristalline de $NaAlH_4$: (a) α -phase tétragonale ($I4_1/a$), (b) β -phase orthorhombique ($Cmc2_1$), (c) γ -phase orthorhombique ($Cmcm$). (a.2), (b.2) et (c.2) les configurations tétraédriques, octaédriques et tétraédriques des groupes $[AlH_4]$ dans les phases α , β et γ de $NaAlH_4$ respectivement.

Noir : Na ; Bleu : Al ; Rouge : H .

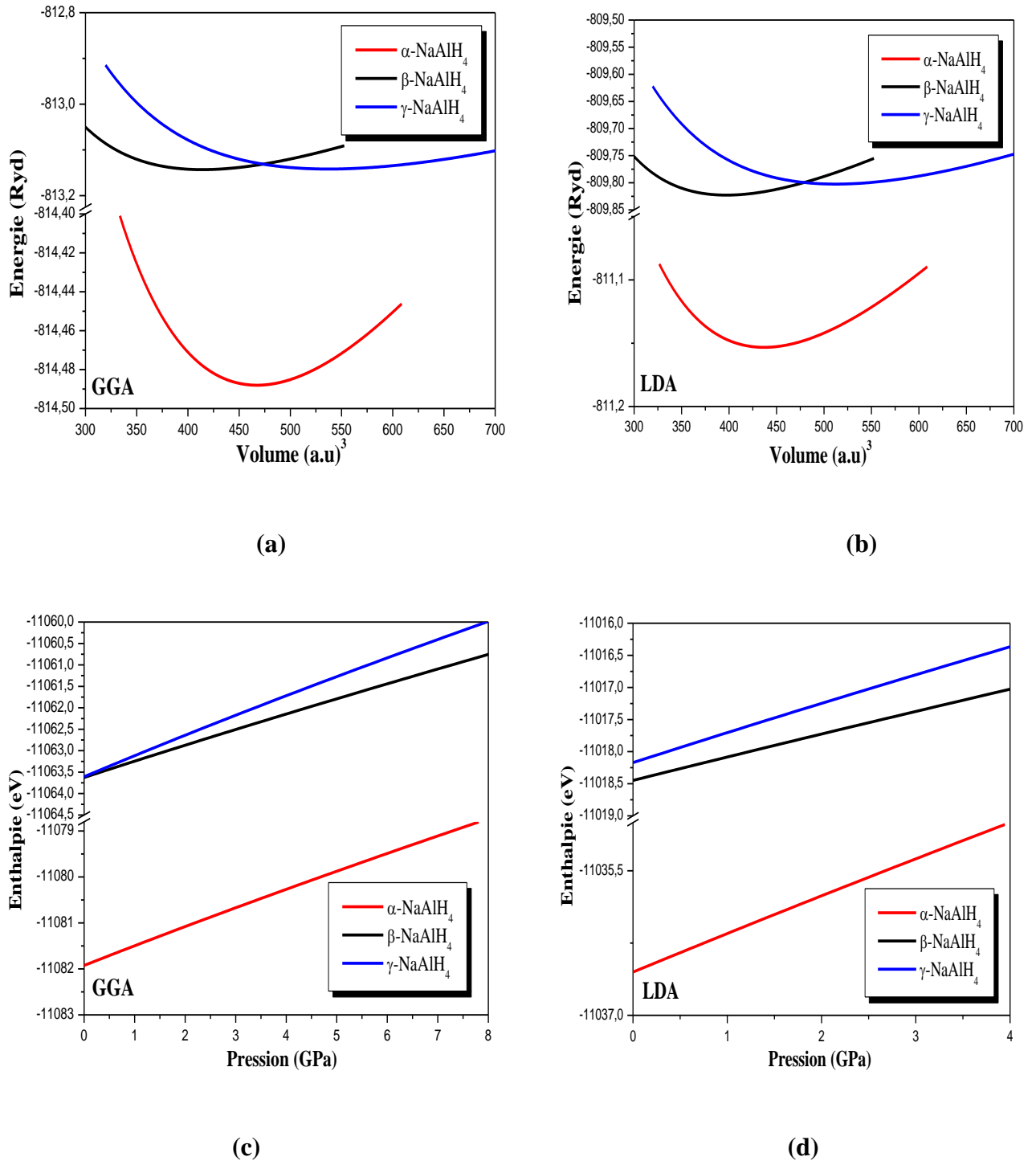


Figure (IV.6) : Variation des énergies totales (a), (b) et des enthalpies totales (c), (d) du composé NaAlH_4 en fonction du volume et de la pression de la cellule unitaire, respectivement en utilisant *GGA* et *LDA*.

IV.3.1.4. $LiAlH_4$

Nos résultats montrent clairement que, à basse température, l'état fondamental de $LiAlH_4$ est une structure tétragonale (groupe d'espace $I4_1/a$ (**Figure (IV.8)**) avec une constante de réseau légèrement différente de celle de $NaBH_4$ et le rapport de la constante de réseau c/a est d'environ 2.25. Notre constatation est en bon accord avec les résultats expérimentaux [166] cependant, il est en désaccord avec les résultats de Vajeeston et al. qui ont indiqué que la phase la plus stable est la phase α qui se transforme à la phase β à 2.6 GPa accompagnée d'une diminution importante du volume de 17%, puis à la phase γ à 33.8 GPa [9]. Il est constaté que la phase la plus stable dans des conditions ambiantes est de type monoclinique α - $LiAlH_4$ [166]. La différence d'énergie calculée des deux phases tétragonale et monoclinique est estimée à environ 0.42(0.66) eV/unités de formule en utilisant *GGA* et *LDA* respectivement. L'écart entre nos résultats et ceux des Vajeeston est dû à la méthode utilisée dans le calcul de l'énergie totale du système. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (*APW+lo*) cependant Vajeeston et al ont utilisé la méthode des ondes augmentées projetées (*PAW*). Les distances $Li-H$ variaient de 2.1440 à 3.5171 Å.

Le monoclinique de la phase α - $LiAlH_4$ avec un groupe d'espace $P2_1/c$ et quatre unités de formule par cellule unitaire (voir la **Figure (IV.7) (a)**) est un état de haute énergie tel que présenté dans **Figure (IV.8)**. Il est rapporté que, en chauffant de 360 K à 370 K à la pression ambiante produit à une transformation de la phase β à la phase α accompagnée d'un fort effet endothermique [38]. Dans la phase α quatre atomes d'hydrogène entourés d'aluminium dans une configuration tétraédrique presque régulière. Les formes de phase des groupes $[AlH_4]^-$ bien séparées par des ions Li . Les distances $Al-H$ varie entre 1.548 et 1.555 Å, les séparations $Li-H$ entre 1.71 et 1.91 Å, et l'agencement des ions de lithium conduit à une distance $Li-Li$ d'environ 3.75 Å. La distance minimale $Al-Al$ entre les tétraèdres est 3.849 Å supérieure à celle rapportée dans [10] d'environ 3.754 Å à 295 K. Les angles $H-Al-H$ du $LiAlH_4$ varient de moins de 2.5° à partir des angles d'un tétraèdre parfait.

Entre ces deux structures, nous avons obtenu la structure orthorhombique où chaque Al à quatre H de coordonné tétraédrique formant un complexe stable de $[AlH_4]^-$ avec des longueurs de liaison $Al-H$ de 1.64 -1.65 Å. La distance minimale $Al-Al$ entre les tétraèdres est 3.37Å. En outre, les angles de liaison $H-Al-H$ sont proches de l'idéal et variaient de 105.4° à 109.9° sauf une

qui est d'environ 123.75° . En outre, la séparation minimale de $Li-H$ est de 2.06 \AA supérieure à celle de la phase α et plus courte que celle de la phase β . Cependant, nous constatons que l'énergie totale est 7.940 (10.938 mRy) calculée par GGA (LDA) respectivement par unité de formule supérieure à celle de la phase tétragonale. Le passage de la structure tétragonale à la structure monoclinique est accompagnée par une importante augmentation du volume de l'ordre de 10% (11.19%) calculée à l'aide du GGA (LDA), respectivement.

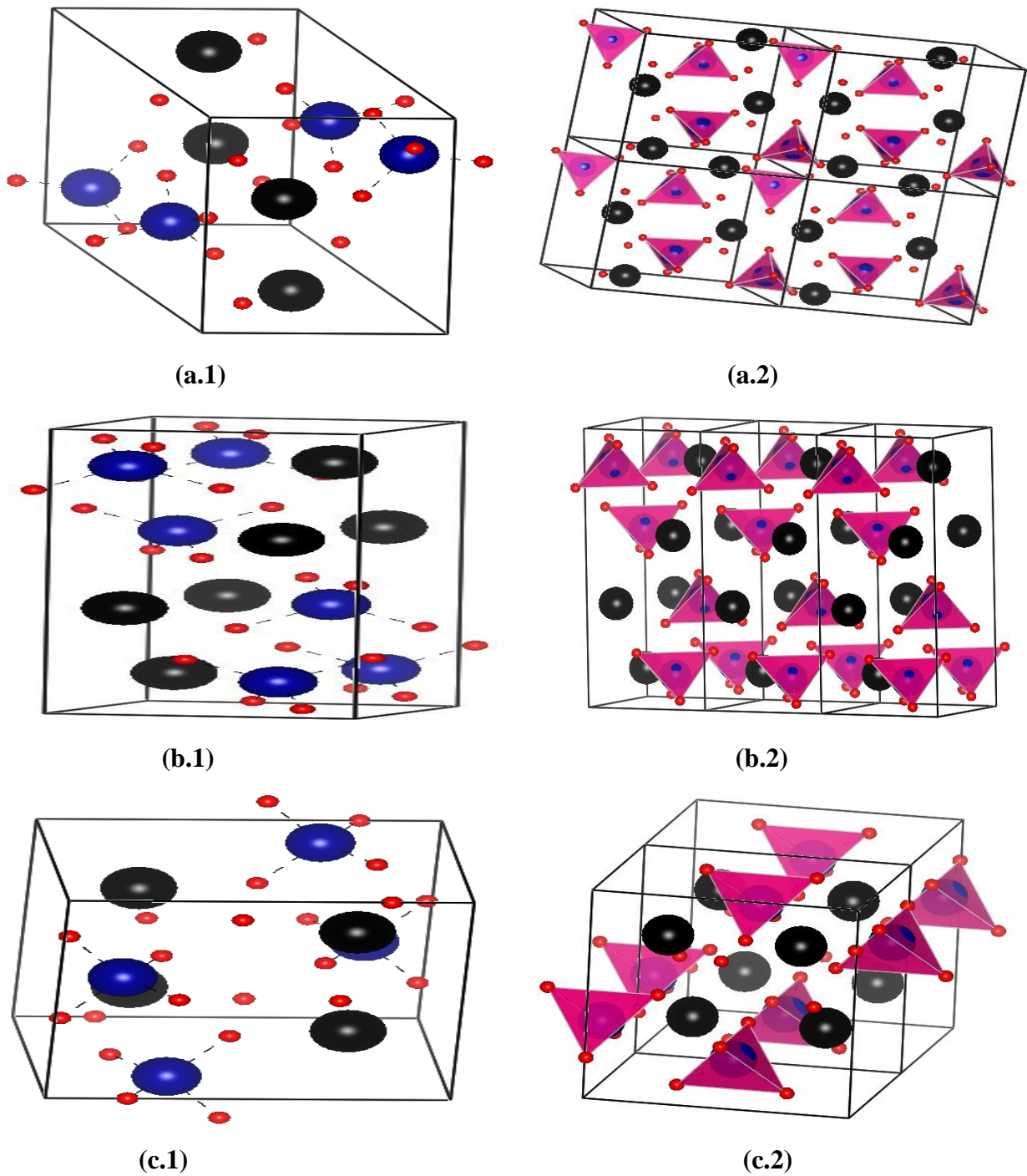
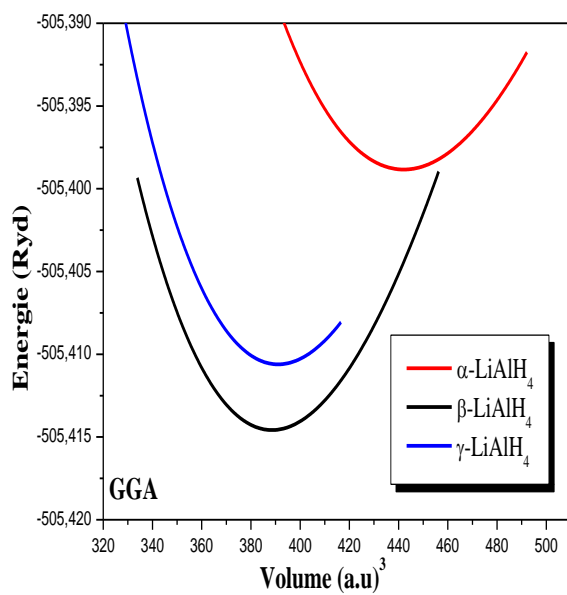
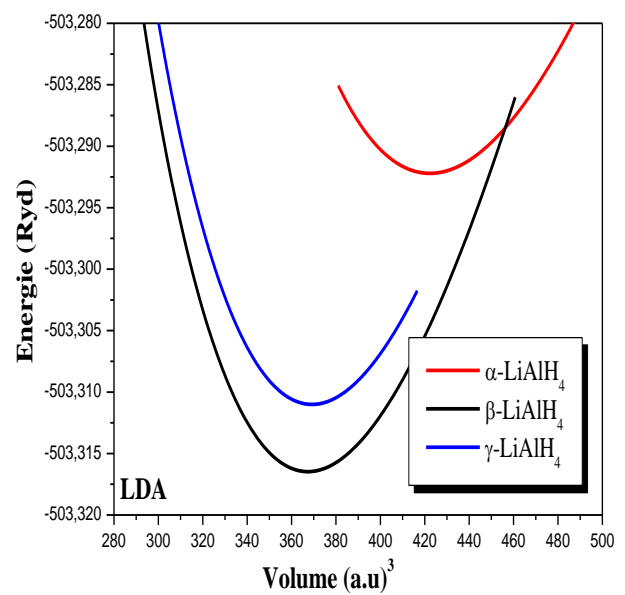


Figure (IV.7) : Structure cristalline de LiAlH_4 : (a) α -phase-monoclinique ($P2_1/c$), (b) β -phase tétragonale ($I4_1/a$), (c) γ -phase orthorhombique ($Pnma$). (a .2) , (b .2) et (c .2) la configuration tétraédrique des groupes $[\text{AlH}_4]^-$ dans les phases α , β et γ de LiAlH_4 respectivement.

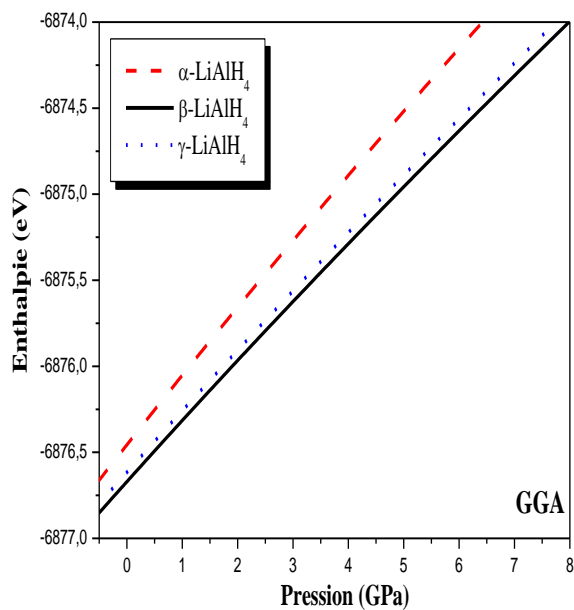
Noir : Li ; Bleu : Al ; Rouge : H .



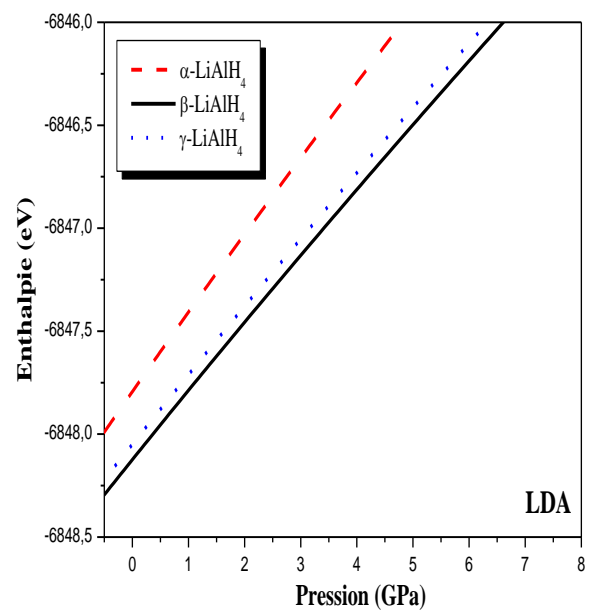
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure (IV.8) : Variation des énergies totales (a), (b) et des enthalpies totales (c), (d) du composé LiAlH_4 en fonction du volume et de la pression de la cellule unitaire, respectivement en utilisant *GGA* et *LDA*.

Tableau (IV.6) : Valeurs calculées des constantes de réseau (a , b et c) en Å, module de compressibilité (B_0) en GPa et la dérivée de la pression (B') à l'équilibre en utilisant la LDA et GGA de $MAIH_4$ ($M=Li, Na$) dans les phases α , β et γ .

Les composés	Paramètres du réseau		B_0			B'			Erreur relative	
	GGA	LDA	GGA	LDA	Exp-DFT	GGA	LDA	Exp-DFT	GGA	LDA
α -LiAlH ₄ (P2 ₁ /c)	$a=4.6363$ (4.8174) ^d $b=7.5551$ (7.8020) ^d $c=7.5737$ (7.8214) ^d $\beta=111.858$ (112.228) ^d $b/a=1.629$ $c/a=1.633$	$a=4.5660$ (4.8174) ^d $b=7.3948$ (7.8020) ^d $c=7.4132$ (7.8214) ^d $\beta=111.852$ (112.228) ^d $b/a=1.619$ $c/a=1.623$	42.03	44.68	12.95 [9] 12.9 [53]	2.75	3.43	4.10[9] 4.10[53]	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = -3.90$ $\frac{\Delta b}{b} _{Exp} = -3.26$ $\frac{\Delta c}{c} _{Exp} = -3.27$	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = -5.50$ $\frac{\Delta b}{b} _{Exp} = -5.50$ $\frac{\Delta c}{c} _{Exp} = -5.50$
β -LiAlH ₄ (I4 ₁ /a)	$a=4.6675$ (4.7312) ^e $c=10.5253$ (10.7161) ^e $c/a=2.255$	$a=4.5809$ (4.7312) ^e $c=10.3298$ (10.7161) ^e $c/a=2.254$	47.75	51.87	25.64 [9] 25.64 [55]	2.86	3.33	4.35 [9] 4.35[55]	$\frac{\Delta a}{a} _{DFT} = -1.36$ $\frac{\Delta c}{c} _{DFT} = -1.81$	$\frac{\Delta a}{a} _{DFT} = -3.28$ $\frac{\Delta c}{c} _{DFT} = -3.73$
γ -LiAlH ₄ (Pnma)	$a=6.5023$ (6.4667) ^f $b=5.4097$ (5.3478) ^f $c=6.5968$ (6.5931) ^f $b/a=0.832$ $c/a=1.014$	$a=6.3787$ (6.4667) ^f $b=5.4026$ (5.3478) ^f $c=6.4396$ (6.5931) ^f $b/a=0.846$ $c/a=1.009$	48.90	52.69	14.25 [9]	3.02	3.15	4.85 [9]	$\frac{\Delta a}{a} _{DFT} = 0.54$ $\frac{\Delta b}{b} _{DFT} = 1.14$ $\frac{\Delta c}{c} _{DFT} = 0.05$	$\frac{\Delta a}{a} _{DFT} = -1.37$ $\frac{\Delta b}{b} _{DFT} = 1.01$ $\frac{\Delta c}{c} _{DFT} = -2.38$
α -NaAlH ₄ (I4 ₁ /a)	$a=4.989$ (4.9801) ^g $c=11.1690$ (11.1483) ^g $c/a=2.2387$	$a=4.8874$ (4.9801) ^g $c=10.8919$ (11.1483) ^g $c/a=2.2285$	40.73	44.70	19.3[16]	3.16	3.52	4.77[16]	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = +0.17$ $\frac{\Delta c}{c} _{Exp} = +0.18$	$\frac{\Delta a}{a} _{Exp} = -1.89$ $\frac{\Delta c}{c} _{Exp} = -2.35$
β -NaAlH ₄ (Cmc2 ₁)	$a=3.5585$ (3.5493) ^h $b=13.8842$ (13.8304) ^h $c=5.1266$ (5.1133) ^h $b/a=3.9017$ $c/a=1.4406$	$a=3.4914$ (3.5493) ^h $b=13.6397$ (13.8304) ^h $c=5.0298$ (5.1133) ^h $b/a=3.9066$ $c/a=1.4406$	52.30	52.07	36.5[16]	2.01	3.76	3.78[16]	$\frac{\Delta a}{a} _{DFT} = +0.25$ $\frac{\Delta b}{b} _{DFT} = +0.38$ $\frac{\Delta c}{c} _{DFT} = +0.25$	$\frac{\Delta a}{a} _{DFT} = -1.65$ $\frac{\Delta b}{b} _{DFT} = -1.39$ $\frac{\Delta c}{c} _{DFT} = -1.66$
γ -NaAlH ₄ (Cmcm)	$a=7.0456$ (7.105) ⁱ $b=6.5161$ (6.500) ⁱ $c=7.0128$ (7.072) ⁱ $b/a=0.9248$ $c/a=0.9953$	$a=6.9351$ (7.105) ⁱ $b=6.2752$ (6.500) ⁱ $c=6.9722$ (7.072) ⁱ $b/a=3.9048$ $c/a=1.0053$	34.36	36.18		3.30	3.24		$\frac{\Delta a}{a} _{DFT} = -0.84$ $\frac{\Delta b}{b} _{DFT} = +0.24$ $\frac{\Delta c}{c} _{DFT} = -1.43$	$\frac{\Delta a}{a} _{DFT} = -2.44$ $\frac{\Delta b}{b} _{DFT} = -3.58$ $\frac{\Delta c}{c} _{DFT} = -1.43$

^d ; ^g Les valeurs expérimentales des références [152, 153] respectivement, ^h ; ⁱ DFT [16, 154] respectivement, ^e ; ^f DFT valeur calculée au point de transition et valeur calculée à l'équilibre [9] respectivement.

Tableau (IV.7) : Distances interatomiques sélectionnées (Å) et les angles (deg) dans $MAIH_4$
($M=Li, Na$)

Les composés	Phases	Atomes	GGA	LDA	Expérimental 8°K
$NaAlH_4$	α - $NaAlH_4$	$Al-H$ ($\times 4$)	1.64311	1.61526	1.603[14]
		$Na-H$ ($\times 4$)	2.39860	2.34069	
		$Na-H$ ($\times 4$)	2.40670	2.34795	
		$Al-Na$ ($\times 4$)	3.52388	3.44549	
		$Al-Na$ ($\times 4$)	3.74926	3.66586	
		$H-Al-H$ ($\times 2$)	107.4949	107.5308	
		$H-Al-H$ ($\times 2$)	113.5006	113.4260	
		$Al-Al$ ($\times 4$)	3.74926	3.66586	
		$Na-Na$ ($\times 4$)	3.74926	3.66586	
	β - $NaAlH_4$	$Al-H1$	1.64328	1.63625	1.678[14]
		$Al-H2$	1.68257	1.66133	1.864[14]
		$Al-H3$	1.73419	1.70160	
		$Al-H4$ $Al-H5$	1.76917	1.74422	
		$Al-H6$	1.82517	1.80104	
		$Na-H1$ $Na-H2$	2.19099	2.16275	
		$Na-H3$ $Na-H4$	2.23651	2.20945	
		$Na-H5$	2.27971	2.23715	
		$Na-H6$	2.57566	2.54841	
		$Na-H7$	2.73350	2.68208	
		$Na-H8$ $Na-H9$	2.78721	2.73901	
		$Al-Na$ ($\times 2$)	3.14841	3.11355	
		$Al-Na$ ($\times 1$)	3.36744	3.29991	
		$Al-Na$ ($\times 2$)	3.38727	3.35722	
		$Al-Na$ ($\times 2$)	3.95304	3.87135	
		$H1-Al-H2$ ($\times 1$)	85.0325	85.2089	
		$H1-Al-H3$ ($\times 1$)	88.2454	88.4444	
		$H1-Al-H4$ ($\times 1$)	91.2345	91.1777	
		$H2-Al-H3$ ($\times 1$)	91.3362	91.7936	
		$H2-Al-H4$ ($\times 1$)	92.2186	93.2402	
		$H3-Al-H4$ ($\times 1$)	95.1366	94.9528	
		$Al-Al$ ($\times 2$)	3.42420	3.37013	
		$Al-Al$ ($\times 2$)	3.52299	3.47447	
		$Na-Na$ (2)	3.52299	3.47447	
	$Na-Na$ (4)	3.74818	3.69692		
	γ - $NaAlH_4$	$Al-H$ ($\times 4$)	1.62961	1.60375	1.231-1.360[14]
		$Na-H$ ($\times 2$)	2.2675	2.21404	
$Na-H$ ($\times 2$)		2.35007	2.34035		
$Na-H$ ($\times 2$)		2.48379	2.48877		
$Na-H$ ($\times 2$)		2.77920	2.60444		
$Al-Na$ ($\times 1$)		3.10982	3.07750		
$Al-Na$ ($\times 2$)		3.52593	3.46808		
$Al-Na$ ($\times 2$)		3.80939	3.70740		
$H-Al-H$ ($\times 1$)		105.1821	107.3396		
$H-Al-H$ ($\times 1$)		107.8796	108.1974		
$H-Al-H$ ($\times 2$)	110.9526	110.3284			

		<i>Al-Al</i> (×2)	3.99654	3.98769	
		<i>Al-Al</i> (×4)	4.79846	4.67639	
		<i>Na-Na</i> (×2)	3.86304	3.93072	
		<i>Na-Na</i> (×4)	4.79846	4.67639	
<i>LiAlH₄</i>	<i>α-LiAlH₄</i>	<i>Al-H1</i>	1.555	1.69299	1.625 [156]
		<i>Al-H2</i>	1.553	1.57266	1.621[156]
		<i>Al-H3</i>	1.548	1.52444	1.645[156]
		<i>Al-H4</i>	1.537	1.37076	1.596[156]
		<i>Li-H1</i>	1.807	1.84356	1.896[156]
		<i>Li-H2</i>	1.912	2.73299	1.978-1.932[156]
		<i>Li-H3</i>	1.714	1.73252	1.841[156]
		<i>Li-H4</i>	1.789	1.78704	1.870[156]
		<i>Li-Al</i>	3.017 3.077 3.139 3.232	3.05557 2.90276 3.24481 3.09704	3.200 3.232 3.265 3.285- 3.401 [156]
		<i>H1-Al-H2</i>	110.5	101.3089	109[156]
		<i>H1-Al-H3</i>	107.1	97.9706	108.2[156]
		<i>H1-Al-H4</i>	110.51	117.2255	111.0[156]
		<i>H2-Al-H3</i>	109.01	109.1916	108.9[156]
		<i>H2-Al-H4</i>	107.11	107.5536	108.4[156]
		<i>H3-Al-H4</i>	112.54	120.0988	111.3[156]
		<i>Li-Li</i>	3.749	3.70646	
		<i>Al-Al</i>	3.849	3.77174	
	<i>β-LiAlH₄</i>	<i>Al-H</i> (×4)	1.628	1.60721	
		<i>Li-H</i>	2.144	2.06626	
		<i>Li-Al</i> (×2)	3.300	3.23919	
		<i>Li-Al</i> (×3)	3.517	3.45186	
		<i>H-Al-H</i> (×2)	106.01	105.1973	
		<i>H-Al-H</i> (×2)	116.62	118.4057	
		<i>Li-Li</i>	3.517	3.45186	
		<i>Al-Al</i>	3.517	3.45186	
	<i>γ-LiAlH₄</i>	<i>Al-H1</i> (×2)	1.652	1.64981	
		<i>Al-H2</i> (×1)	1.643	1.62194	
		<i>Al-H3</i> (×1)	1.643	1.61781	
		<i>Li-H</i>	2.065	1.90360	
		<i>Li-Al</i>	3.172	3.17273	
		<i>H1-Al-H2</i>	105.374	104.4085	
		<i>H1-Al-H2</i>	106.036	104.9788	
		<i>H1-Al-H3</i>	109.897	110.5421	
<i>H2-Al-H3</i>		123.753	127.1184		
<i>Li-Li</i>		3.251	3.18951		
<i>Al-Al</i>	3.375	3.29378			

On peut noter que la calculer $\left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{Exp}$ montre que la déviation du paramètre de maille de l'expérience calculée par *GGA* est inférieure à celle calculée en utilisant *LDA* (voir **Tableau (IV.3)** et **Tableau (IV.6)**). Donc, nous concluons que la *GGA* est une bonne approximation pour les propriétés de liaison pour ce type d'hydrure.

L'équation d'états (*EoS*) la plus couramment utilisée pour interpoler des ensembles de données isothermes *P-V* est celle de Murnaghan et Birch. En supposant que le module de compressibilité varie linéairement avec la pression $B = B_0 + P \cdot B'$, où B' étant indépendante de la pression de *EoS* Murnaghan [151] peut être dérivée. Le module de compressibilité B_0 de la β phase de $NaBH_4$ est jugée 49.06 (53.60) GPa avec sa dérivée de la pression $B' = 4.41$ (3.15) et le volume d'équilibre de la cellule unitaire $V_0 = 54.95$ (52.50) Å³ à l'aide des approximations *GGA* (*LDA*). Le module de compressibilité est supérieur à toutes les autres valeurs déclarées [9, 14, 37, 53, 55, 156].

Il est intéressant de noter que les composés étudiés présentent un module de compressibilité dans la même gamme d'environ 50 GPa et ils sont facilement compressibles. Cette nature douce de ces matériaux est due à la liaison ionique entre Na^+ (Li^+) et les complexes $[XH_4]^-$, bien que la liaison covalente forte entre H et X dans les complexes $[XH_4]^-$.

D'après les **Tableaux (IV.3)** et **(IV.6)**, il est démontré que le module de compressibilité du $NaBH_4$ trouvé par le *LDA* ou *GGA* est supérieur à celle du composé de $LiAlH_4$ dans toutes les phases α , β et γ , ce qui suggère que les atomes Na induit un durcissement de ce matériau. Le faible module de compressibilité (haute compressibilité) observé pour $LiAlH_4$ par rapport au correspondant $NaBH_4$ peut être due à un transfert de charge partiel entre Na et $[BH_4]^-$. Généralement, les borohydrures sont plus stables que les alanates et leur stabilité augmente également avec l'augmentation du nombre atomique des métaux alcalins. Nos valeurs du module de compressibilité sont situées entre 40 et environ 50 GPa, ce qui suggère une déstabilisation éventuelle sous la pression.

IV.4. Structure de bandes électroniques et la densité des états

Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de *Brillouin* sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Les structures de bandes des composés MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) le long des directions de plus hautes symétries dans la première zone de *Brillouin* ont été obtenues à l'équilibre ainsi qu'au loin de l'équilibre dans l'approximation *GGA* et *LDA*. Le niveau de *Fermi* E_F est représenté par une ligne horizontale en pointillés.

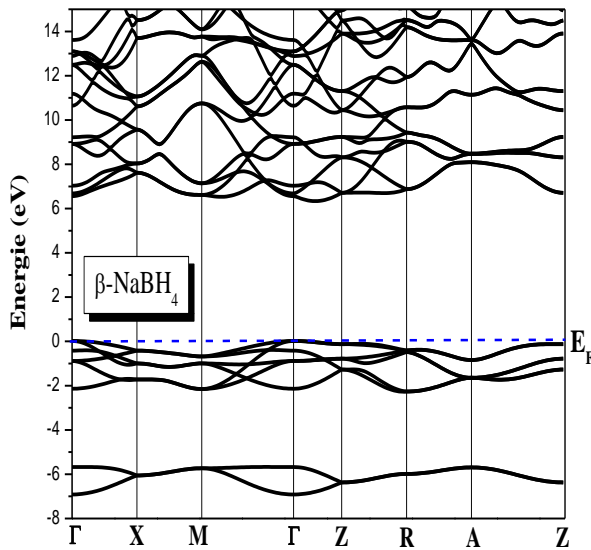
Nous avons montré la structure de bande des composés MXH_4 ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) dans les phases α , β et γ dans les figures (**Figure (IV.9)** et **Figure (IV.10)**). À partir des graphes, l'écart entre les bandes de valence et de conduction est calculé en utilisant la *GGA* et la *LDA* et est compris entre 1.7 eV et 6.9 eV ce qui confère aux composés la propriété d'être un matériau isolant avec une grande bande interdite. Il est à noter que les dispersions de bandes en phases β - $NaBH_4$ et γ - $NaBH_4$ sont très similaires. Le maximum de la bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé dans la direction Γ -Z pour les phases β - $NaBH_4$ et γ - $NaBH_4$. La structure de bandes de α - $NaBH_4$ est qualitativement différente et montre une bande interdite directe au point Γ .

L'image est tout à fait différente pour le composé $LiAlH_4$; il montre une bande interdite directe au point Γ dans la phase β - $LiAlH_4$. Pour la phase monoclinique α - $LiAlH_4$ qui est un matériau à bande interdite indirecte, avec un écart dans la direction Γ -C, tandis que le maximum de la bande de valence de la phase γ - $LiAlH_4$ est situé à la direction S -Y et le minimum de la bande de conduction est située à la direction Γ -U ce qui provoque un gap indirect de bande.

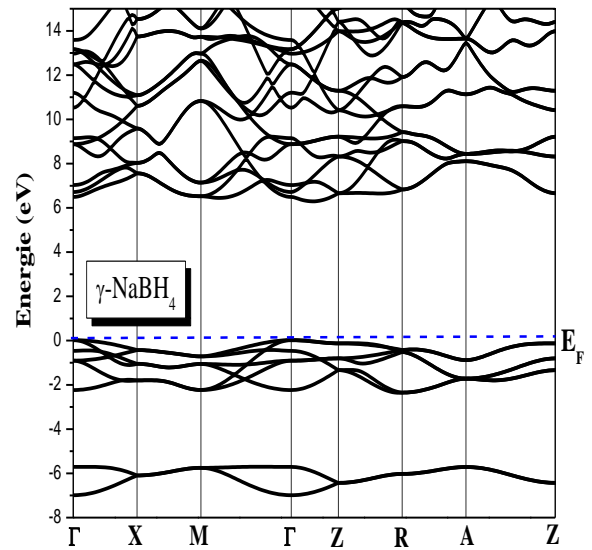
Pour les phases orthorhombique α - $LiBH_4$ et hexagonale β - $LiBH_4$ sont des matériaux à bande interdite indirecte, avec un écart dans la direction Γ -U et Γ -K respectivement, tandis que le maximum de la bande de valence de la phase γ - $LiBH_4$ est au point Γ et le minimum de bande de conduction est situé à la direction Γ -Z ce qui provoque un gap indirect de la bande.

Pour le composé $NaAlH_4$; la phase α ; le maximum de la bande de valence est situé à la direction Γ -X et le minimum de bande de conduction est situé à la même direction ce qui provoque

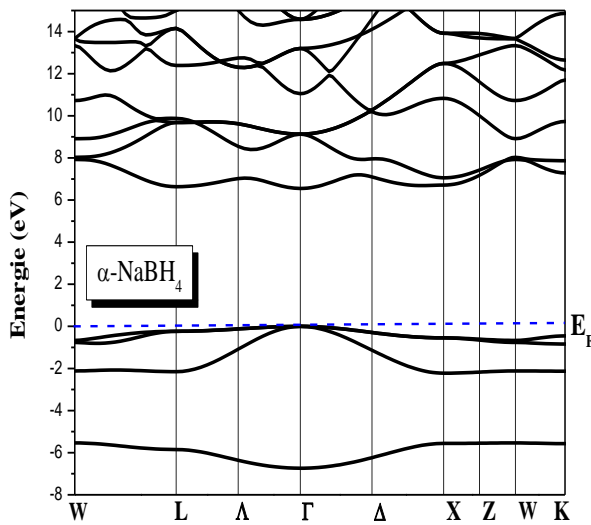
un gap indirect de la bande. Le maximum des phases $\beta\text{-NaAlH}_4$ et $\gamma\text{-NaAlH}_4$ de la bande de valence est au point Γ et le minimum de bande de conduction est situé à la direction $A-T$ et $Y-T$ respectivement ce qui provoque un gap indirect de la bande.



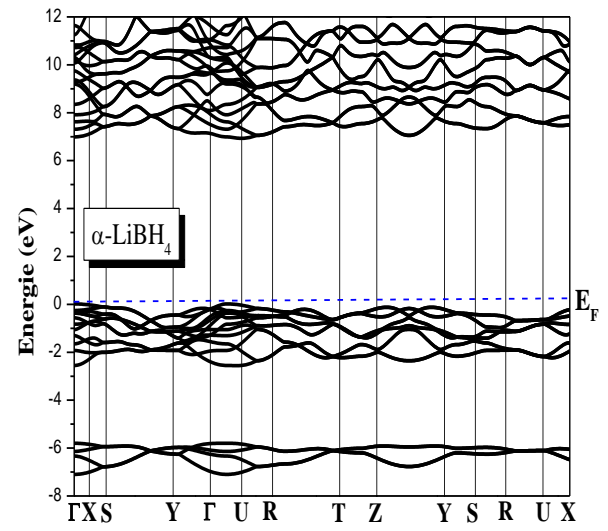
(a)



(b)



(c)



(d)

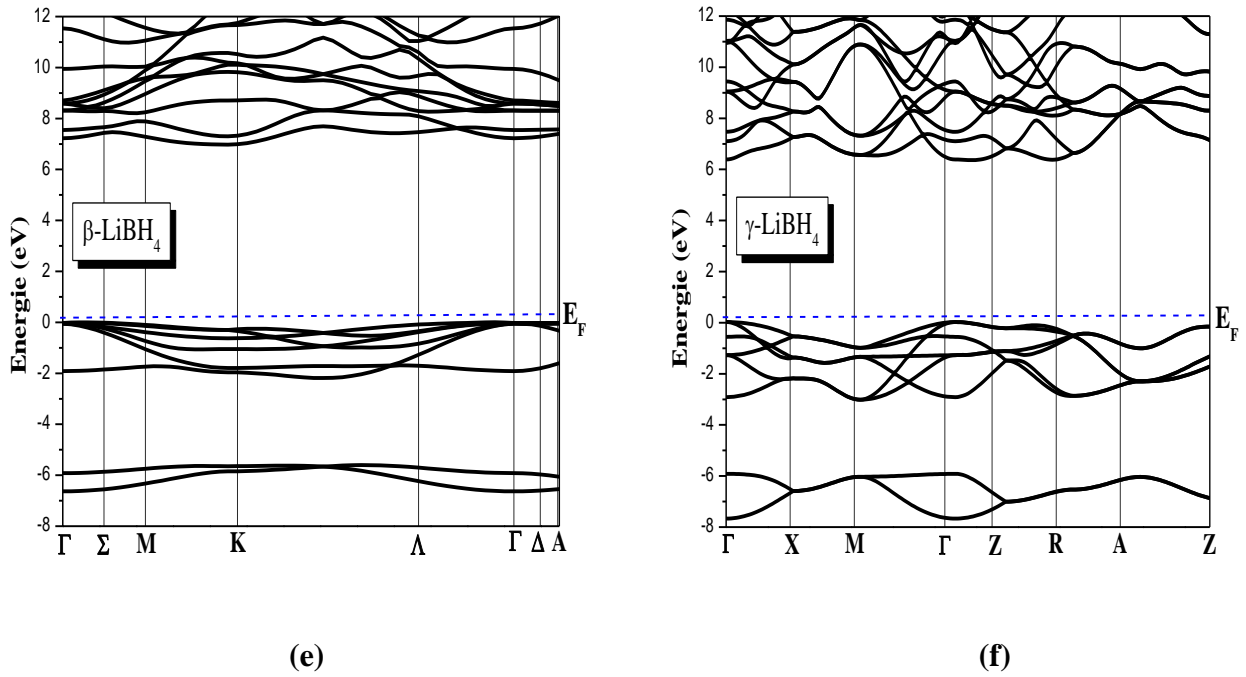
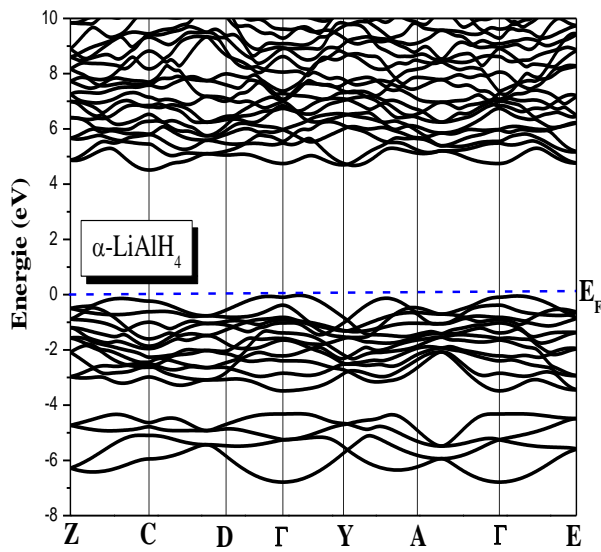
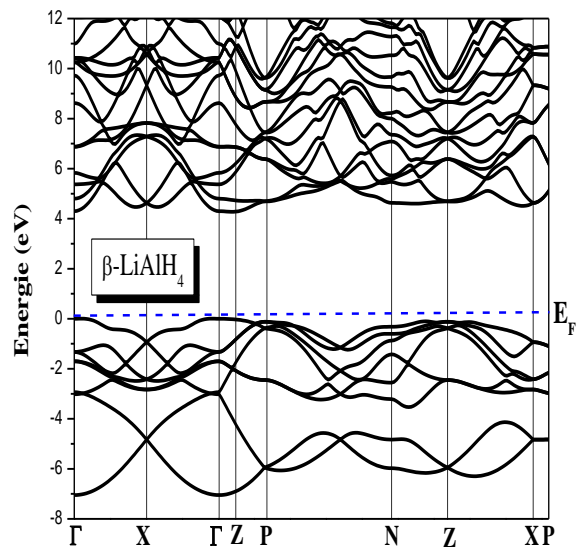


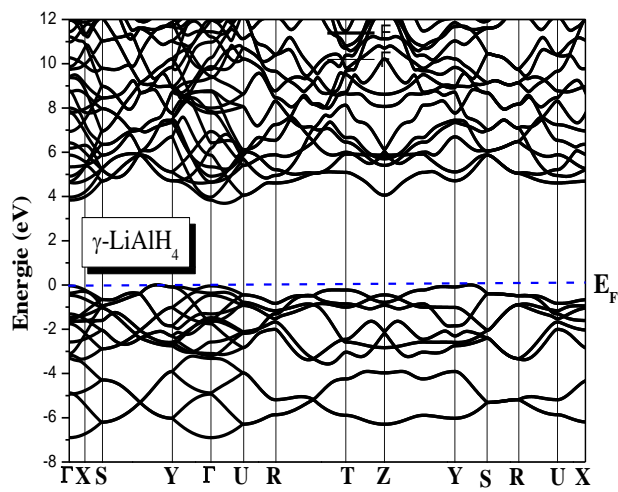
Figure (IV.9) : Structure de bande, le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin pour NaBH_4 : (a) β -phase tétragonale ($P\bar{4}2_1c$), (b) γ -phase tétragonale ($P4_2/nmc$), (c) α -phase CFC ($F\bar{4}3m$) et pour LiBH_4 : (d) α -phase orthorhombique ($Pnma$), (e) β -phase hexagonale ($P6_3mc$), (f) γ -phase tétragonale ($P4_2/nmc$). La position du niveau de Fermi est indiquée par la ligne horizontale.



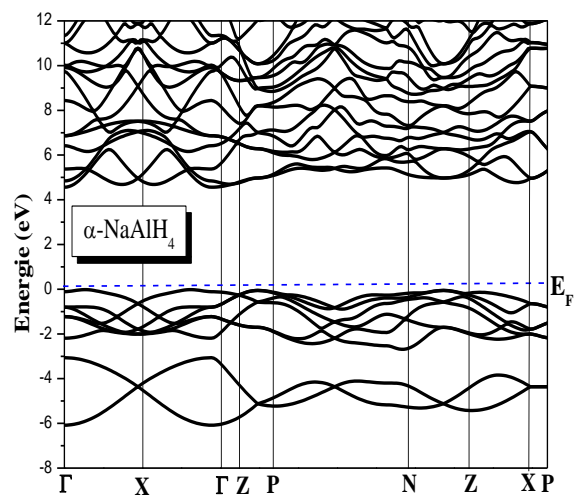
(a)



(b)



(c)



(d)

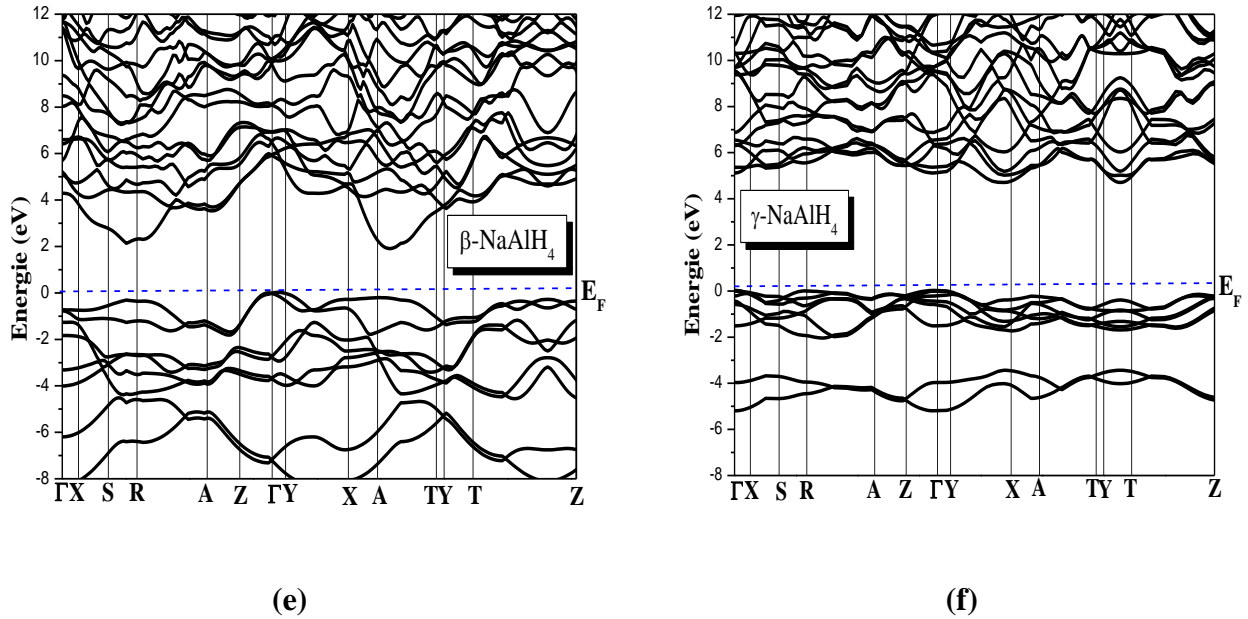


Figure (IV.10) : Structure de bande, le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin pour $LiAlH_4$: (a) α -phase monoclinique ($P2_1/c$), (b) β -phase tétragonale ($I4_1/a$), (c) γ -phase orthorhombique ($Pnma$) et pour $NaAlH_4$: (d) α -phase tétragonale ($I4_1/a$), (e) β -phase orthorhombique ($Cmc2_1$), (f) γ -phase orthorhombique ($Cmcm$). La position du niveau de Fermi est indiquée par la ligne horizontale.

La densité d'états électroniques (*DOS*) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Le *DOS* est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe. Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le *DOS* sont de caractère *s*, *p*, ou *d*. Les analyses des densités d'états partiels (*PDOS*), peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

Les densités d'états totales et partielles calculées sur des volumes d'équilibre de l'état fondamental de la série ABH_4 ($A = Na, Li$) sont représentées sur la **Figure (IV.11)**. Tous ces composés présentent un gap d'énergie large entre les bandes de valence (*BV*) et les bandes de conduction (*BC*). Par conséquent, ils sont des isolants appropriés avec un gap estimé entre 6 eV ($NaBH_4$) et 6.95 eV ($LiBH_4$). La grande largeur de bande interdite est une caractéristique que la série ABH_4 a en commun avec la série $AAIH_4$ et $AGaH_4$ (tous les membres de cette dernière série présentent des gaps énergétiques de ~ 5 eV [167]).

Il existe une hybridation entre le *H-s* et les états *B-s* et *B-p* dans les bandes de valence, avec des bandes de valence le plus bas ayant une certaine *B-s* et le plus élevé ayant un certain caractère *B-p*.

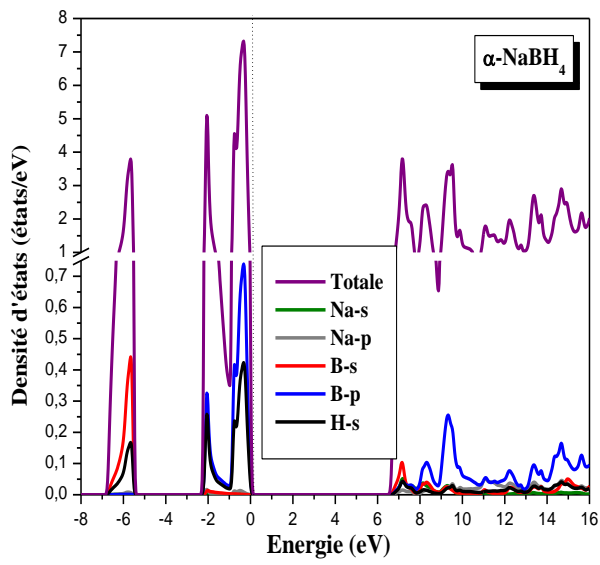
Les bandes conductrices ont un caractère mixte de *Na*, *B* et *H* dans les trois phases du composé $NaBH_4$. Les *DOS* sur le *B*, *Na* et *H* atomes sont très similaires en β - $NaBH_4$, et γ - $NaBH_4$, mais il y a des petites différences avec la phase α - $NaBH_4$.

Dans le *DOS* total du $NaBH_4$, il y a un intervalle d'énergie de 6.548 eV pour α - $NaBH_4$, 6.415 eV pour β - $NaBH_4$ et 6.375 eV pour γ - $NaBH_4$ entre les bandes de valence et de conduction, respectivement, ce qui est similaire à 6.5 eV, par le calcul *GGA* [14]. La bande de valence (*BV*) est divisée en deux bandes. La bande inférieure près de -6.0 eV est principalement contribué par les états *B-s* et la bande supérieure (-2.0 eV à E_F) en liant les états de *B-p* et *H*. Les électrons *H-s* sont étroitement liés avec les états *B-p* et l'hybridation sp^3 se produit au sein du complexe $[BH_4]^-$. La contribution de *Na* en *BV* est très faible, ce qui montre que *Na* est ionisé à Na^+ . Donc, $NaBH_4$ a une caractéristique d'une liaison ionique entre les ions Na^+ et $[BH_4]^-$. Les résultats de α - $NaBH_4$ et de β - $NaBH_4$ sont à peu près les mêmes, mais β - $NaBH_4$ a des pics plus étroits.

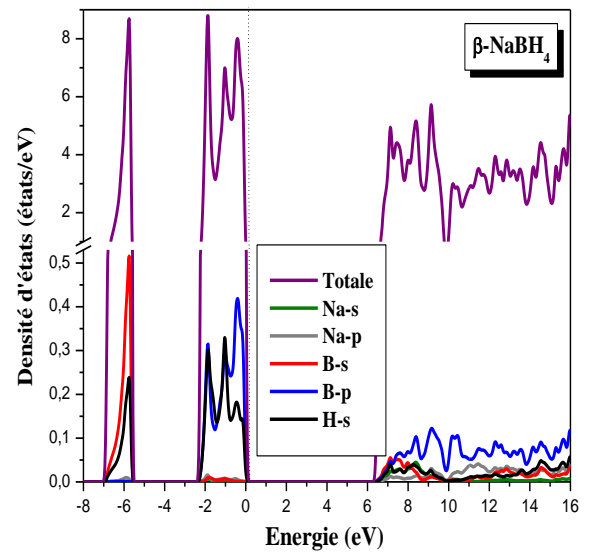
Dans le *DOS* total du α - $LiBH_4$, la bande de valence *BV* est divisée en régions distinctes (région *I* : -7.2 à -5.7 eV, région *II* : -2.8 à E_F) avec un écart de 2.9 eV entre ces régions. Les états *B-s* se trouvent principalement dans la région *I*. Le *DOS* total dans la région *II* est fourni par *B-p*, *H-s*, *Li-s*, et les états *Li-p*. En général, les états *B-s* et *B-p* sont bien séparés alors que les états *Li-s* et *Li-p* apparaissent principalement dans la région *II*. Les états *B-p* et *H-s* sont dégénérés énergiquement dans la région *II*, ce qui facilite nettement la formation de la condition d'hybridation pour la présence du complexe $[BH_4]^-$ lié par liaison covalente de la structure.

La **Figure (IV.11) (d)** montre que (comme prévu), les atomes de *Li* ont contribué à la liaison par le donneur d'électrons au complexe $[BH_4]^-$ et devient ionisé à Li^+ . Les électrons *H-s* sont étroitement liés aux états *B-p*, et l'hybridation sp^3 caractéristique se produit au sein du complexe $[BH_4]^-$.

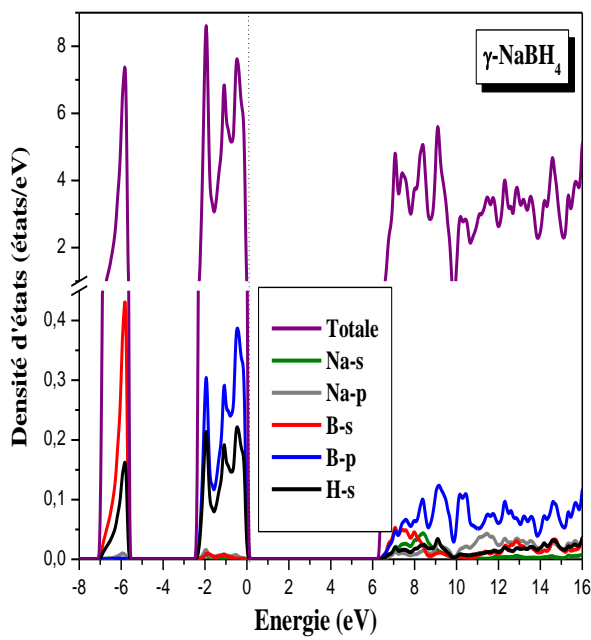
Le calcul de la densité des états électroniques totale et partielle en fonction de l'énergie en eV est représenté sur la **Figure (IV.11) (e)** pour le β - $LiBH_4$. Les courbes indiquent que la structure électronique est non métallique, étant donné que l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction est de 7 eV. La bande de conduction est dominée par les états *p* des atomes de bore, tandis que dans la bande de valence, il y a l'existence de deux régions. Une située entre -6.7 et -5.4 eV et dont la contribution aux comptes de liaison métal- hydrogène est due essentiellement aux états *s* des atomes de bore et des atomes d'hydrogène et l'autre haute énergie (entre le niveau de *Fermi* et -2.3 eV) spécialement composée par les états *B-p* et les *H-s*. La contribution des atomes de *Li* aux états occupés est minoritaire, ce qui est en bon accord avec les travaux antérieurs [14].



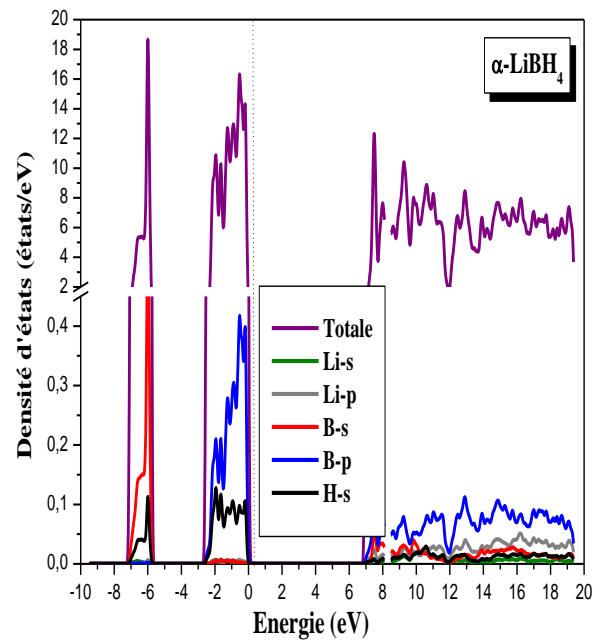
(a)



(b)



(c)



(d)

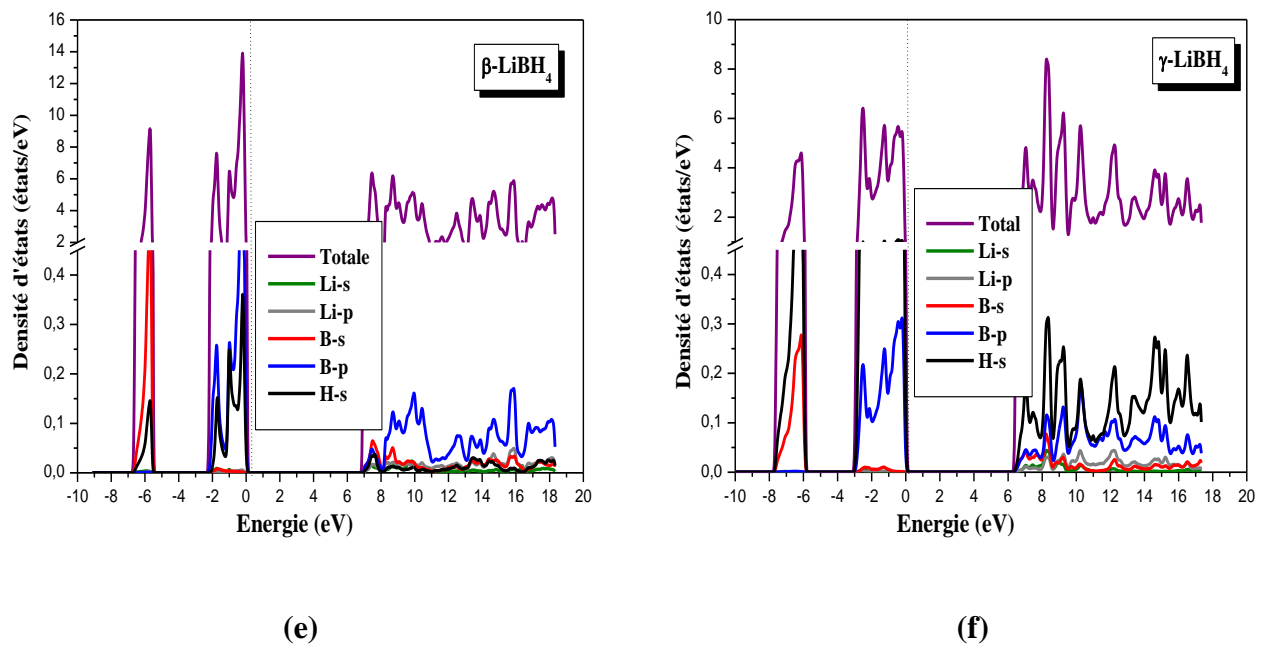


Figure (IV.11) : Le DOS total et partiel pour $NaBH_4$, $LiBH_4$ dans les phases α , β , et γ calculés par GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de $Fermi$ (E_F).

La densité d'états calculée (*DOS*) des phases α , β et γ de $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ est présentée dans la **Figure (IV.12)**. Une caractéristique commune de ces composés est leur caractère non métallique avec des écarts d'énergie finie au-dessus du niveau de *Fermi*.

En $LiAlH_4$ il y a une grande contribution des états *H-s* dans les bandes de valence les plus élevées, mais dans le plus bas les états *Al-s* sont dominantes dans la phase α . On voit clairement la disparition de l'écart entre les bandes de valence inférieures et supérieures dans la phase β - $LiAlH_4$ et γ - $LiAlH_4$. Les bandes de valence près du niveau de *Fermi* ont un caractère d'hydrogène dominant.

Pour $LiAlH_4$, les trois phases ont un gap énergétique presque similaire (4.56 eV pour α - $LiAlH_4$ et 4.27 eV pour la phase β ; le gap énergétique calculé de γ - $LiAlH_4$ étant 3.75 eV). D'autre part, le gap énergétique estimé pour α - $NaAlH_4$ est de 4.63 eV, qui est plus que le double de celui des β - $NaAlH_4$ (1.97 eV). La réduction du gap indique que le passage de la phase α - $NaAlH_4$ à la phase β - $NaAlH_4$ fragilise le comportement isolant de façon drastique. D'une manière générale, les hydrures métalliques ont une température de décomposition inférieure à celle des hydrures complexes en raison de leur liaison de type métallique. En supposant que le gap réduit reflète aussi une tendance à un caractère métallique, on est amené à penser que la température de décomposition pour la phase β - $NaAlH_4$ est inférieure à celle de la phase α .

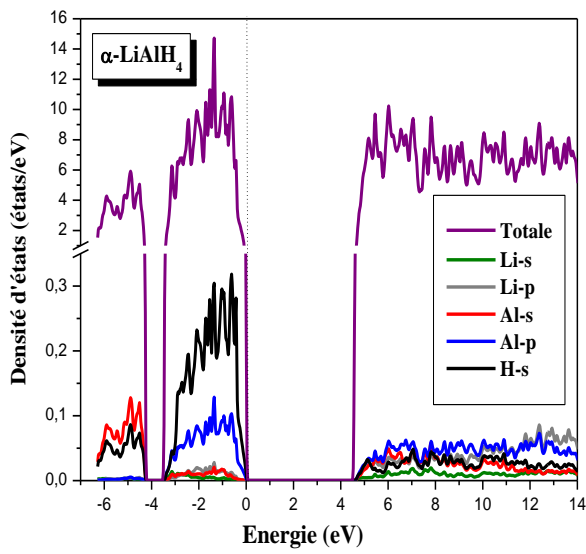
Le *DOS* des phases α et β de $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ diffèrent d'une façon sensible principalement dans la région de bande de valence (*BV*). *BV* est divisé en deux régions (la région *I* : environ -6.5 à -4 eV, la région *II* : environ -3.75 à E_F), séparées par des gaps d'environ 0.4 et 0.1 eV pour α - $LiAlH_4$ et α - $NaAlH_4$, respectivement. La raison de la transition de phase et l'énorme effondrement du volume à la transition de phase α à β $LiAlH_4$ est laissée entendre de l'analyse du *DOS* partielle. Les états *Al-s* apparaissent principalement dans la région *I*. Le *DOS* total dans la région *II* est fourni par *Al-p*, *H-s*, et *Li-s* et les états *Li-p* (en conséquence pour $NaAlH_4$). En général, le *Al-s* et les états *Al-p* sont bien séparés alors que le *Li-s* et les états *Li-p* apparaissent principalement dans la région *II*. Les états *Al-p* et *H-s* sont dégénérés énergétiquement dans la région *II*, ce qui facilite nettement la formation de la condition d'hybridation pour la présence des sous-unités liées de manière covalente $[BH_4]^-$ dans la structure cristalline. Lorsque nous passons de α - $LiAlH_4$ à β - $LiAlH_4$ (correspondant pour $NaAlH_4$) l'écart dans la région *BV* disparaît, ce qui peut être pris comme un signe d'une interaction accrue d'hybridation. Les changements dans le *DOS* pour *Li* (*Na*) sont plutôt insignifiants entre α - $LiAlH_4$ et β - $LiAlH_4$

($NaAlH_4$) alors que le *DOS* de *Al* est nettement différent. Dans β - $LiAlH_4$ nous pouvons constater qu'il y a plus de mélange des états *s* et *p* qui se trouvent pour le site *Al* (voir le *DOS* partiel pour *Al*). La conversion électronique *s*-à-*p* pour *Al* indique dans le β - $LiAlH_4$ semble être la cause de l'énorme effondrement du volume à la transition de phase α -à- β .

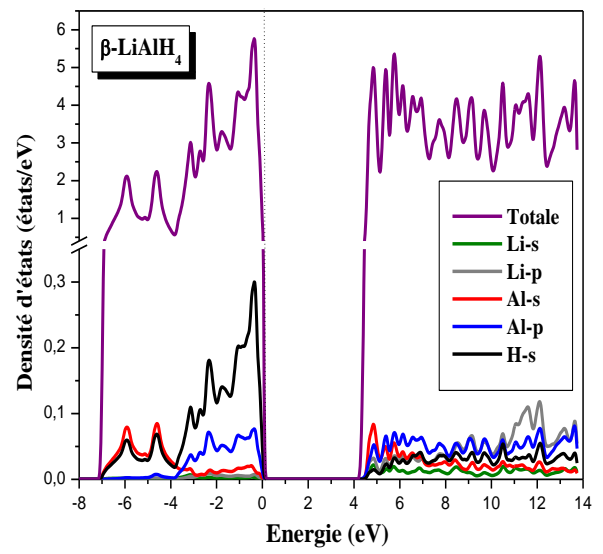
En passant de la phase α - $LiAlH_4$ à la phase β - $LiAlH_4$ la largeur de la *BV* augmente à partir d'environ 6 et 7 eV, ce qui est dû en partie à la diminution de la distance interatomique *Al-H*, *Li (Na)-H*, et *Li (Na)-Al*. En raison de l'hybridation accrue de *Al-p* avec *H-s* dans le $NaAlH_4$, le pic *Al-p* est déplacé d'environ -0.8 eV pour α - $NaAlH_4$ à environ -3.4 eV pour la phase β . Cela conduit à un gain de la contribution de la bande d'énergie de l'énergie totale. La réduction du gap énergétique et l'augmentation du nombre de coordination *CN* pour la phase β apportent également un soutien pour la tendance inférée vers une nature plus métallique de la liaison avec une pression croissante. Cela peut à son tour donner lieu à des cinétiques absorption/désorption sensiblement différentes d'hydrogène en passant de α à la β - $NaAlH_4$.

La théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) fournit un outil extrêmement précieux pour prédire des structures énergétiques des nouveaux matériaux pour les systèmes finis et périodiques. Les calculs *DFT* donnent généralement de bons résultats pour les propriétés d'état fondamental mais pas pour les états excités. En particulier, la largeur de bande interdite dans les semi-conducteurs et les isolants est généralement jugée trop faible par rapport à l'expérience, par exemple, il peut être sous-estimé d'environ 50%. Ceci est lié au fait que *LDA* et *GGA* ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour reproduire avec précision à la fois l'énergie d'échange-corrélation (E_{XC}) et sa dérivée par rapport à la charge.

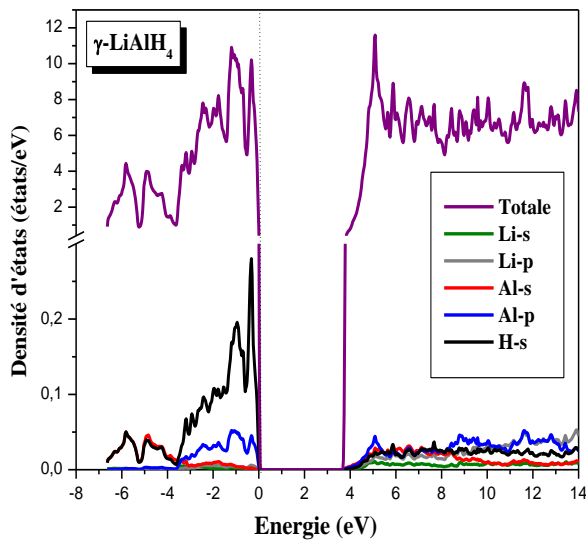
Tandis que le *EV-GGA* a été conçue pour optimiser le potentiel d'échange plutôt que d'utiliser (E_{XC}) [101]. La raison pour laquelle nous effectuons des calculs en utilisant à la fois *GGA* et *EV-GGA* est qu'il a été démontré dans plusieurs cas que le *EV-GGA* donne des gaps d'énergie en bon accord avec l'expérience [168, 169]. La structure de bande calculée en utilisant la *GGA* et le *EV-GGA* et *mBJ* pour les composés sous considération étaient similaires, sauf pour la valeur de leur gap d'énergie qui était plus élevée au sein de *EV-GGA* et plus grande en utilisant *mBJ*. Les valeurs du gap d'énergie sont énumérées dans le **Tableau (IV.8)**, par rapport aux résultats disponibles théoriques [9, 14, 40, 170, 171] et en général ils sont proches les uns des autres.



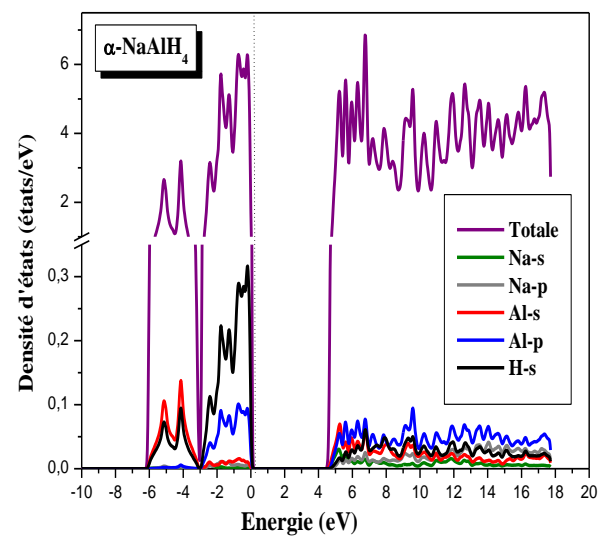
(a)



(b)



(c)



(d)

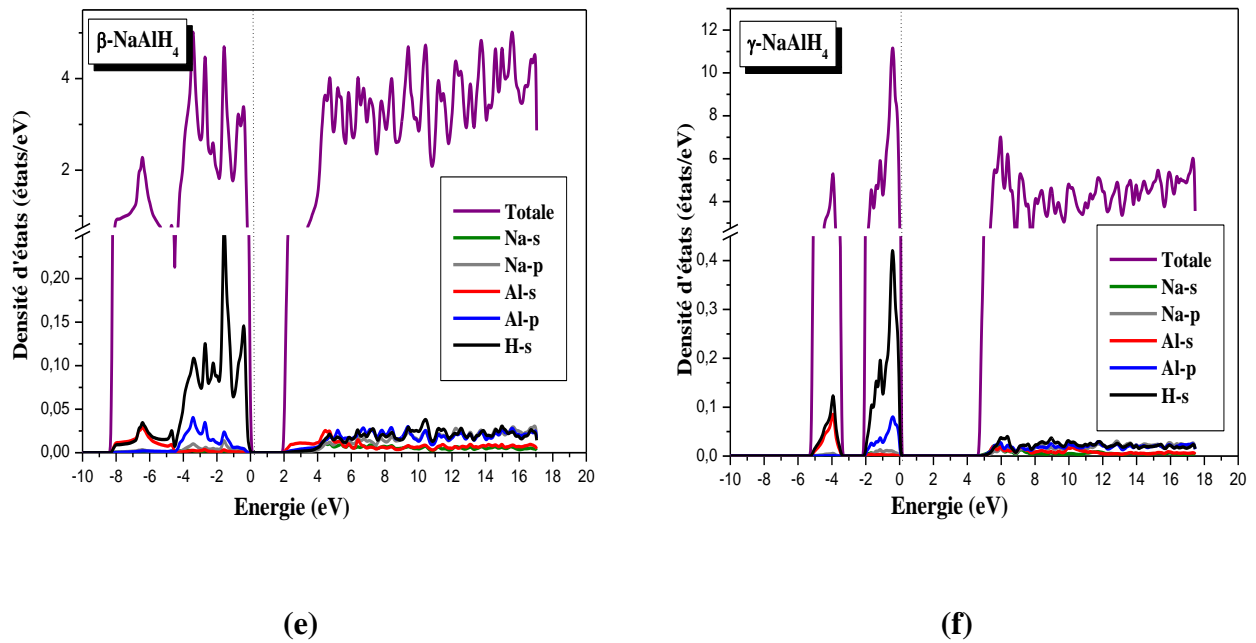


Figure (IV.12) : Le DOS total et partiel pour $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ dans les phases α , β , et γ calculés par GGA. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de $Fermi$ (E_F).

Tableau (IV.8) : Le gap d'énergie E_g calculé dans les approximations LDA , GGA , $EV-GGA$ et mBJ .

Les composés	E_g (eV)					
	GGA	LDA	$EVGGA$	$mBJ-LDA$	$mBJ-GGA$	Autre calcul
α -NaBH ₄	6.548	6.232	7.552	10.759	10.702	6[162],6.5[14]
β -NaBH ₄	6.415	6.089	7.633	9.927	9.976	6[162],6.5[14]
γ -NaBH ₄	6.375	6.079	7.603	9.919	9.853	
α -LiBH ₄	6.952	6.70	8.054	9.773	9.659	7[14]
β -LiBH ₄	6.904	6.519	7.927	10.126	10.041	
γ -LiBH ₄	6.443	6.046	7.760	9.001	8.981	
α -LiAlH ₄	4.567	3.780	6.152	6.232	6.780	4.71[9],4.8[170],4.77[171], 4.19[171], 4.67[171]
β -LiAlH ₄	4.276	3.768	5.799	5.943	6.018	4.25[9]
γ -LiAlH ₄	3.756	3.194	5.119	5.020	5.217	3.95[9]
α -NaAlH ₄	4.635	4.278	5.699	7.215	7.175	5.04[9]
β -NaAlH ₄	1.976	1.747	3.198	4.212	4.038	2.35[9]
γ -NaAlH ₄	4.744	4.448	5.814	7.169	7.076	

- ✓ Notons que le gap d'énergie E_g calculé des composés MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) pour les phases α , β et γ (**Tableau (IV.8)**) est sous-estimé dans les deux approximations LDA et GGA par rapport à celles trouvées dans $EV-GGA$ et mBJ . Ceci ne doit pas être une surprise, la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental et ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous-estimation est d'ailleurs connue dans la littérature sous le nom de « Problème du gap ».

IV.5.1. Propriétés optiques

IV.5.1.1. Introduction

L'étude des propriétés optiques d'un matériau peut se réaliser en étudiant sa réponse à différentes sollicitations extérieures. Expérimentalement, lorsque l'excitation est électrique, nous parlons d'électroluminescence, lorsqu'elle est optique, nous parlons de photoluminescence et lorsqu'elle est réalisée en bombardant l'échantillon par un faisceau d'électrons nous parlons de cathodoluminescence. Dans ce qui suit nous allons particulièrement nous intéresser à la réponse d'un système au rayonnement lumineux et voir les propriétés optiques qui en résultent.

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 :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{IV-8})$$

IV.5.1.2. 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 :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV-9})$$

$n(\omega)$: 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 :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV-10})$$

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

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{IV-11})$$

IV.5.1.3. Transitions optiques

Les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction et vice versa grâce à l'énergie thermique apportée par l'extérieur. Une partie de cette énergie est amenée par l'interaction des électrons avec l'énergie électromagnétique environnante, plus précisément avec les photons. En effet, un électron de la bande de conduction ayant une énergie E_1 peut redescendre dans la bande de valence des états libres d'énergie E_2 en émettant de manière spontanée un photon d'énergie : $h\nu = E_1 - E_2$, ou à l'inverse un électron peut passer de la bande de valence à la bande de conduction en absorbant un photon. Le passage d'un électron d'une bande à une autre par émission de photon est appelé communément une recombinaison radiative (recombinaison d'un électron avec un trou). Lors d'une recombinaison radiative il y a conservation de l'énergie et conservation du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde d'un photon $k = E/hc$ est très faible comparé au vecteur d'onde d'un électron. Dans le cas des composés à gap direct, la recombinaison est donc directe sans changement de vecteur d'onde (**Figure (IV.13)** gauche). Dans le cas des matériaux à gap indirect, lorsqu'un électron émet un photon il doit émettre ou absorber une vibration du réseau appelée phonon d'énergie E_{ph} . En effet le phonon peut avoir un vecteur d'onde du même ordre de grandeur que celui des électrons. Il permet ainsi le passage de l'électron du bas de la bande de conduction au haut de la bande de valence (**Figure (IV.13)** droite). Au cas des composés à gap direct. Ils sont beaucoup plus adaptés à l'optoélectronique car le taux d'émission de photons est beaucoup plus important dans ces matériaux. En effet, dans un gap direct le processus d'émission fait intervenir uniquement un photon contrairement au composé à gap indirect où un phonon puis un photon intervient. Ce processus est moins probable [172].

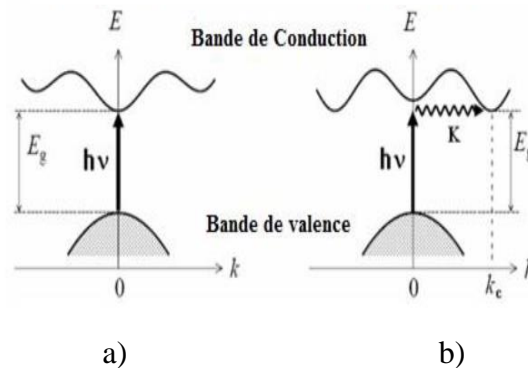


Figure (IV.13) : Transitions inter bandes a) Gap direct b) Gap indirect [173].

Les transitions électroniques sont donc couplées aux transitions vibrationnelles des systèmes, ce qui se reflète dans les spectres d'absorption et d'émission. L'absorption se fait vers n'importe quel état vibrationnel de l'état électronique final, alors que l'émission se fait à partir du plus bas état vibrationnel de l'état électronique excité.

IV.5.1.4. Propriétés Optiques

Les propriétés optiques des matériaux se manifestent sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus :

Absorption fondamentale : Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu'il y a absorption.

Emission spontanée : Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y a émission spontanée.

Emission stimulée : Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

L'absorption de la lumière par un milieu optique est caractérisée par son coefficient d'absorption α . Ceci est défini comme la fraction de la lumière absorbée dans une unité de longueur du milieu. Si le rayon se propage dans la direction z et l'intensité à une position z est $I(z)$, la décroissance de l'intensité sur un matériau d'épaisseur dz est donnée par [174] :

$$dI = -\alpha dz^* I(z) \quad (\text{IV-12})$$

Ceci peut être intégré pour obtenir la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{IV-13})$$

Où I_0 est l'intensité optique à $z = 0$. L'absorption, dépendante de la fréquence de l'onde lumineuse.

IV.5.1.5. Les excitons dans les matériaux massifs

Lorsqu'un électron est amené de la bande de valence à la bande de conduction celui-ci ressent toujours la force d'attraction coulombienne d'un trou restant dans la bande de valence. Notant qu'à très basse température (< 20 K), un trou dans la bande de valence et l'électron excité vers le prochain niveau ont tendance à former une paire, nommé "exciton". Etant donné que l'électron a une énergie de liaison faible. L'exciton a tendance à se recombiner et émettre de la lumière (luminescence).

Remarques

Il est possible pour un photon d'avoir juste assez d'énergie pour créer un exciton (lié par une paire électron-trou), mais pas assez d'énergie pour séparer l'électron et le trou (qui sont attirés électriquement chacun). Dans cette situation, il y a une distinction entre la « bande interdite optique » et « intervalle de bande électrique » (ou "transport gap"). La bande interdite optique est le seuil pour les photons d'être absorbés, tandis que l'écart de transport est le seuil pour créer une paire électron-trou qui n'est pas liée entre eux. (La largeur de bande interdite optique a une énergie plus faible que « transport de gap »).

IV.5.2. Etude théorique des propriétés optiques

IV.5.2.1. Calcul de la réponse d'un système à une excitation électrique

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 électromagnétique \vec{E} à l'induction électrique dans le solide \vec{D} . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides.

La détermination du comportement d'un diélectrique soumis à une onde électromagnétique d'intensité suffisamment faible peut se résumer au calcul de perturbation de ce système par cette onde. Nous ne donnerons ici que les grandes étapes de ce calcul.

Précisons tout de même que les formules sont obtenues dans le cadre suivant [175-176] :

i. Approximation adiabatique ou de Born-Oppenheimer. Les mouvements nucléaires et électroniques sont séparés, il n'y a donc pas de couplage électron-phonon, et les transitions indirectes sont interdites.

ii. Approximation de Koopman : Les effets de polarisation dynamique par le trou créé lors de la promotion d'un électron sont négligés. Ceci implique que les excitons ne sont pas pris en compte.

iii. nous considérons uniquement des composés dont la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide, il n'est donc pas nécessaire de tenir compte d'une absorption due à la présence de porteurs libres (transitions intra-bande).

Prenons, pour simplifier, le cas d'une onde se propageant selon y , les champs électrique et magnétique étant polarisés selon z et x , respectivement. L'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$W(t) = \frac{P^2}{2m} + \frac{e}{m} p \cdot A + \frac{e}{m} S \cdot B + \frac{e^2}{2m} A^2 \quad (\text{IV-14})$$

e et m étant la charge et la masse de l'électron, respectivement, A l'opérateur vecteur potentiel du quel dérive le champ électromagnétique, p l'opérateur d'impulsion, S l'opérateur de spin et B l'opérateur champ magnétique. Pour une intensité de la source suffisamment faible (cas général), le dernier terme est négligeable il est possible de développer la fonction exponentielle en puissance de qy .

$$e^{i(qy-\omega t)} = e^{i\omega t} [1 - i q y + \dots] \quad (\text{IV-15})$$

Le rapport entre les deux premiers termes est de l'ordre de grandeur de $\frac{a_0}{\lambda}$, (a_0 le rayon de Bohr) soit environ 10^{-4} pour le domaine UV-visible. De plus, pour le premier terme, sachant que :

$$A = A_0 e_x e^{i(qy-\omega t)} + A_0^* e_x e^{-i(qy-\omega t)} \quad (\text{IV-16})$$

L'approximation dipolaire électrique consiste à ne garder que le premier terme du développement et à négliger la partie magnétique. Ajoutons que nous ne prenons en compte que le premier terme de l'équation (IV-16) (terme d'absorption) et que nous négligeons le second (terme d'émission).

L'opérateur de perturbation dipolaire électrique s'écrit alors :

$$W(t) = W_{DE}(t) = \frac{-eE}{m\omega} p_z \sin(\omega t) \quad (\text{IV-17})$$

Cet Hamiltonien peut être exprimé de manière équivalente (en effectuant un changement de jauge) par :

$$W(t) = W_{DE}(t) = -DE = eEZ \cos(\omega t) \quad (\text{IV-18})$$

Où D est le moment dipolaire électrique associé à l'électron et Z la polarisation. Cette formule exprime plus clairement le fait que la perturbation est reliée au moment dipolaire électrique induit. Si nous appliquons ceci au cas d'une onde quelconque d'opérateur de polarisation e , le nombre de transition par unité de temps et de volume induit par une radiation de pulsation ω est alors [177] :

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle \right|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad (\text{IV-19})$$

Où e est le vecteur de polarisation du champ, i et f caractérisent les états initiaux et finaux et BZ représente la première zone de Brillouin. Le terme $\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$ représente les composantes de la matrice du moment dipolaire.

Le coefficient d'absorption α correspond à l'énergie absorbée par unité de temps et de volume divisée par le flux énergétique. W est donc directement relié à α par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{u \left(\frac{c}{n} \right)} \quad (\text{IV-20})$$

Où u est la densité d'énergie du flux, le produit de cette densité u par la vitesse de la radiation dans le matériau (c/n) donnant le flux énergétique. De plus

$$u = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2} / \alpha = \frac{\omega \varepsilon_2}{nc} \quad (\text{IV-21})$$

On obtient donc, pour le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe, $\varepsilon_2(\omega)$

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi e^2}{\omega^2 m^2} \right) \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle \right|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad (\text{IV-22})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre des états occupés et des états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$.

Nous retrouvons le lien que nous cherchions entre la composante imaginaire de la fonction diélectrique et le moment dipolaire induit.

De manière générale, les parties réelles et imaginaires d'une fonction réponse sont liées par les transformations de Kramers-Kronig si cette fonction respecte trois conditions :

- i.* Les pôles de la fonction se trouvent tous situés en dessous de l'axe des réels.
- ii.* La fonction tend vers 0 quand la fréquence tend vers l'infini.

iii. La partie réelle est paire par rapport à la fréquence ($f_1(\omega) = f_1(-\omega)$), alors que la partie imaginaire est impaire ($f_2(\omega) = -f_2(-\omega)$).

Dans le cas de la polarisabilité, $\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2$, ces conditions sont respectées. On a alors les relations de Kramers-Kronig [178]

$$\alpha_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \alpha_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV-23})$$

$$\alpha_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \alpha_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV-24})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par

$$P = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-\alpha} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+\alpha}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV-25})$$

D'où la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être extraite à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) = \text{Re } \varepsilon(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV-26})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du milieu. 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 de l'indice de réfraction n et de ε_1 , la condition (ii) n'est pas respectée, puisqu'ils tendent vers 1 quand la fréquence tend vers l'infini. Ceci est aisément contourné en utilisant les fonctions $N-I$ et $\varepsilon-I$, qui ont, elles, le bon comportement asymptotique. On a alors les relations :

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV-27})$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV-28})$$

Ou encore

$$n(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{2}} \right)^2 \quad (\text{IV-29})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [179, 180] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{IV-30})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [61] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (\text{IV-31})$$

Pour mieux expliciter les conséquences physiques de ces relations, simplifions l'équation (IV-27) en l'écrivant pour $\omega=0$ ($E=0$) :

$$n(0) = n_0 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{k(\omega')}{\omega'} d\omega' \quad (\text{IV-32})$$

L'équation (IV-32) montre que n_0 , aussi appelé indice à perte nulle est lié à l'intégrale de k sur tout le spectre, avec un facteur de pondération $\frac{1}{\omega'}$. De cette formule, nous déduisons que, plus l'absorption du composé est grande, plus n_0 sera fort. De plus, du fait du facteur de pondération $\frac{1}{\omega'}$, plus cette absorption n'est située à faible fréquence ($\frac{1}{\omega'}$ grand) et plus l'augmentation de n_0 sera importante [176].

IV.5.3. 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 (IV.14)**.

- 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 $\langle \varphi_{jk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$.

- Le calcul des composantes de $\varepsilon_2(\omega)$ et l'intégration sur la zone de *Brillouin* sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 14 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$. 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 $\varepsilon_1(\omega)$ est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δ_c . 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*. On encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

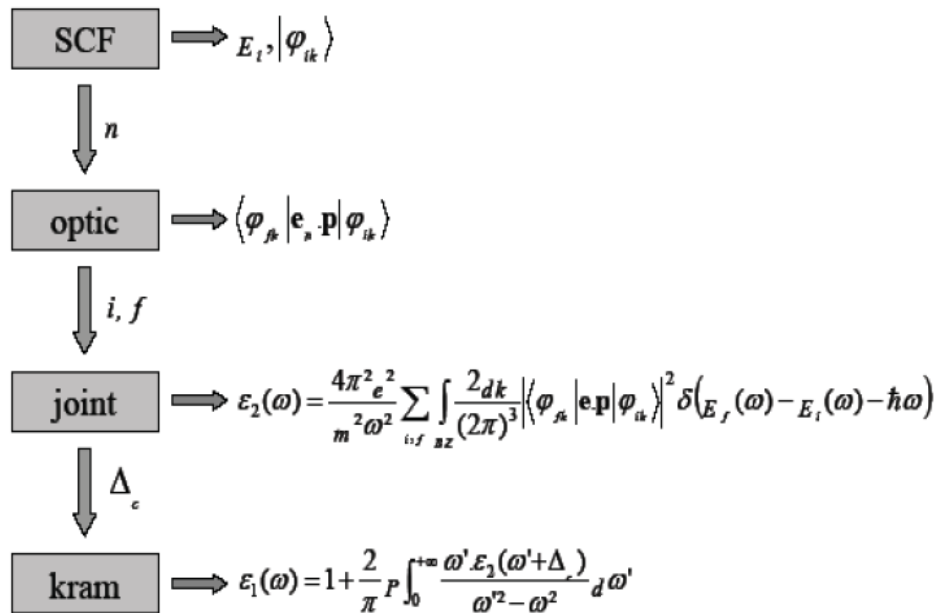


Figure (IV.14) : Schéma des différentes étapes de calcul de la constante diélectrique complexe.

IV.5.4. Résultats et discussions

Les propriétés optiques des cristaux sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, qui caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électromagnétique. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le cristal. La contribution interbande à la partie imaginaire de $\varepsilon(\omega)$ est calculée en additionnant les transitions d'états occupés à non occupés sur la zone de *Brillouin*, et la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être extraite à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

Pour décrire le comportement des hydrures complexes MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique. Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons utilisé un nombre de 20000 de points k dans la zone de *Brillouin*, parce que le calcul de ces propriétés exige un grand nombre de valeurs propres correspondant à des vecteurs propres.

En utilisant le paramètre du réseau optimisé, les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation *GGA* dans une gamme d'énergie allant de 0 à 14 eV.

IV.5.4.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie est illustrée sur la **Figure (IV.15)**. A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions interbandes.

La symétrie cubique (phase $\alpha\text{-NaBH}_4$) permet à un des composants non-nuls de tenseur diélectrique (optique) du second ordre correspondant au champ électrique \vec{E} étant dirigé le long d'axes z -cristallographique où les phases à haute pression $\beta\text{-NaBH}_4$, $\gamma\text{-NaBH}_4$ et $\beta\text{-LiAlH}_4$ permettent à deux composants non-nuls, à savoir $\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{\perp}(\omega)$ de caractériser complètement les propriétés optiques linéaires. Ce sont les parties imaginaires de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence. La symétrie orthorhombique (la phase $\gamma\text{-LiAlH}_4$) donne naissance à

trois composantes des fonctions diélectriques $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$, $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$. Pour la symétrie monoclinique ($P2_1/c$), il y a quatre composants $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$, $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$, $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$, et $\varepsilon_2^{xy}(\omega)$, tandis que la composante $\varepsilon_2^{xy}(\omega)$ est très petite de sorte que nous ne présenterons pas ici.

La **Figure (IV.15)** illustre la variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés MBH_4 et $MAIH_4$ ($M=Na, Li$) pour toutes les phases de l'étude. La similarité entre les structures de bande des phases β - $NaBH_4$ et γ - $NaBH_4$ donne lieu aux mêmes fonctions diélectriques avec le même écart optique indirecte d'environ 4.44 eV, comme on le voit dans les **Figure (IV.15) (b)** et **Figure (IV.15) (c)**. On constate que les composantes parallèles $\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$ et perpendiculaires $\varepsilon_2^{\perp}(\omega)$ de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence, montrent une grande anisotropie. Il convient de souligner que les deux $\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{\perp}(\omega)$ affichent des pics majeurs autour de 8.24 et 7.55 eV pour la phase β et 8.23 et 7.55 eV, pour la phase γ - $NaBH_4$ respectivement. Il y a quelques bosses situées sur les épaules droites du paquet principal de $\varepsilon_2^{\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$ pour les phases β - $NaBH_4$ et γ - $NaBH_4$. Le pic principal dans le spectre de $\varepsilon_2^{\perp}(\omega)$ résulte de transitions au niveau de Z, près de Γ et dans $\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$ les transitions à proximité de R. Le pic principal est à des énergies 7.47 eV et le second est à 8.47eV.

Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 6.62, 6.51 et 6.35 eV pour les phases α - $LiBH_4$, β - $LiBH_4$ et γ - $LiBH_4$ respectivement **Figure (IV.15) (d, e et f)**. Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques indirects ($\Gamma \rightarrow U$), ($\Gamma \rightarrow K$) et ($\Gamma \rightarrow \Gamma-Z$). Le maximum de l'absorption pour les trois composés est situé à 8.63, 8.99 et 8.77 eV pour α - $LiBH_4$, β - $LiBH_4$ et γ - $LiBH_4$ respectivement.

Au cours des trois phases de $LiAlH_4$, les fonctions diélectriques augmentent fortement au-dessus de 4-5 eV et atteint sa hauteur entre 6 et 7 eV. La réponse diélectrique maximale de $LiAlH_4$ en phase α est légèrement inférieure à celui des phases β et γ , mais la forme des spectres α et γ est notablement similaire.

Les courbes $\varepsilon_2(\omega)$ représentées sur la **Figure (IV.15) (g)** pour α - $LiAlH_4$ sont caractérisées par un pic d'absorption majeur le long de chaque axe cartésien. Ce qui attire l'attention dans cette structure est la présence d'un épaulement dans la direction z dans la région d'énergie inférieure et

pour l'énergie photonique supérieure à celles correspondant aux pics moyens, $\varepsilon_2(\omega)$ présente trois épaulements, l'un suivant l'axe y et les autres le long de l'axe des x .

Pour β - $LiAlH_4$, il ressort clairement de la **Figure (IV.15) (h)** que chaque composant a un pic d'absorption. $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ est le plus haut et est déplacé vers l'énergie inférieure. Il y a un épaulement intense à 5.23 eV dans la direction x . Au-dessus de l'énergie de l'absorption diélectrique maximale, $\varepsilon_2(\omega)$ diminue.

Une légère anisotropie est observée entre les composantes de $\varepsilon_2(\omega)$ pour α - $LiAlH_4$, en particulier dans la région des pics principaux. Cependant pour la phase β , les composants absorbants sont clairement séparés les uns des autres, notamment dans la zone d'absorption intense. La forme des courbes $\varepsilon_2(\omega)$ est remarquablement similaire à celle obtenue dans [160] où Setten et al. ont mené une étude récente sur la fonction diélectrique moyenne directionnelle de $LiAlH_4$. Nous voyons une légère queue à énergie inférieure pour β - $LiAlH_4$.

La première absorption commence aux énergies 5.1 et 4.3 eV pour α - $LiAlH_4$ et β - $LiAlH_4$, respectivement. Cela provient de transitions indirectes et directs respectivement de la bande de valence supérieure à la bande de conduction juste au-dessus du point Γ . Pour α - $LiAlH_4$, le seuil est légèrement supérieur à la bande indirecte calculée (4.56 eV). La partie absorbante de la fonction diélectrique augmente rapidement au-dessus du seuil. Le pic majeur se produisant à 6.70 eV, le long de l'axe des x .

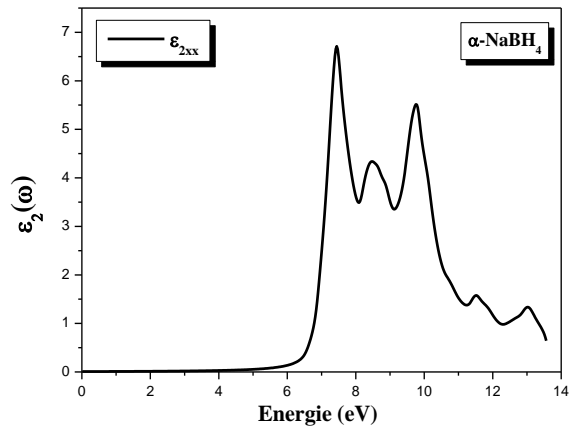
Pour β - $LiAlH_4$, l'absorption diélectrique débute au-dessus du seuil correspondant à la bande directe calculée (4.27 eV).

Les résultats de calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie allant de 0 à 14 eV pour les phases α , β et γ du composé $NaAlH_4$ sont illustrés dans la **Figure (IV.15) (j, k et m)**. L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous, et les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspondent aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 4.31, 2.48, 4.50 eV pour $NaAlH_4$, α , β et γ , respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, alors les valeurs des points critiques correspondent la transition (Γ - X) pour α - $NaAlH_4$, ($\Gamma \rightarrow A$ - T) β - $NaAlH_4$ et la transition

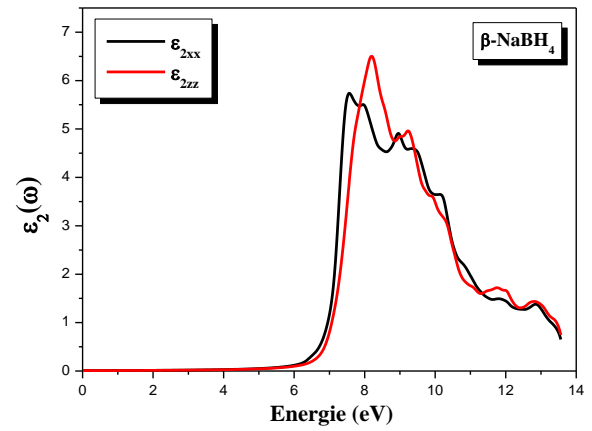
($\Gamma \rightarrow Y-T$) pour γ - $NaAlH_4$. Ainsi, nous remarquons à côté du pic fondamental les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, sont situés à 6.13, 5.51, 6.10 eV.

IV.5.4.2. Coefficient d'extinction

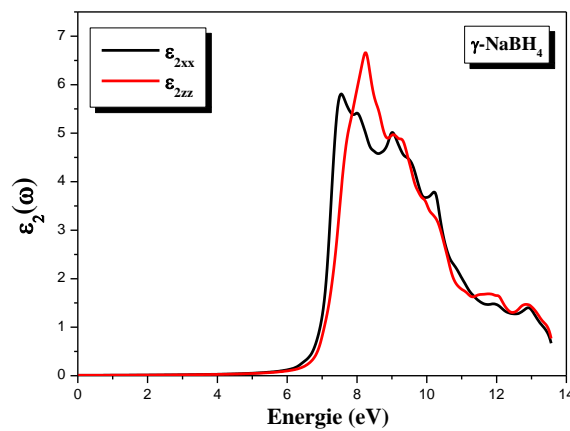
L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est montrée sur la **Figure (IV.16)**. Les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 9.97, 9.31, 10.32 eV (6.7, 5.7, 5.80 eV) respectivement pour les phases α , β et γ du composé $NaBH_4$ ($NaAlH_4$) correspond au zéro de $\varepsilon_1(\omega)$. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.



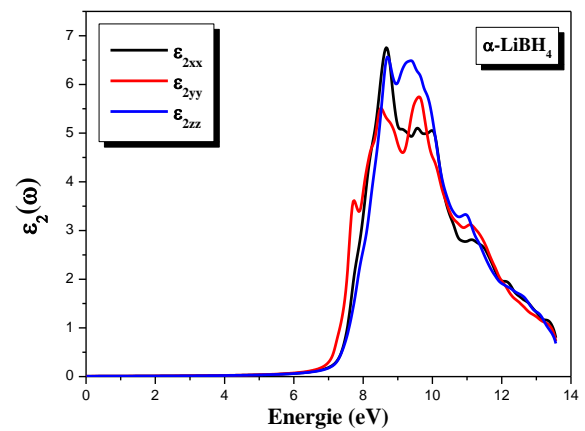
(a)



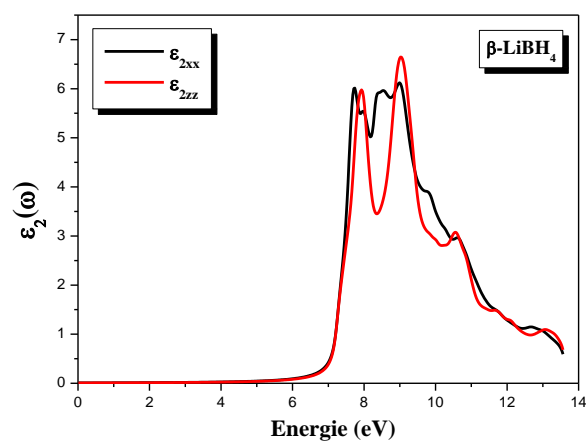
(b)



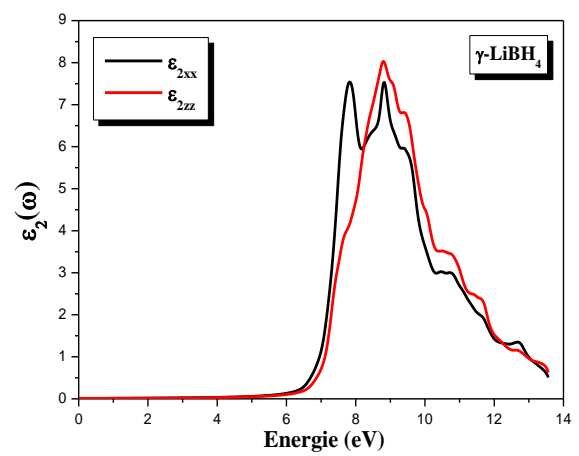
(c)



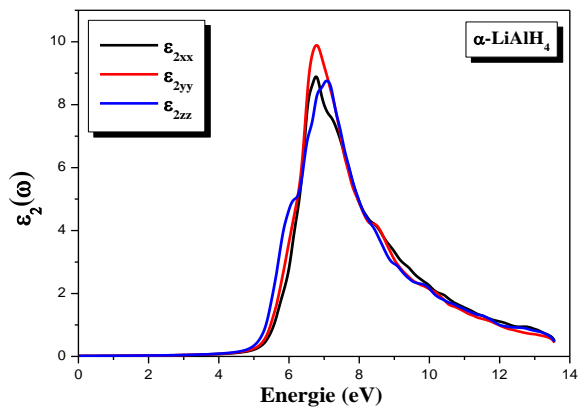
(d)



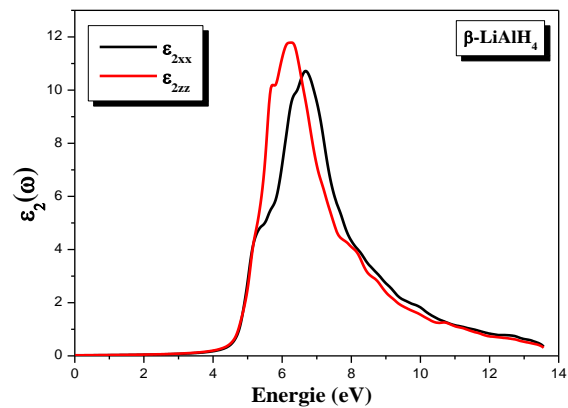
(e)



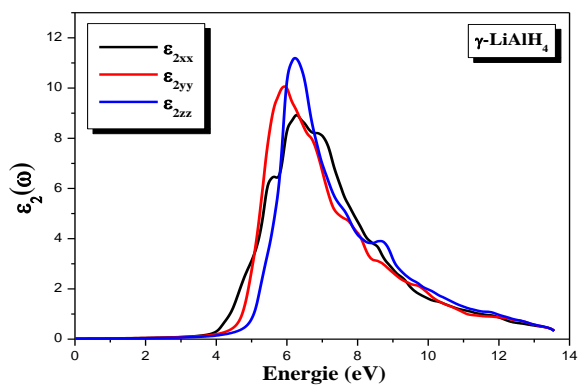
(f)



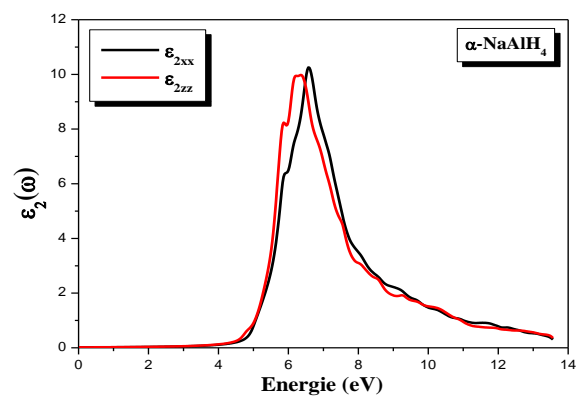
(g)



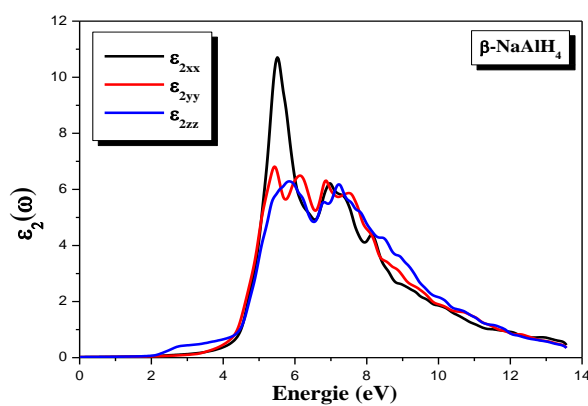
(h)



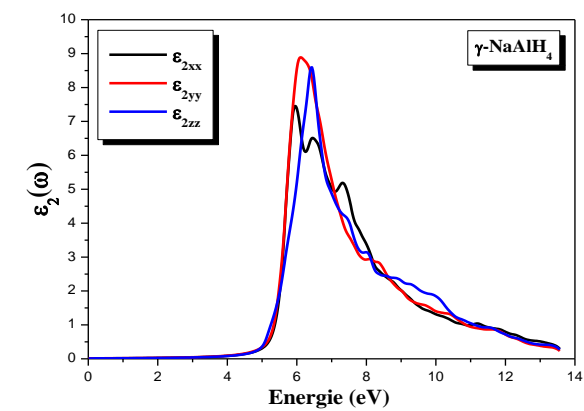
(i)



(j)

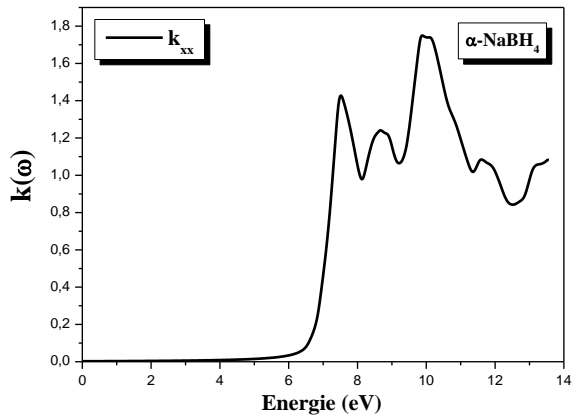


(k)

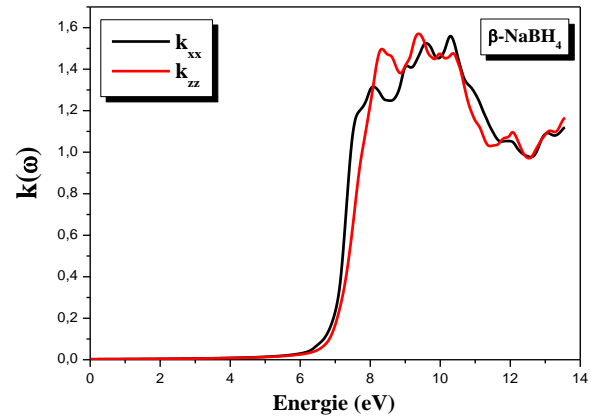


(m)

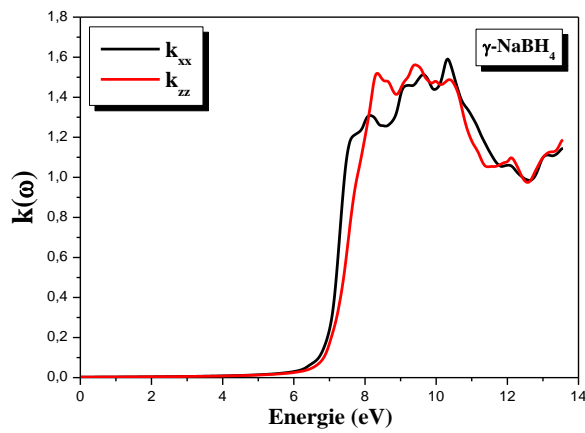
Figure (IV.15) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec GGA.



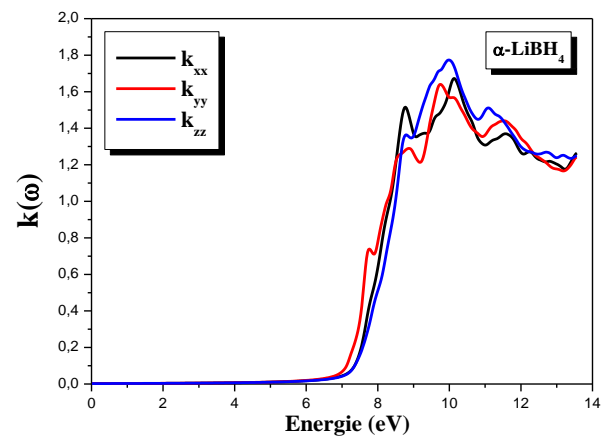
(a)



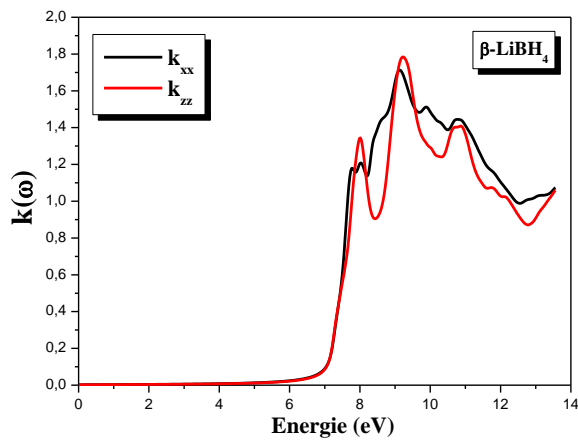
(b)



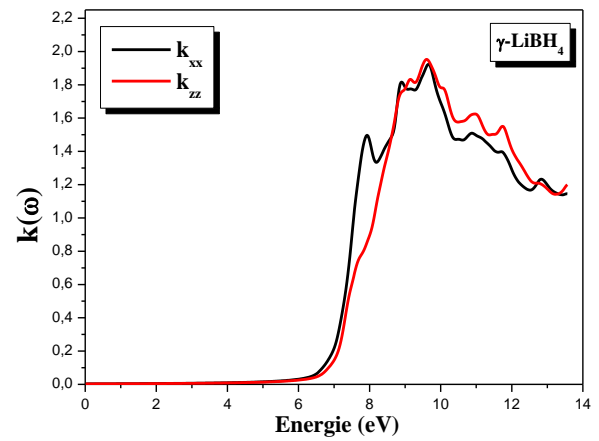
(c)



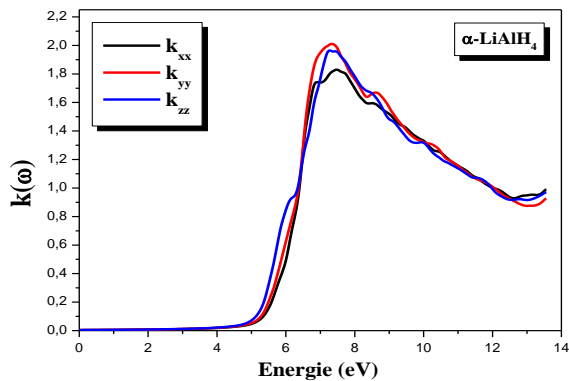
(d)



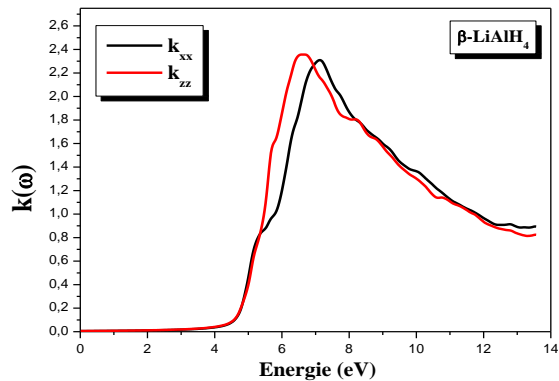
(e)



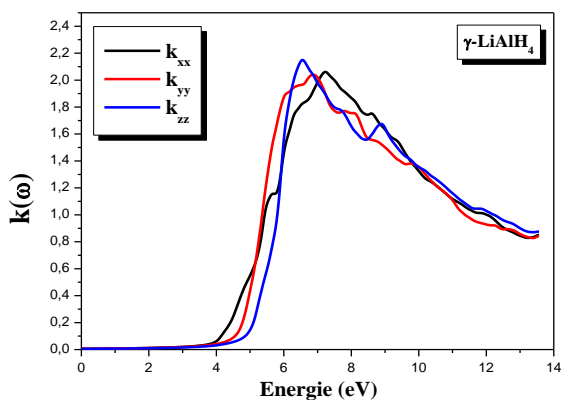
(f)



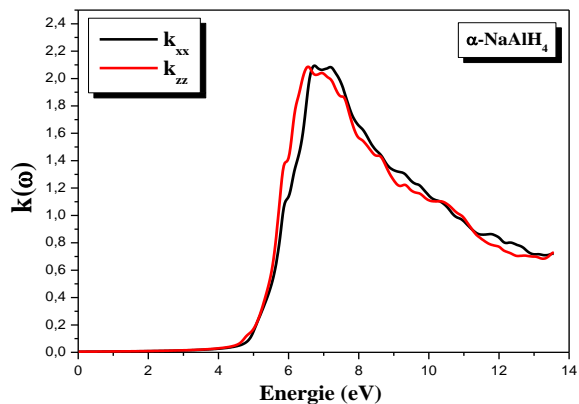
(e)



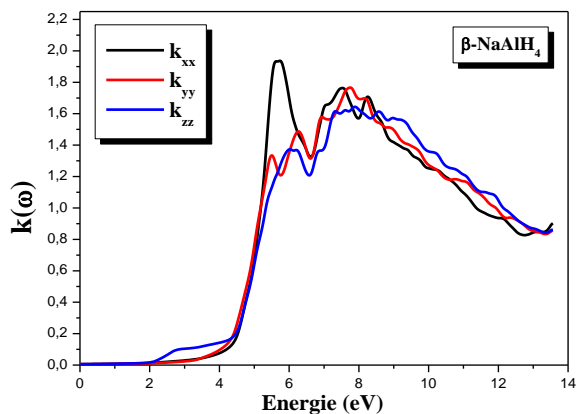
(f)



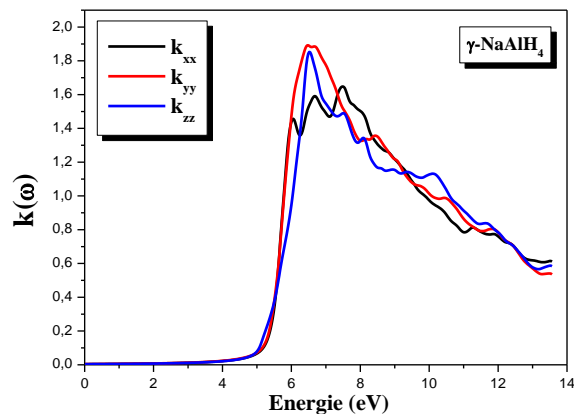
(g)



(h)



(i)



(j)

Figure (IV.16) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec GGA.

IV.5.4.3. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ au moyen des transformations de Kramers-Kronig [181] comme le montre la **Figure (IV.17)**. Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ à partir de la limite de la fréquence nulle de $\varepsilon_1(\omega)$ ont été calculées et elles sont listées dans le **Tableau (IV.9)**.

On note que ces spectres optiques représentés dans cette figure sont similaires avec des petites différences (la position et la hauteur des pics). La **Figure (IV.17) (a-m)** montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $LiBH_4$, $NaBH_4$, $LiAlH_4$ et $LiAlH_4$. Le passage à zéro des spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

La **Figure (IV.17)** montre qu'à partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie dispersive $\varepsilon_1(\omega)$ atteint de nouveau le zéro pour $MAIH_4$ tels que ($M=Na, Li$), à environ 10.4, 12.4 et 11.52 eV pour $\alpha-LiAlH_4$, $\beta-LiAlH_4$ et $\gamma-LiAlH_4$ respectivement et à environ 11.5, 11.6 et 10.81 eV pour $\alpha-NaAlH_4$, $\beta-NaAlH_4$ et $\gamma-NaAlH_4$ respectivement.

La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 9.75 eV (9.78 eV) pour $\alpha-LiBH_4$ ($\alpha-NaBH_4$), 9.15 eV (9.31 eV) et 9.10 eV (9.32 eV) pour $\beta-LiBH_4$ ($\beta-NaBH_4$) et $\gamma-LiBH_4$ ($\gamma-NaBH_4$) respectivement. Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de zéro puis le spectre devient négatif, un minimum suivi par une lente progression vers zéro aux environs de 11.05 eV (11.38 eV) pour $\alpha-LiBH_4$ ($\alpha-NaBH_4$), 11.66 eV (11.82 eV) pour $\beta-LiBH_4$ ($\beta-NaBH_4$) et 10.40 eV (11.50 eV) pour $\gamma-LiBH_4$ ($\gamma-NaBH_4$). Le pic ayant l'intensité la plus élevée est observé dans la phase $\gamma-LiBH_4$ et $\beta-NaBH_4$.

De la **Figure (IV.17)**, on peut voir une grande anisotropie dans la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les quatre composés à proximité du pic principal. De plus, $LiAlH_4$ montre une plus grande constante à haute fréquence diélectrique que celle de $NaBH_4$ dans toutes

les phases. Ce fait est expliqué par le modèle de Penn $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$ [182], la bande interdite

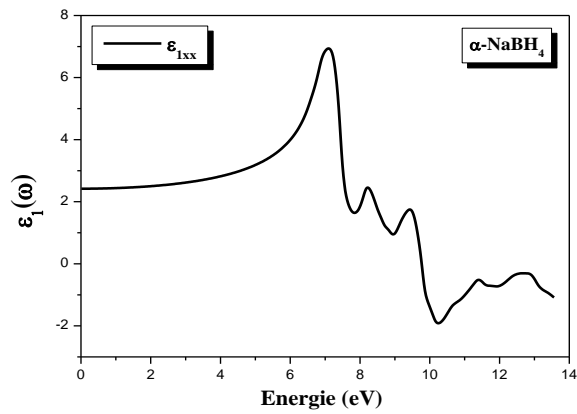
de $NaBH_4$ est plus grande que celle du composé $LiAlH_4$. C'est-à-dire on constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.

En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de fréquence on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et les spectres de réflectivité $R(\omega)$.

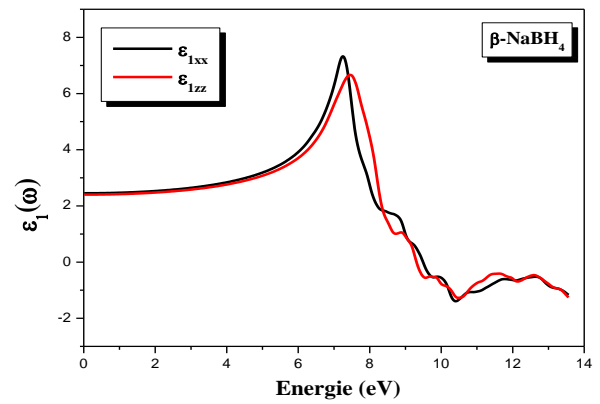
L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Les spectres sont représentés sur la **Figure (IV.18)** où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. L'indice de réfraction statique calculé $n(0)$ est résumé dans le même Tableau avec $\varepsilon_1(0)$. Notez dans le **Tableau (IV.9)** à titre d'exemple que le β - $LiAlH_4$ avec son gap énergétique plus petit que α - $LiAlH_4$ a des valeurs les plus élevées de la constante diélectrique statique et de l'indice de réfraction statique. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont anisotropes.

Tableau (IV.9) : $\varepsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ des composés MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) dans *LDA, GGA, EV-GGA* et *mBJ*.

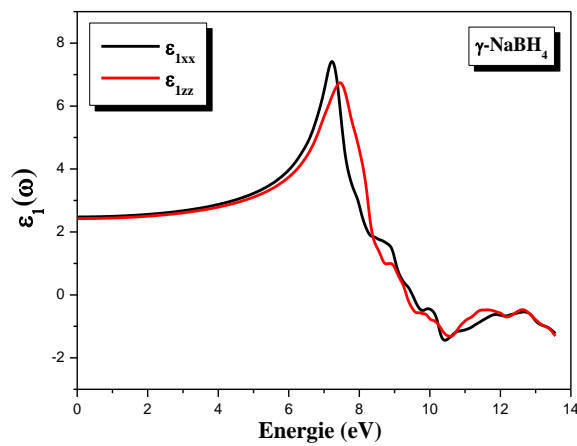
Les composés	$\varepsilon_1(0)$						$n(0)$					
		GGA	LDA	EVGGA	mBJ GGA	mBJ LDA		GGA	LDA	EVGGA	mBJ GGA	mBJ LDA
α -NaBH ₄	ε_{1xx}	2.4198	2.6155	2.05436	1.4040	1.3999	n_{xx}	1.5556	1.6172	1.4333	1.1849	1.1828
	ε_{1zz}	2.4019	2.5772	2.00928	1.4522	1.4689	n_{zz}	1.5498	1.6053	1.4174	1.2051	1.2120
β -NaBH ₄	ε_{1xx}	2.4505	2.6381	2.05069	1.4754	1.4978	n_{xx}	1.5654	1.6242	1.4320	1.2146	1.2238
	ε_{1zz}	2.4019	2.5772	2.00928	1.4522	1.4689	n_{zz}	1.5498	1.6053	1.4174	1.2051	1.2120
γ -NaBH ₄	ε_{1xx}	2.4763	2.6456	2.07199	1.5096	1.4984	n_{xx}	1.5736	1.6265	1.4394	1.2286	1.2241
	ε_{1zz}	2.4245	2.5834	2.02925	1.4822	1.4701	n_{zz}	1.5571	1.6073	1.4245	1.2174	1.2125
α -LiBH ₄	ε_{1xx}	2.3556	2.5023	2.0081	1.6497	1.6454	n_{xx}	1.5348	1.5818	1.4170	1.2844	1.2827
	ε_{1yy}	2.3978	2.6313	2.0166	1.6693	1.7260	n_{yy}	1.5484	1.6221	1.4200	1.2920	1.3138
	ε_{1zz}	2.3910	2.4932	2.0528	1.6785	1.6564	n_{zz}	1.5463	1.5790	1.4327	1.2956	1.2870
β -LiBH ₄	ε_{1xx}	2.4194	2.6220	2.0717	1.6370	1.6378	n_{xx}	1.5554	1.6187	1.4393	1.2794	1.2798
	ε_{1zz}	2.2712	2.4599	1.9635	1.5783	1.5732	n_{zz}	1.5070	1.5684	1.4012	1.2563	1.2542
γ -LiBH ₄	ε_{1xx}	2.7251	2.9588	2.2382	1.8021	1.8054	n_{xx}	1.6508	1.7201	1.4960	1.3424	1.3436
	ε_{1zz}	2.6697	2.8880	2.2035	1.7396	1.7498	n_{zz}	1.6339	1.6994	1.4844	1.3189	1.3228
α -LiAlH ₄	ε_{1xx}	3.1259	3.5331	2.42721	2.1888	2.3117	n_{xx}	1.7680	1.8796	1.5579	1.4794	1.5204
	ε_{1yy}	3.2199	3.6498	2.47991	2.2501	2.3639	n_{yy}	1.7944	1.9104	1.5747	1.5000	1.5375
	ε_{1zz}	3.2367	3.6622	2.49646	2.2428	2.3649	n_{zz}	1.1799	1.9137	1.5800	1.4976	1.5378
β -LiAlH ₄	ε_{1xx}	3.8451	4.2535	2.86687	2.6945	2.7079	n_{xx}	1.9609	2.0624	1.6931	1.6415	1.6455
	ε_{1zz}	4.0042	4.485	2.94466	2.7706	2.8102	n_{zz}	2.0010	2.1177	1.7160	1.6645	1.6763
γ -LiAlH ₄	ε_{1xx}	3.8972	4.3950	2.88791	2.8058	2.8628	n_{xx}	1.9741	2.0964	1.6999	1.6750	1.6920
	ε_{1yy}	3.8602	4.3550	2.85668	2.8047	2.8564	n_{yy}	1.9647	2.0868	1.6901	1.6747	1.6901
	ε_{1zz}	3.6497	4.0347	2.76212	2.7001	2.7292	n_{zz}	1.9104	2.0086	1.6619	1.6432	1.6520
α -NaAlH ₄	ε_{1xx}	3.2440	3.6257	2.5151	2.0603	2.0795	n_{xx}	1.8011	1.9041	1.5859	1.4353	1.4420
	ε_{1zz}	3.3096	3.7283	2.5227	2.0786	2.1085	n_{zz}	1.8192	1.9309	1.5896	1.4417	1.4521
β -NaAlH ₄	ε_{1xx}	3.8189	4.1854	2.9105	3.4532	2.3513	n_{xx}	1.9542	2.0458	1.7060	1.8583	1.5334
	ε_{1yy}	3.7129	4.0786	2.8350	3.8744	2.3548	n_{yy}	1.9269	2.0195	1.6837	1.9683	1.5345
	ε_{1zz}	3.7434	4.1417	2.8386	3.5643	2.3143	n_{zz}	1.9348	2.0351	1.6848	1.8879	1.5212
γ -NaAlH ₄	ε_{1xx}	2.8373	3.1562	2.2718	1.9605	1.9679	n_{xx}	1.6844	1.7766	1.5072	1.4001	1.4028
	ε_{1yy}	2.9416	3.2629	2.3439	2.0052	1.9975	n_{yy}	1.7151	1.8063	1.5310	1.4160	1.4133
	ε_{1zz}	2.7984	3.1052	2.2589	1.9321	1.9366	n_{zz}	1.6728	1.7621	1.5029	1.3900	1.3916



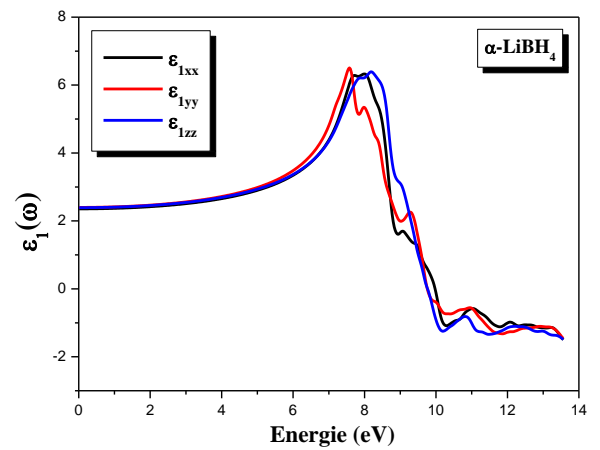
(a)



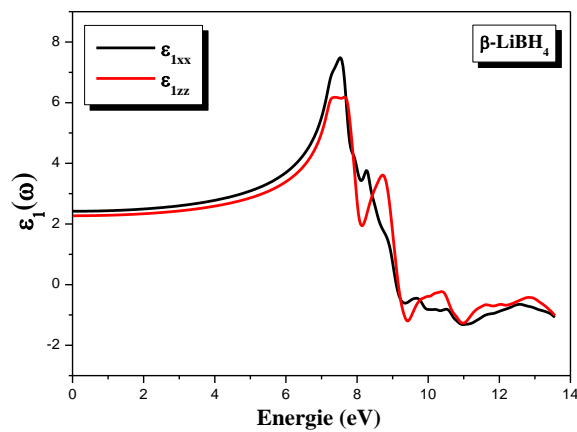
(b)



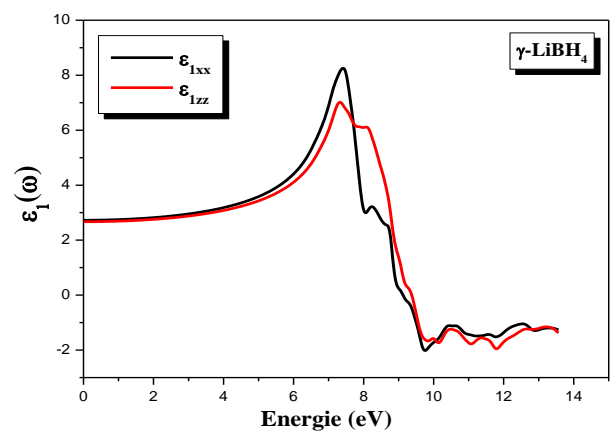
(c)



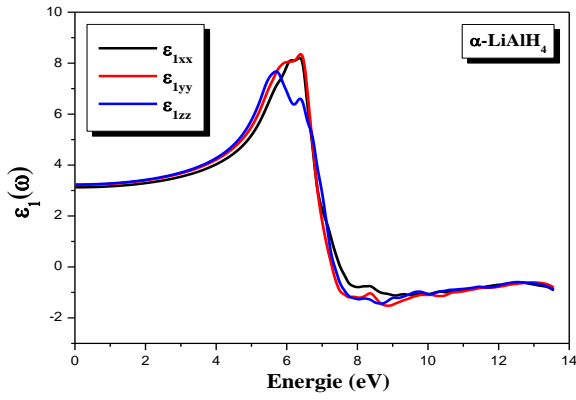
(d)



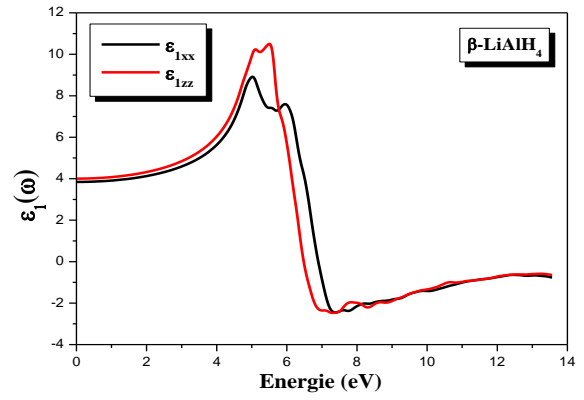
(e)



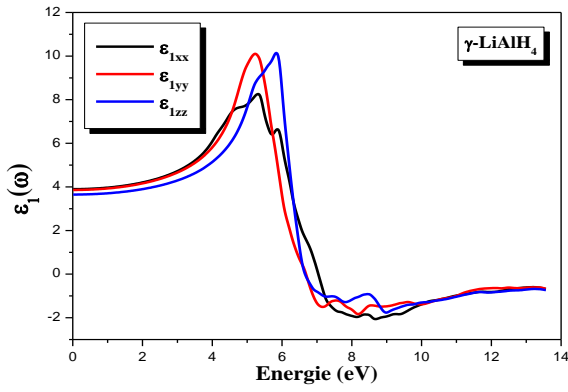
(f)



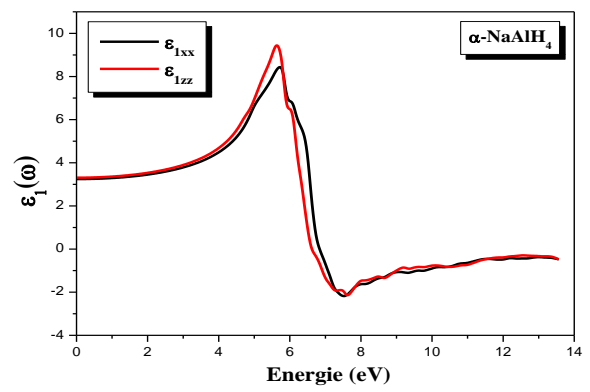
(g)



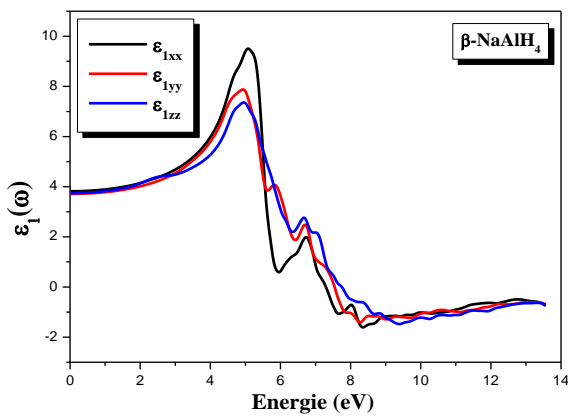
(h)



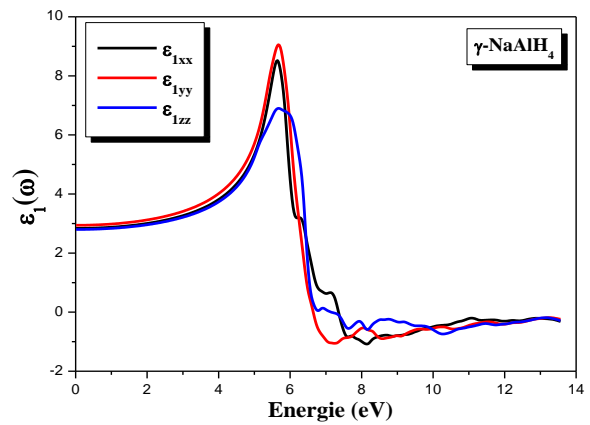
(i)



(j)

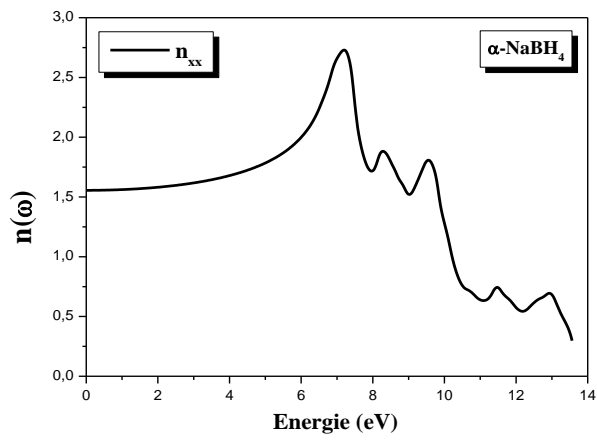


(k)

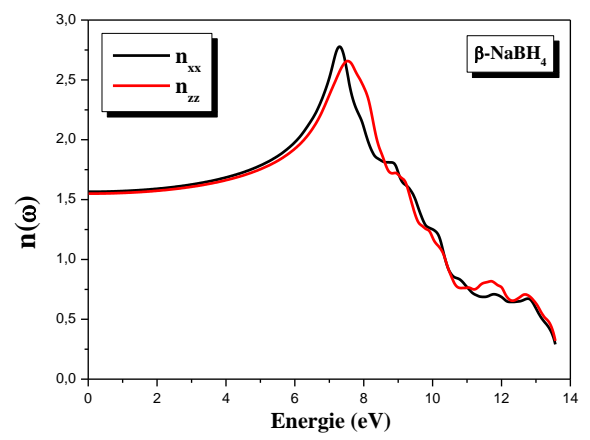


(m)

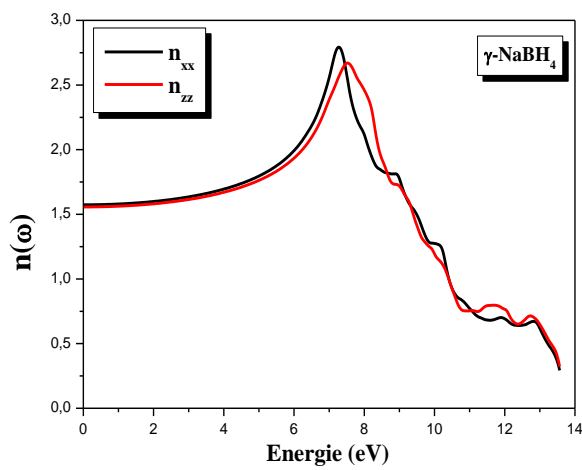
Figure (IV.17) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec GGA.



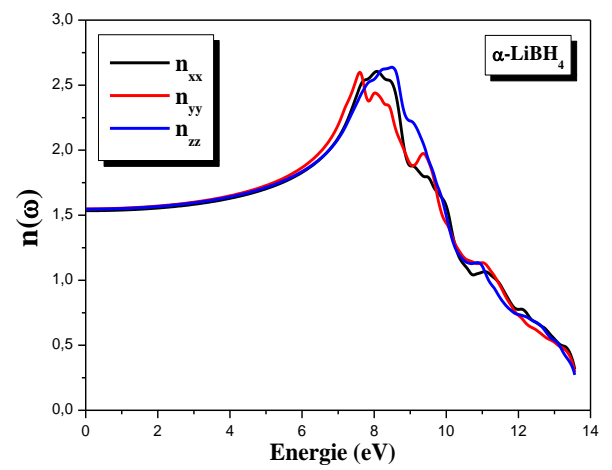
(a)



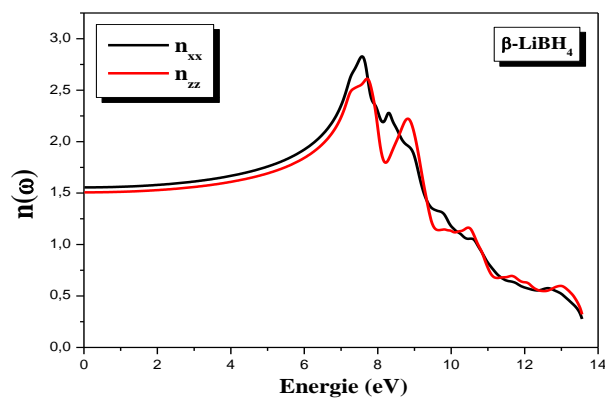
(b)



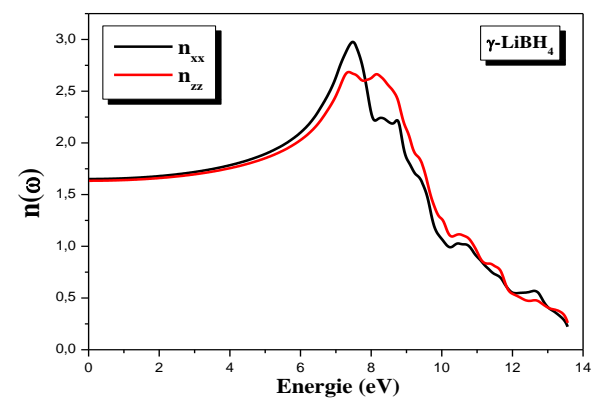
(c)



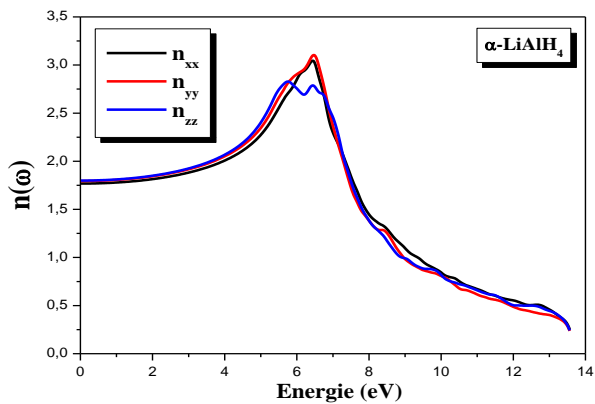
(d)



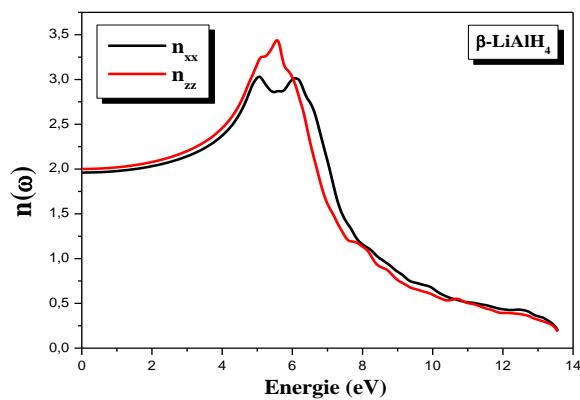
(e)



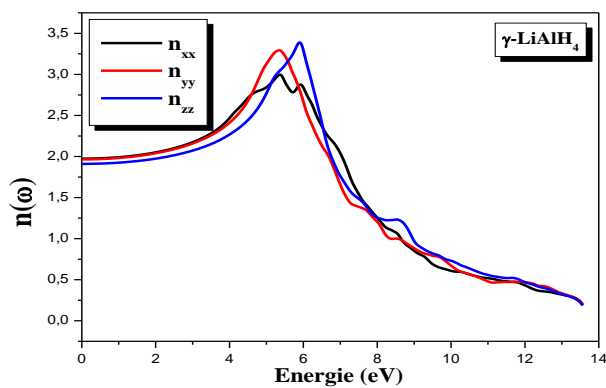
(f)



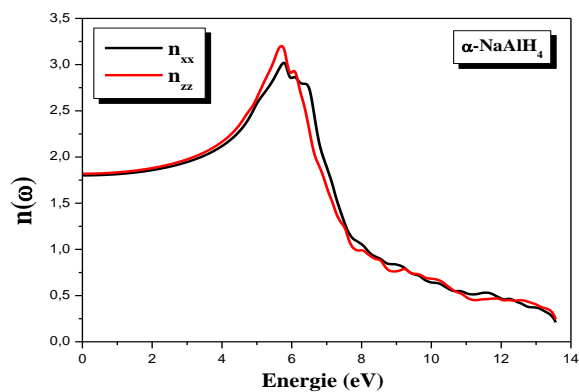
(g)



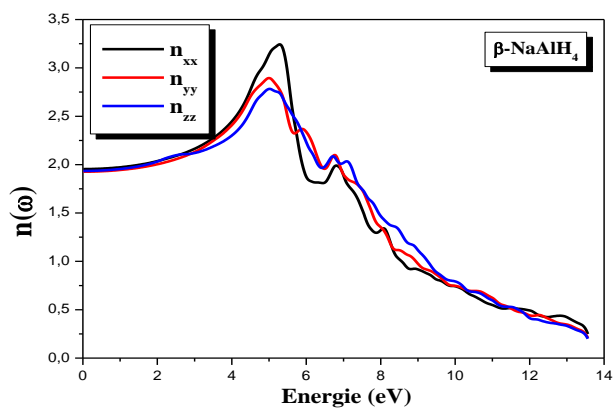
(h)



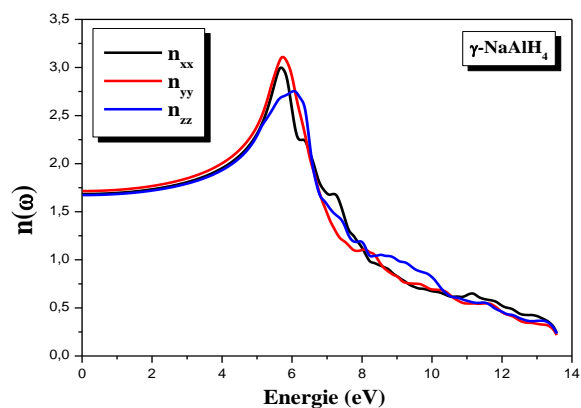
(i)



(j)



(k)



(m)

Figure (IV.18) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés NaBH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4 et NaAlH_4 avec GGA.

IV.5.4.4. Le spectre de réflectivité

Selon la **Figure (IV.19)**, on observe que, à basses énergies ces hydrures possèdent une petite réflectivité. Elle commence à 5% pour MBH_4 ($M=Na, Li$), et environ 10% pour $LiAlH_4$ (8% α - $NaAlH_4$, 10% β - $NaAlH_4$ et 7% γ - $NaAlH_4$) puis une augmentation rapide de la réflexion se produit à des énergies intermédiaires et élevées. Le maximum de réflectivité forte se produit à des énergies plus élevées autour de 13.5 eV pour les hydrures complexes MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$), dans toutes les phases. Ces maximales de réflectivité résultent de transitions interbandes.

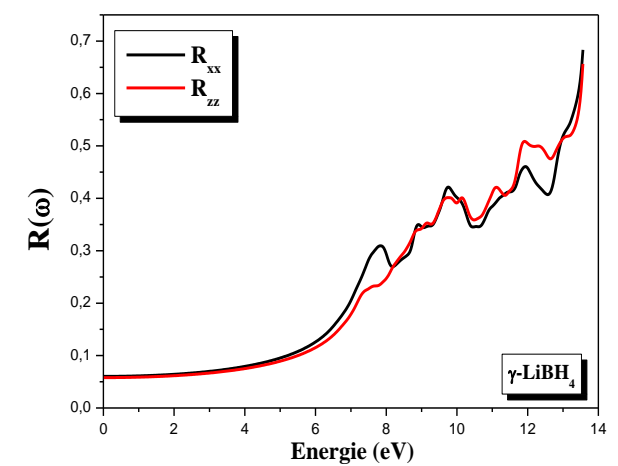
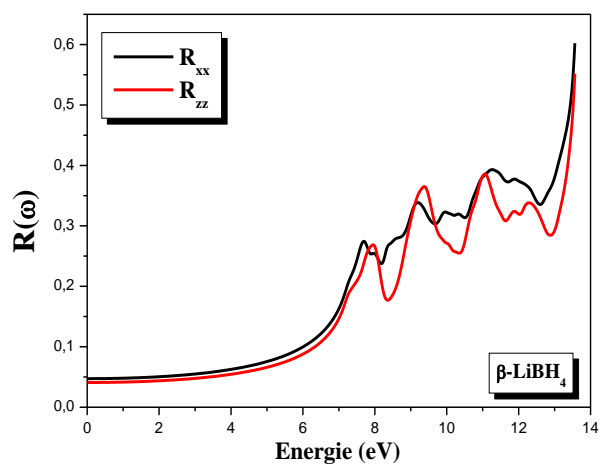
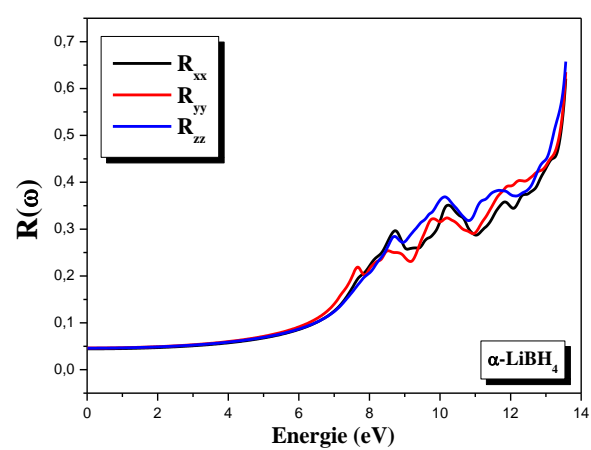
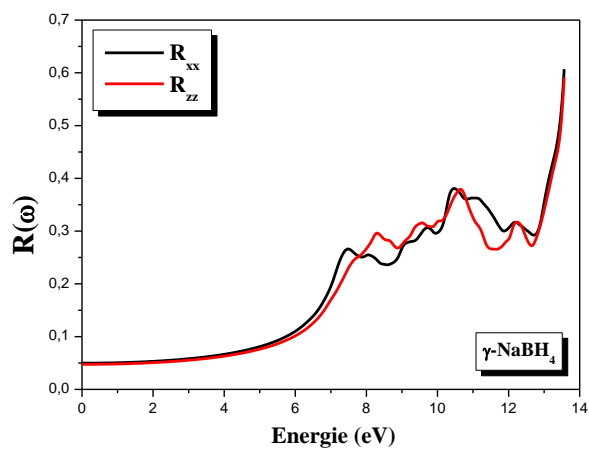
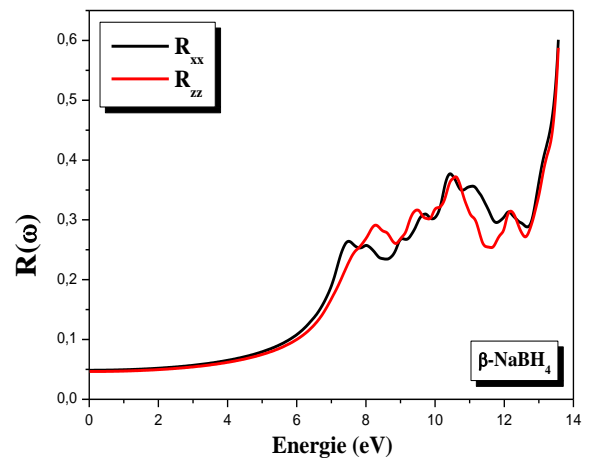
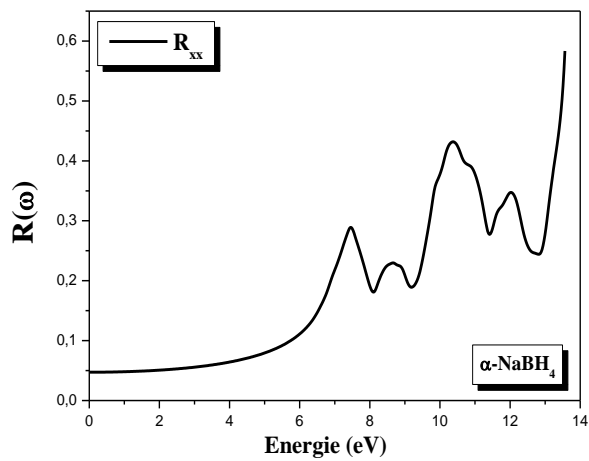
IV.5.4.5. Le coefficient d'absorption

Les coefficients d'absorption de $NaBH_4$, $LiBH_4$, $NaAlH_4$ et de $LiAlH_4$ dans toutes les phases sont présentés à la **Figure (IV.20)**. Nous notons que dans les basses énergies, le coefficient d'absorption augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale à des énergies plus élevées.

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est plus grand (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour α - $LiAlH_4$, le pic fort est observé à 7.44 eV le long de l'axe y . Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 7.44-8.80 eV. Pour α - $NaBH_4$, I_{xx} le plus élevé se produit à 10.08 eV.

Pour β - $LiAlH_4$ (β - $NaBH_4$), I_{zz} le plus élevé se produit à 6.78 (10.42) eV avec le pic principal le long de l'axe des x à 7.22(10.32) eV.

Pour γ - $LiAlH_4$ (γ - $NaBH_4$), I_{xx} est le plus élevé et se produit à 8.63 (10.35) eV avec des spectres d'absorption indiquant des maximums dans la gamme d'énergie 6.65-9.51 (8.96-10.71) eV.



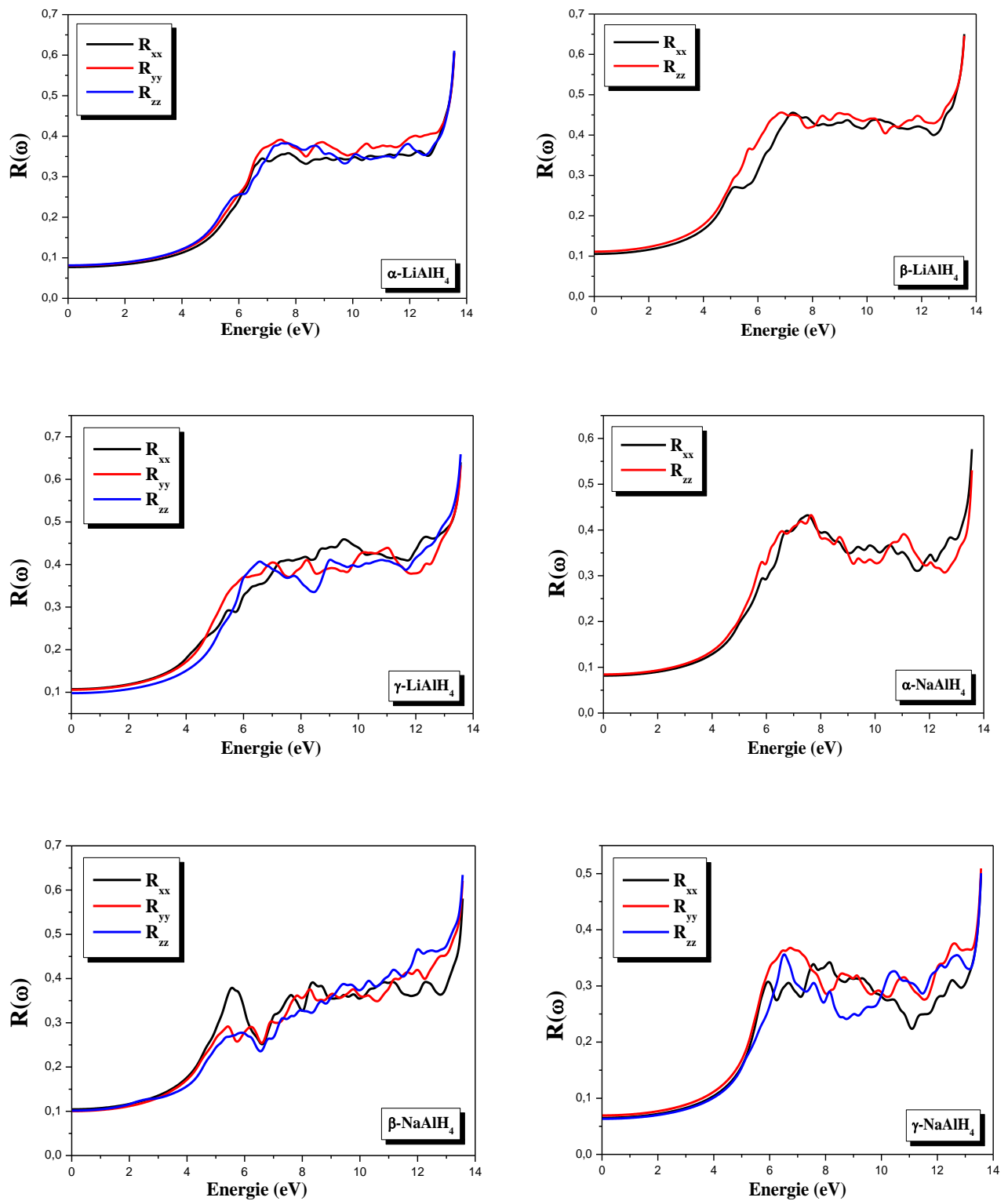
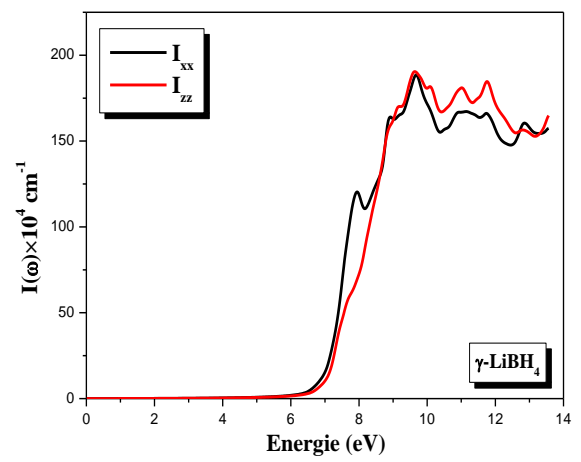
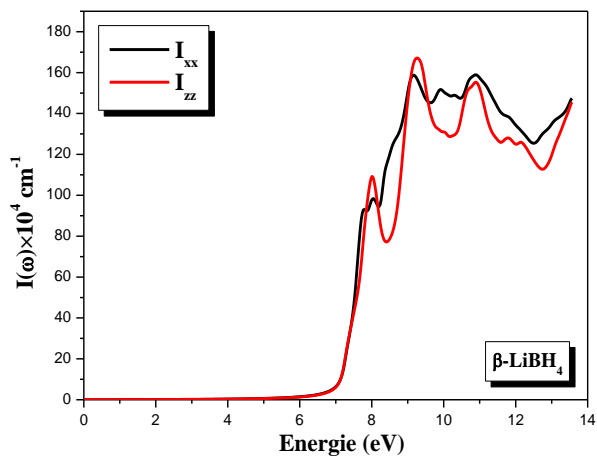
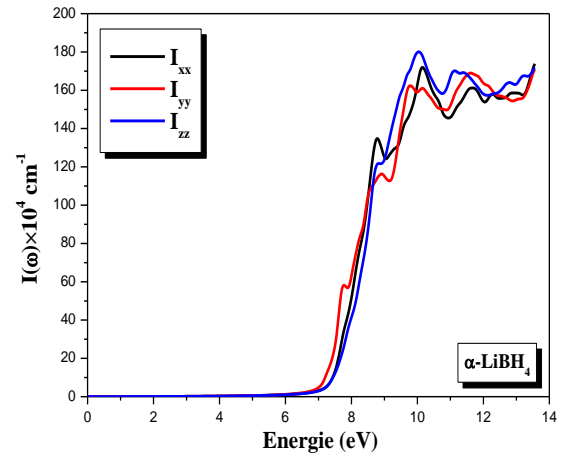
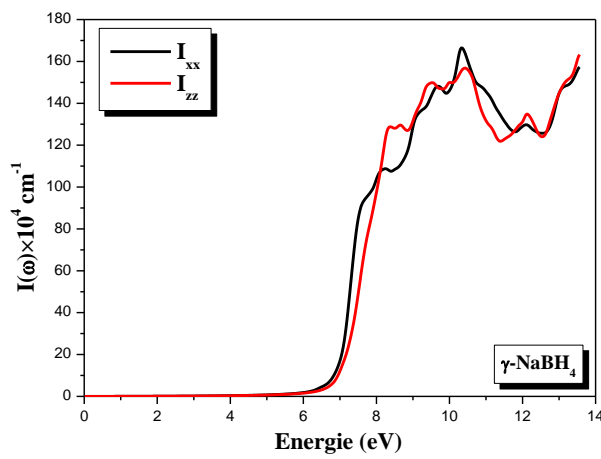
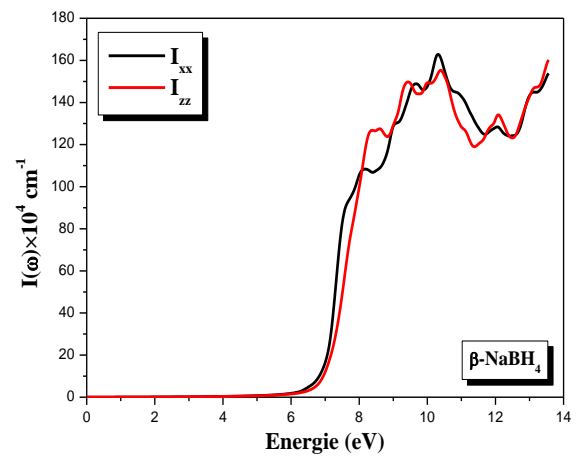
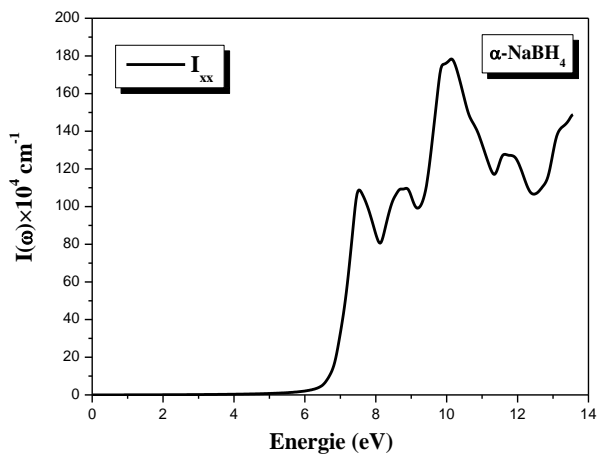


Figure (IV.19) : Spectres de réflectivité des composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ avec GGA.



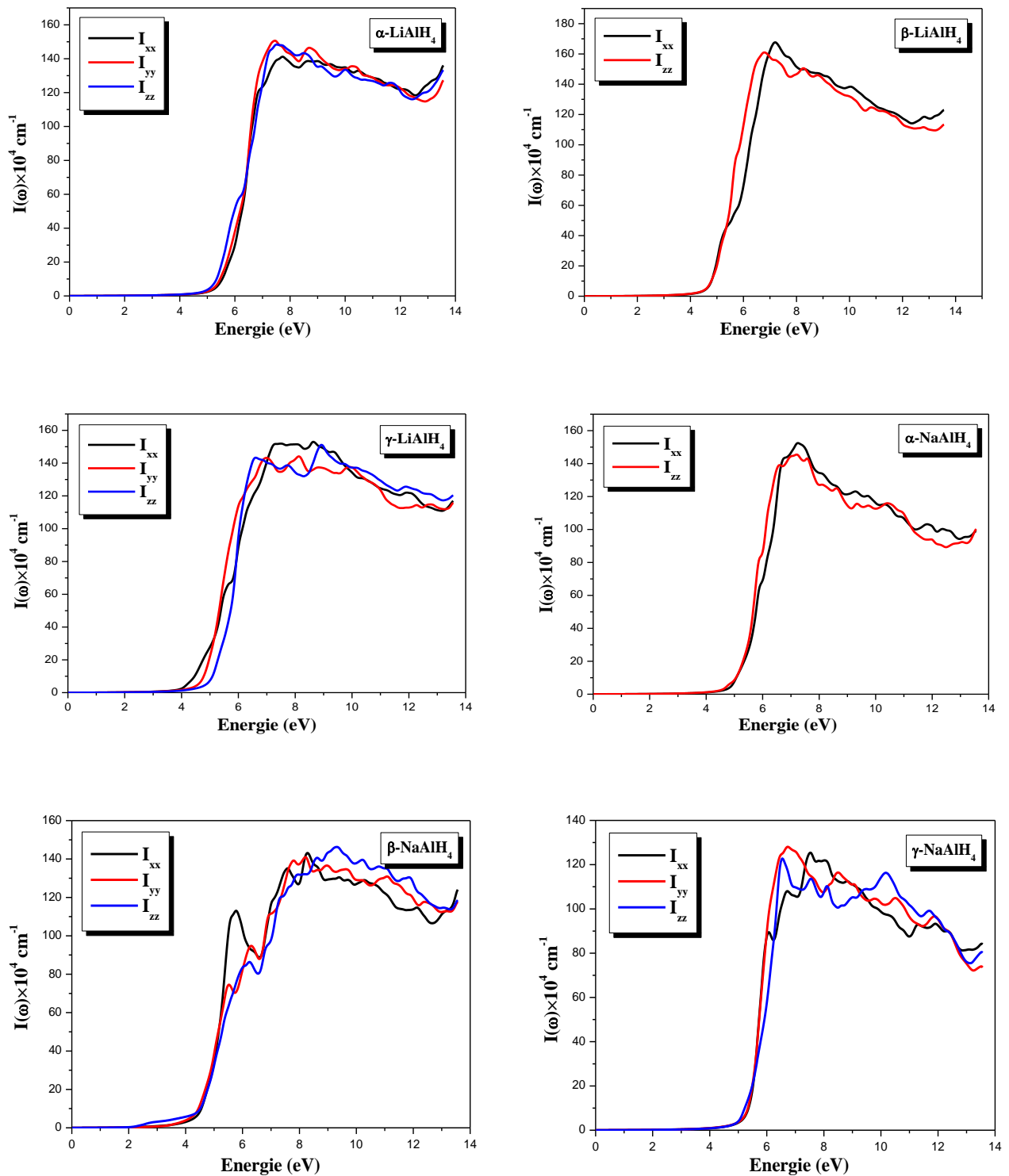


Figure (IV.20) : Le coefficient d'absorption des composés NaBH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4 et NaAlH_4 avec GGA.

IV.5.4.6. La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est un facteur important décrivant la perte d'énergie des électrons rapides traversant le matériau. La fonction de perte d'énergie peut être évaluée à partir de la fonction diélectrique. Elle peut être décrite par l'expression :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{IV-33})$$

Qui peut aussi être écrite comme suit

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{IV-34})$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure (IV.21)**.

Comme le montre la **Figure (IV.21)**, les spectres de perte d'énergie présentent des valeurs significatives dans la région énergétique comprise entre 11.7 et 13.7 eV pour $\alpha\text{-LiAlH}_4$ (11.82 et 13.48 eV pour $\alpha\text{-NaAlH}_4$). Le pic intense est observé à une énergie de 12.96 et 13.23 eV pour $\alpha\text{-LiAlH}_4$ et $\alpha\text{-NaAlH}_4$ respectivement le long de tous les axes cartésiens.

En ce qui concerne $\beta\text{-LiAlH}_4$ ($\beta\text{-NaAlH}_4$), sa gamme d'énergie 12.3-13.3 eV (12.17-13.40 eV) se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le long de l'axe z est le plus élevé à une énergie de 13.12 eV pour $\beta\text{-LiAlH}_4$ et le pic le long de l'axe x est le plus élevé à une énergie de 12.74 eV pour $\beta\text{-NaAlH}_4$.

Le pic intense est observé à une énergie de 13.18 eV pour $\gamma\text{-LiAlH}_4$ et 13.29 eV pour $\gamma\text{-NaAlH}_4$ le long de tous les axes cartésiens. Les spectres de perte d'énergie présentent des valeurs significatives dans la région énergétique comprise entre 11.52-13.51 eV et 12.66-13.51 eV pour $\gamma\text{-LiAlH}_4$ et $\gamma\text{-NaAlH}_4$ respectivement.

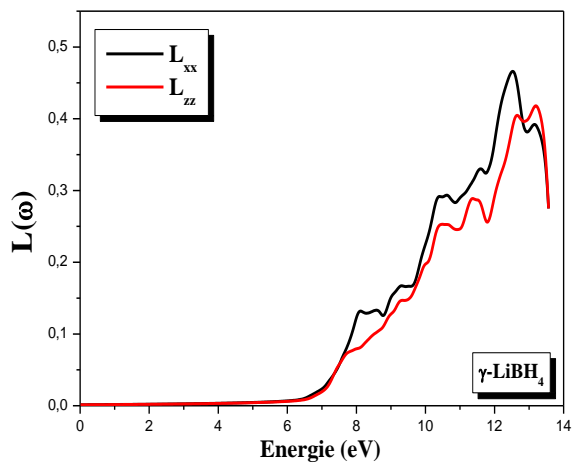
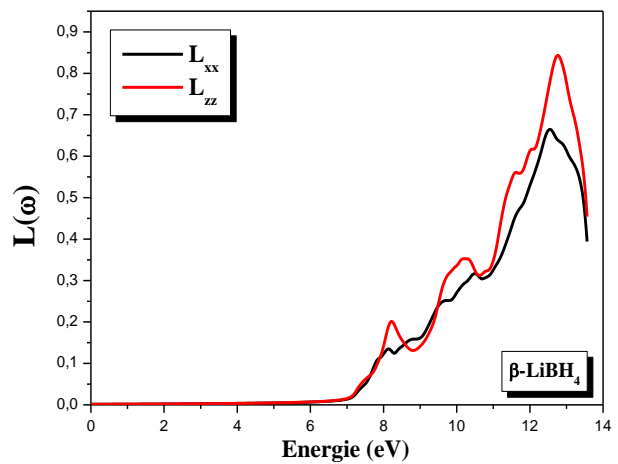
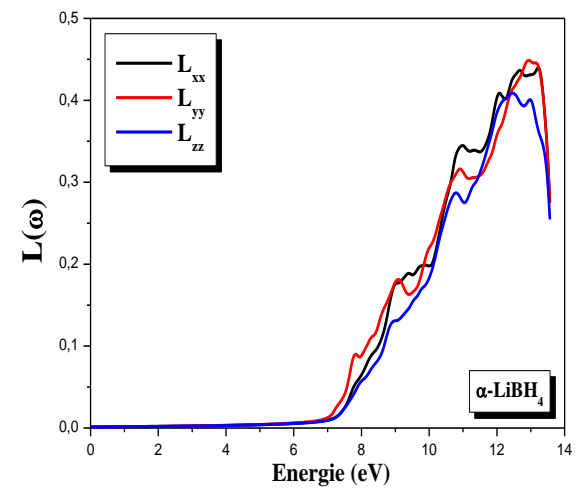
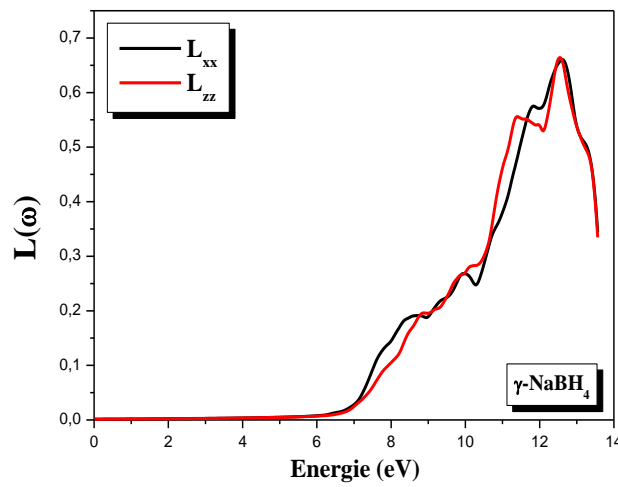
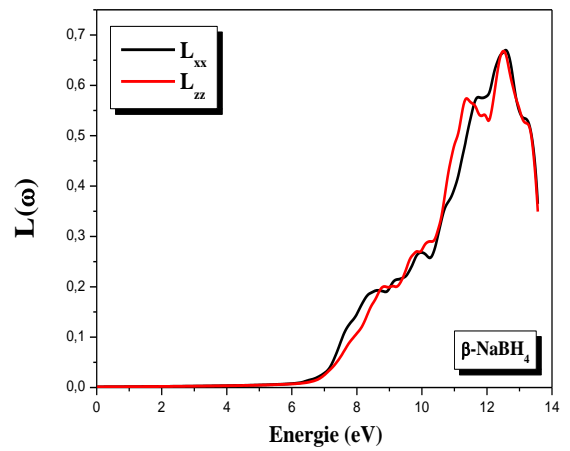
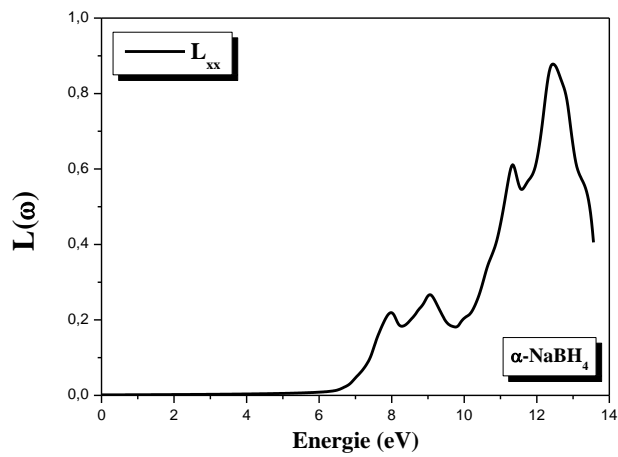
Dans la **Figure (IV.21)**, les spectres de perte d'énergie présentent des valeurs significatives dans la région énergétique comprise entre 11.9 et 13.37 eV avec un pic intense observé à une énergie 12.93 eV le long de l'axe y pour $\alpha\text{-LiBH}_4$, et le pic intense est observé à une énergie 12.44 eV pour $\alpha\text{-NaBH}_4$ le long de l'axe x .

Pour la phase $\beta\text{-LiBH}_4$ ($\beta\text{-NaBH}_4$), sa gamme d'énergie 12.09-13.23 eV (11.63-12.85 eV) se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le long de l'axe z est le plus élevé à une

énergie de 12.74 eV pour β -LiBH₄ et Le pic le long de l'axe x est le plus élevé à une énergie de 12.58 eV pour β -NaBH₄.

Le pic intense le long de l'axe x est observé à une énergie de 12.50 eV pour γ -LiBH₄ et 12.55 eV pour γ -NaBH₄ le long de l'axe z . Les spectres de perte d'énergie présentent des valeurs significatives dans la région énergétique comprise entre 12.01-13.37 eV et 11.66-12.88 eV pour γ -LiBH₄ et γ -NaBH₄ respectivement.

Notons que pour les hydrures complexes MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$), le pic majeur survient lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint de nouveau le zéro. Le pic moyen de la fonction de perte d'énergie est la fréquence plasmatique ω_p . Par conséquent, à titre d'exemple l'énergie plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pointe est 12.96, 13.12 et 13.18 eV pour α -LiAlH₄, β -LiAlH₄ et γ -LiAlH₄ respectivement.



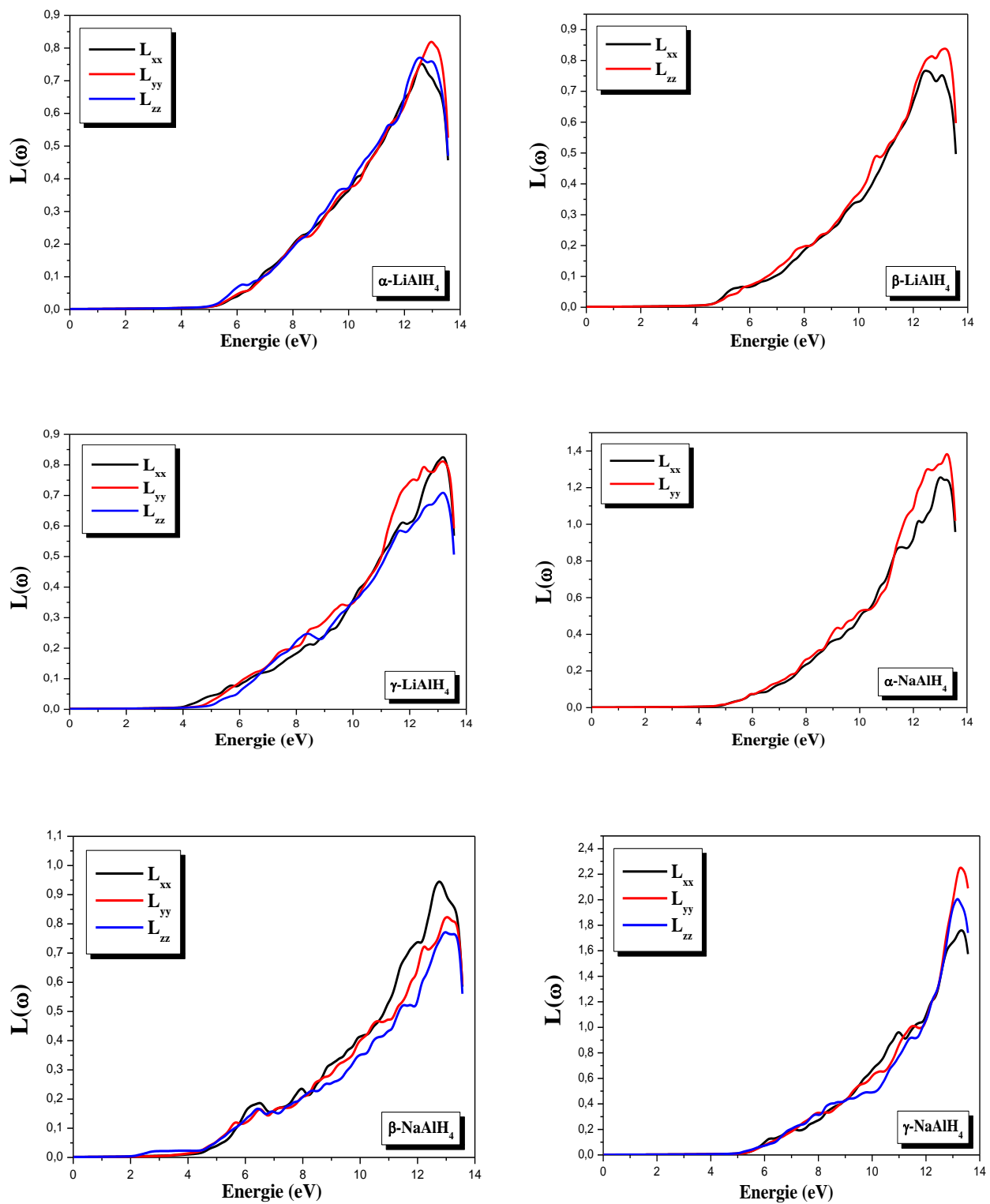


Figure (IV.21) : Spectres de perte d'énergie des composés NaBH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4 et NaAlH_4 avec GGA.

IV.6. Propriétés thermodynamiques

La détermination des propriétés thermodynamiques permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements des matériaux existants ou nouveaux (stabilité chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement.

Le calcul effectué dans cette thèse a été réalisé par une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité où la température et la pression sont prises égales à zéro, donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés de l'état fondamental.

IV.6.1. Modèle de Debye

L'effet de la pression est traité simplement, en ajoutant un terme (PV) dans la relation d'énergie et l'effet de la température nécessite l'utilisation d'un modèle thermique par l'insertion de la contribution thermique des degrés de liberté du cristal à l'énergie libre. Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux et restaurer les effets de la température négligés par l'approximation de Born Oppenheimer, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye [183] qui est implémenté dans le programme *Gibbs2*.

Ce programme a été élaboré par Blanco et ses collègues [184,185]. La méthode du calcul utilisée dans *Gibbs2* est bien décrite dans la référence [184]. Les seules données nécessaires pour faire le calcul avec ce code sont les résultats obtenus par les calculs ab-initio (l'énergie en fonction de volume $E(V)$).

IV.6.2. Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

IV.6.3. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye

Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), le programme **Gibbs2** utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye θ_d et obtenir la fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V, P, T)$, la minimisation de G^* mène à l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique $G(P, T)$ de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques classiques.

La fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ est donnée sous la forme [184, 185]

$$G^*(x, V; P, T) = E_{sta}(x, V) + PV + F_{vib}^*(x, V; T) + F_{el}^*(x, V; T) \quad (IV-35)$$

Où $E_{sta}(x, V)$ est l'énergie statique (obtenue par le calcul ab-initio), PV correspond à la condition hydrostatique, $F_{vib}^*(x, V; T)$ et $F_{el}^*(x, V; T)$ sont les énergies libres vibrationnelles et électroniques hors-équilibre.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs hors équilibre de cette phase [186].

$$G^*(P, T) = \min_{x, V} G^*(x, V; P, T) \quad (IV-36)$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -P_{sta} + P - P_{th} \quad (IV-37)$$

Où $P_{sta} = \frac{\partial E_{sta}}{\partial V}$ est la pression statique ; $P_{th} = \frac{\partial F_{vib}^*}{\partial V}$ est la pression thermique et P la pression appliquée. La résolution de l'équation (IV-36) donne l'équation d'état thermique (EOS).

L'énergie vibrationnelle F_{vib}^* est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en termes de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelles) $g(\omega)$:

$$F_{vib}^* = \int_0^\infty \left[\frac{\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\omega/k_B T} \right) \right] g(\omega) \partial\omega \quad (IV-38)$$

$$F^*(x, V; T) = E_{sta}(x, V) + F_{vib}^*(x, V; T) \quad (IV-39)$$

Le modèle de Debye [187] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. IL ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. Les $3n$ branches de phonons sont alors remplacées par trois branches acoustiques avec la même relation $\omega = C_D k$. C_D : est la vitesse du son dans le solide considéré. Le nombre total des modes de vibrations doit être égal à $3n$ ce qui impose un vecteur d'onde limité k_D qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement n vecteurs d'ondes. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique :

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} 9n\omega^2 / \omega_D^3 & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (IV-40)$$

ω_D est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_0 \quad (IV-41)$$

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, θ_D est en fonction du volume, et le coefficient de Grüneisen :

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (IV-42)$$

L'insertion de $g_{Debye}(\omega)$ dans les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés thermodynamiques suivantes (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropie (S), la capacité calorifique à volume constant (C_V) et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés :

$$F = E_{sta}(x, V) + \frac{9}{8}nk_B\theta_D + 3nk_B T \ln\left(1 - e^{-\theta_D/T}\right) - nk_B T D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (\text{IV-43})$$

$$S = -3nk_B \ln\left(1 - e^{-\theta_D/T}\right) + 4nk_B D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (\text{IV-44})$$

$$C_V = 12nk_B D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{9nk_B \theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (\text{IV-45})$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{IV-46})$$

Où B_T est le module de compressibilité isotherme et n est le nombre d'atomes par maille primitive, et D représente l'intégrale de Debye :

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} \partial y \quad (\text{IV-47})$$

Le calcul des quantités thermiques en fonction de la pression et de la température des composés $NaBH_4$, $LiBH_4$, $NaAlH_4$ et $LiAlH_4$ à partir du modèle quasi harmonique de Debye utilisant les données $E(V)$ (énergie totale E et volume V) de la cellule primitive comme des données d'entrée dans le programme de **Gibbs2**. Ces valeurs E et V sont déterminées dans la partie précédente des propriétés structurales à l'état fondamental $T = 0$ et $P = 0$ dans le cadre de l'approximation GGA en utilisant le code *Wien2k*.

IV.6.4. Effet de la température et de la pression

Nous avons présenté nos résultats des paramètres thermiques en fonction de la pression et la température pour le composé $LiAlH_4$. Ces quantités thermiques sont déterminées dans la gamme de température 0 à 600 K et de pression 0 à 6 GPa.

IV.6.4.1. Volume de réseau et le module de compressibilité

La variation du volume de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $LiAlH_4$ est illustrée dans la **Figure (IV.22)**. On remarque que le volume de réseau augmente légèrement quand la température augmente à une pression donnée. De l'autre côté, lorsque la pression augmente le volume décroît c.-à-d. le volume de réseau diminue à une température donnée et par conséquent le taux d'augmentation du volume de réseau avec la température diminue avec la croissance de pression, la température peut provoquer l'expansion et la pression peuvent supprimer cet effet. Les valeurs calculées du volume de réseau pour les phases α , β et γ du composé $LiAlH_4$ à $T=300$ K et $P=0$ GPa sont égales à 935.46 \AA^3 , 822.98 \AA^3 et 810.81 \AA^3 respectivement.

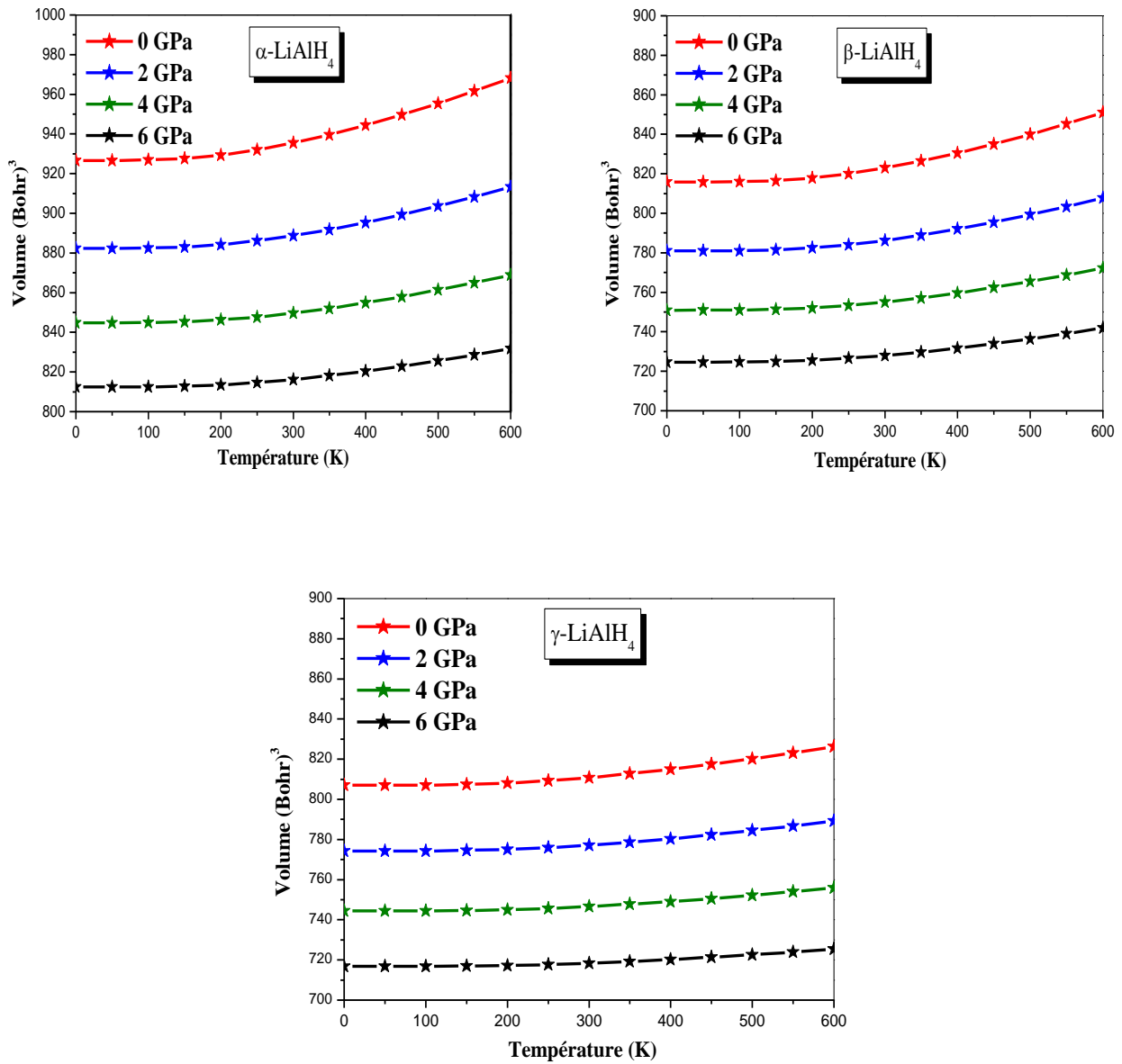


Figure (IV.22) : Variation du volume de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour LiAlH_4 avec GGA.

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est compressé. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et la pression est exhibée dans la **Figure (IV.23)**.

Dans la **Figure (IV.23) (a)**, le module de compressibilité diminue considérablement quand la température s'élève. Les effets de la température sur le module de compressibilité apparaissent à diverses valeurs de pression. Selon la **Figure (IV.23) (b)**, on voit que le module de compressibilité augmente presque linéairement avec la pression pour toute température étudiée. Les valeurs calculées du module de compressibilité à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour les phases α , β et γ du composé $LiAlH_4$ sont égales à 36.15 GPa, 40.95 GPa et 45.58 GPa respectivement.

IV.6.4.2. Coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance entre la température et le volume. La **Figure (IV.24)** montre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $LiAlH_4$. D'après cette figure, nous avons noté qu'à une pression donnée la dilatation thermique augmente brusquement avec l'augmentation de la température jusqu'à la température 400 K. À partir de $T > 400$ K, la dilatation thermique augmente lentement avec la croissance de la température et devient presque linéaire, alors dans ce cas les hautes températures n'affectent pas la dilatation thermique. Nous avons observé aussi que la dilatation thermique est sensible à l'augmentation de la température pour $P = 0$ GPa. À une température donnée, le coefficient de dilatation thermique diminue avec l'augmentation de la pression. Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique pour les phases α , β et γ du composé $LiAlH_4$ à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa sont égales à $8.17 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $7.77 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $4.32 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ respectivement.

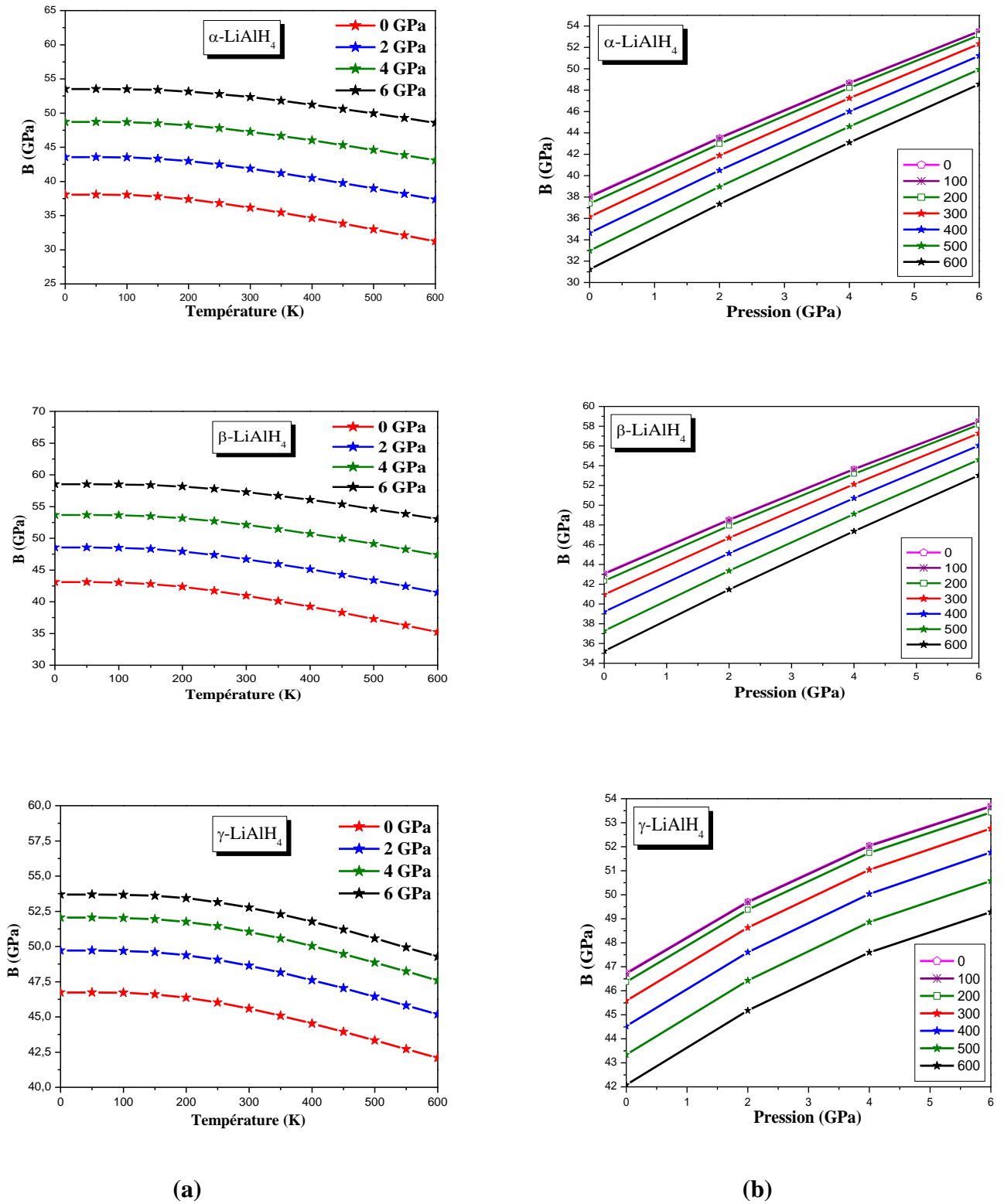


Figure (IV.23) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour $LiAlH_4$ avec GGA.

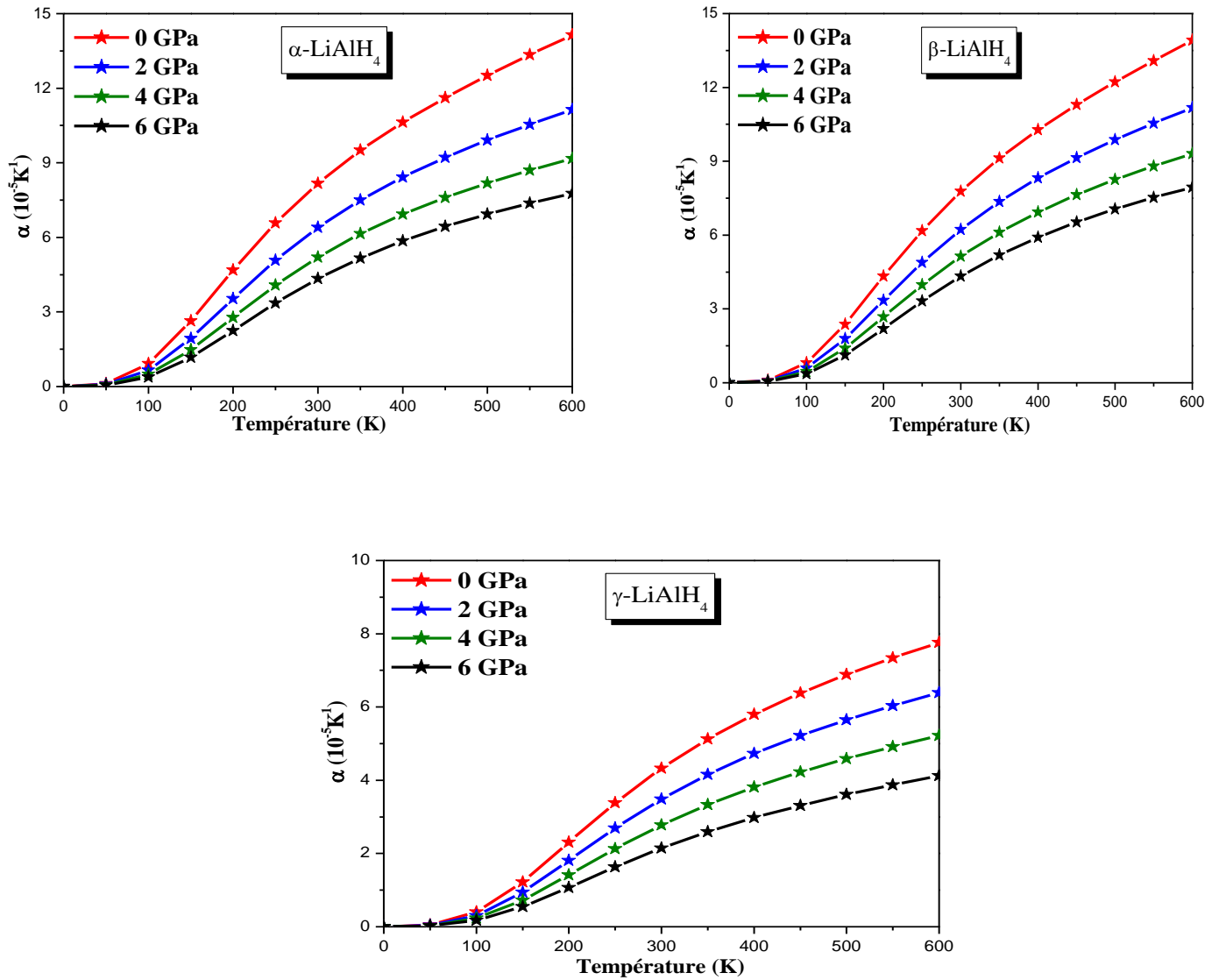


Figure (IV.24) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour LiAlH_4 avec GGA.

IV.6.4.3. La capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P

La capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel de ses propriétés vibrationnelles. La connaissance de ce paramètre est obligatoire pour beaucoup d'applications. Elle est une des propriétés thermiques les plus importantes. L'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_V avec la température à différentes pressions pour le composé $LiAlH_4$ est illustrée sur la **Figure (IV.25)**. Lorsque la température augmente, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis augmentent lentement aux températures élevées. À haute température, la capacité calorifique C_V est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit. Nous avons observé aussi qu'à une valeur de température donnée, la capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée. Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C_V à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour les phases α , β et γ du composé $LiAlH_4$ sont égales à 90.54, 86.98 et 79.60 J mol⁻¹K⁻¹ respectivement.

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température pour $LiAlH_4$ est illustrée dans la **Figure (IV.26)**. Cette variation de C_P pour le composé étudié présente des caractéristiques similaires. En augmentant la température, le comportement de variation des valeurs de C_P à plus basse température est similaire à celle de C_V . Cependant, dans le domaine des hautes températures il augmente avec l'augmentation de la température. À une température donnée, la valeur de C_P décroît en augmentant la pression. Les valeurs calculées de la capacité calorifique à pression constante C_P à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour les phases α , β et γ du composé $LiAlH_4$ sont égales à 93.57, 89.90 et 80.53 J mol⁻¹K⁻¹ respectivement.

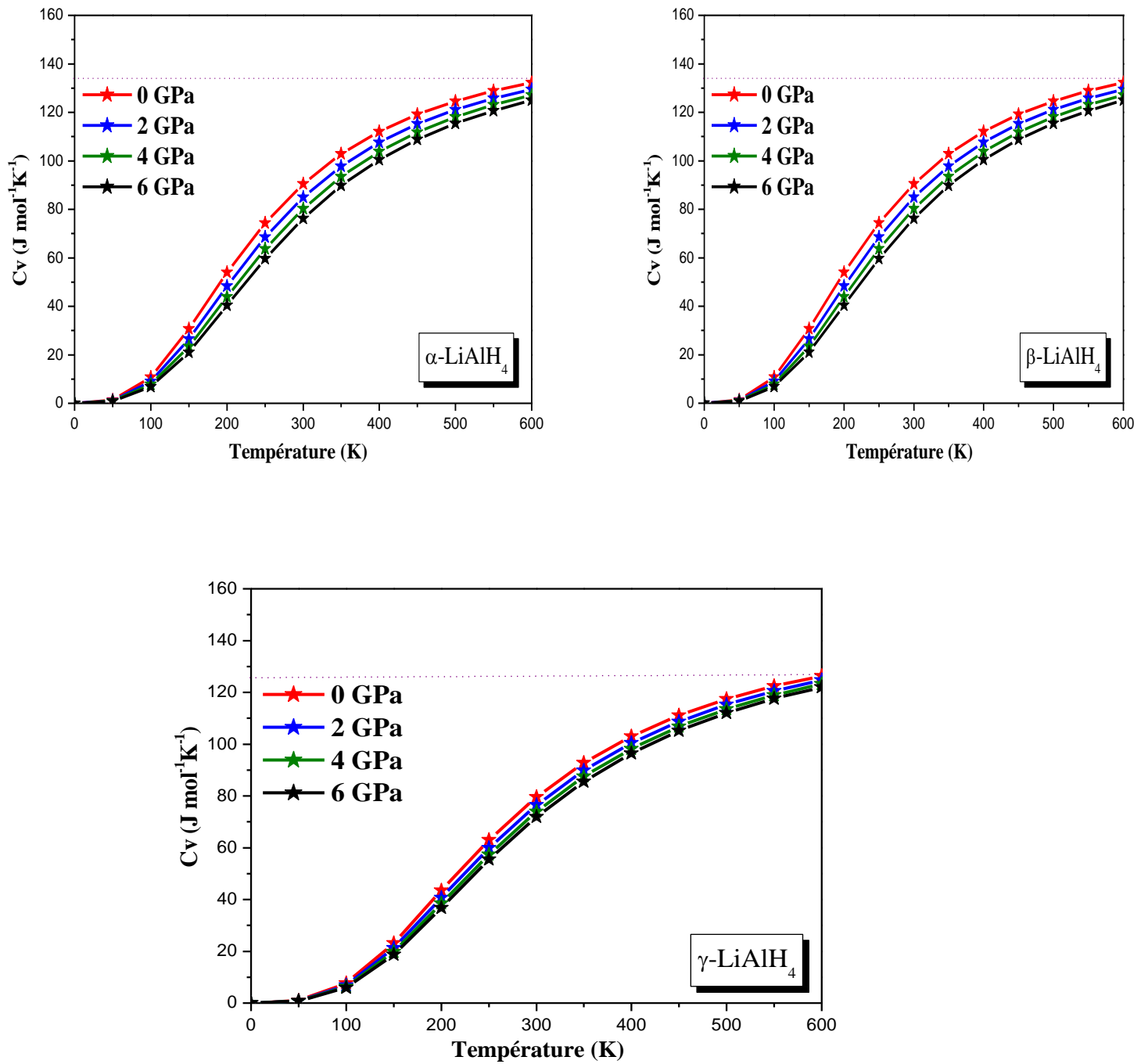


Figure (IV.25) : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour LiAlH_4 avec GGA.

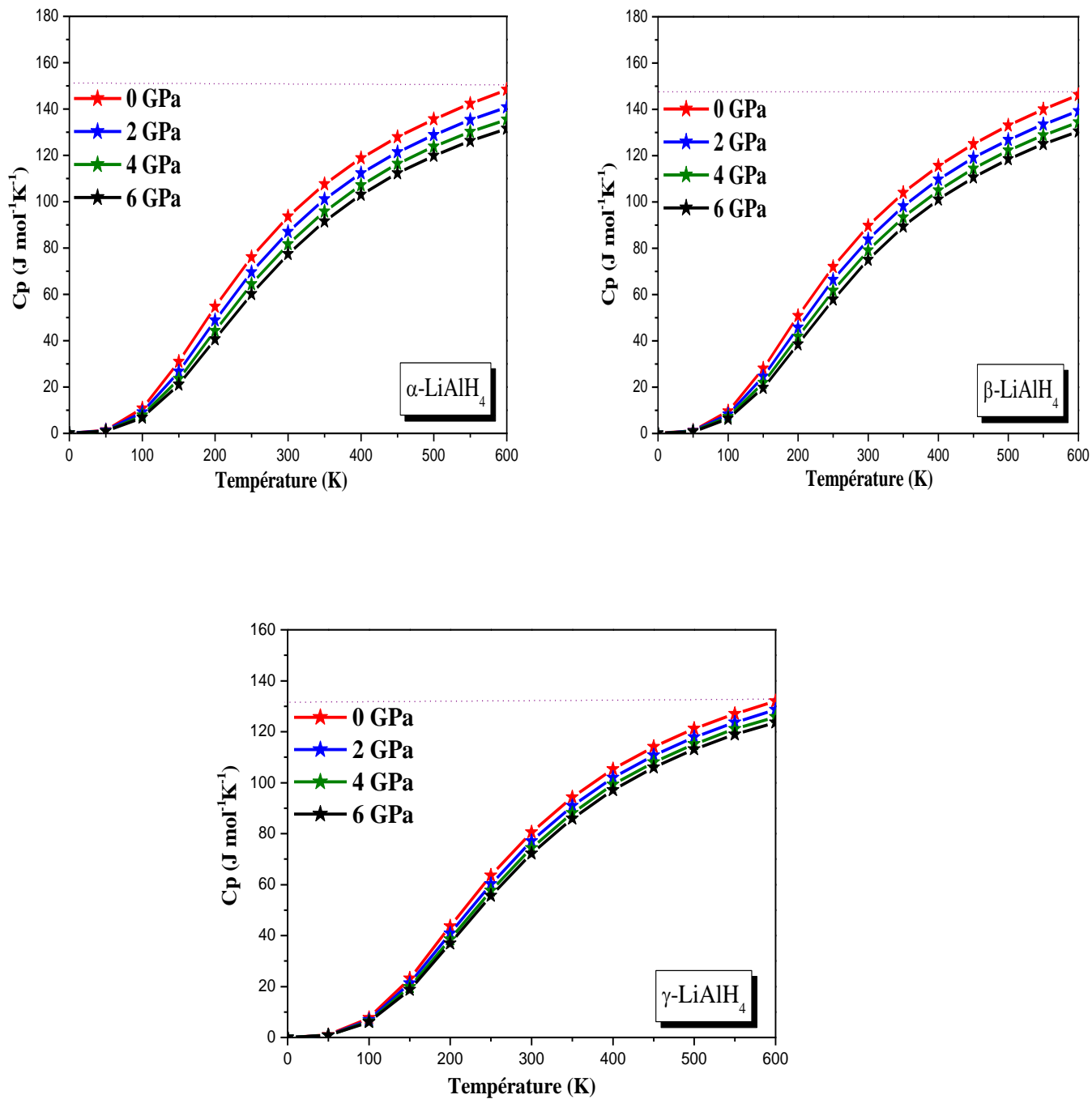


Figure (IV.26) : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température à différentes pressions pour LiAlH_4 avec GGA.

IV.6.4.4. L'entropie du système S

Désigné par le symbole S sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. Les résultats de calcul de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $LiAlH_4$ sont illustrés sur la **Figure (IV.27)**. On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée. Les valeurs calculées de l'entropie à $T = 300$ K et $P=0$ GPa pour les phases α , β et γ du composé $LiAlH_4$ à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa sont égales à 53.76, 49.94 et 42.80 $Jmol^{-1}K^{-1}$ respectivement.

IV.6.4.5. La température de Debye θ_D

La température de Debye θ_D est une propriété thermique qui est étroitement liée avec beaucoup de propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Nous avons noté dans la **Figure (IV.28) (a)** que la température de Debye est presque constante de 0 à 200 K et diminue de façon linéaire avec l'augmentation de la température à partir de $T > 250$ K. Il est aussi démontré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente linéairement avec la pression appliquée. La **Figure (IV.28) (b)** montre une augmentation linéaire de la température de Debye avec l'augmentation de la pression et à une pression donnée, la température de Debye diminue avec l'augmentation de la température. Par conséquent la fréquence de vibration des particules change sous l'effet de la pression et de la température. Les valeurs calculées de la température de Debye à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour les phases α , β et γ du composé $LiAlH_4$ sont égales à 1004.94, 1049.1 et 1142.94 K respectivement.

Les paramètres thermiques à 0 et 300 K : le coefficient de dilatation thermique α ; la contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes (C_v et C_p) ; le module de compressibilité B en GPa ; la température de Debye (θ_D) ; et l'entropie S sont énumérés dans le **Tableau (IV.10)**.

Le module de compressibilité calculé ici est de 46.89, 39,13, 38.08 et 38.19 GPa pour α - $LiBH_4$, α - $NaBH_4$, α - $LiAlH_4$, et α - $NaAlH_4$, respectivement, à 0 K et 0 GPa, ce qui est en bon accord avec nos résultats (49.93, 42.76, 42.03 et 40.73 GPa) qui ont été trouvés avec la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales $APW+lo$.

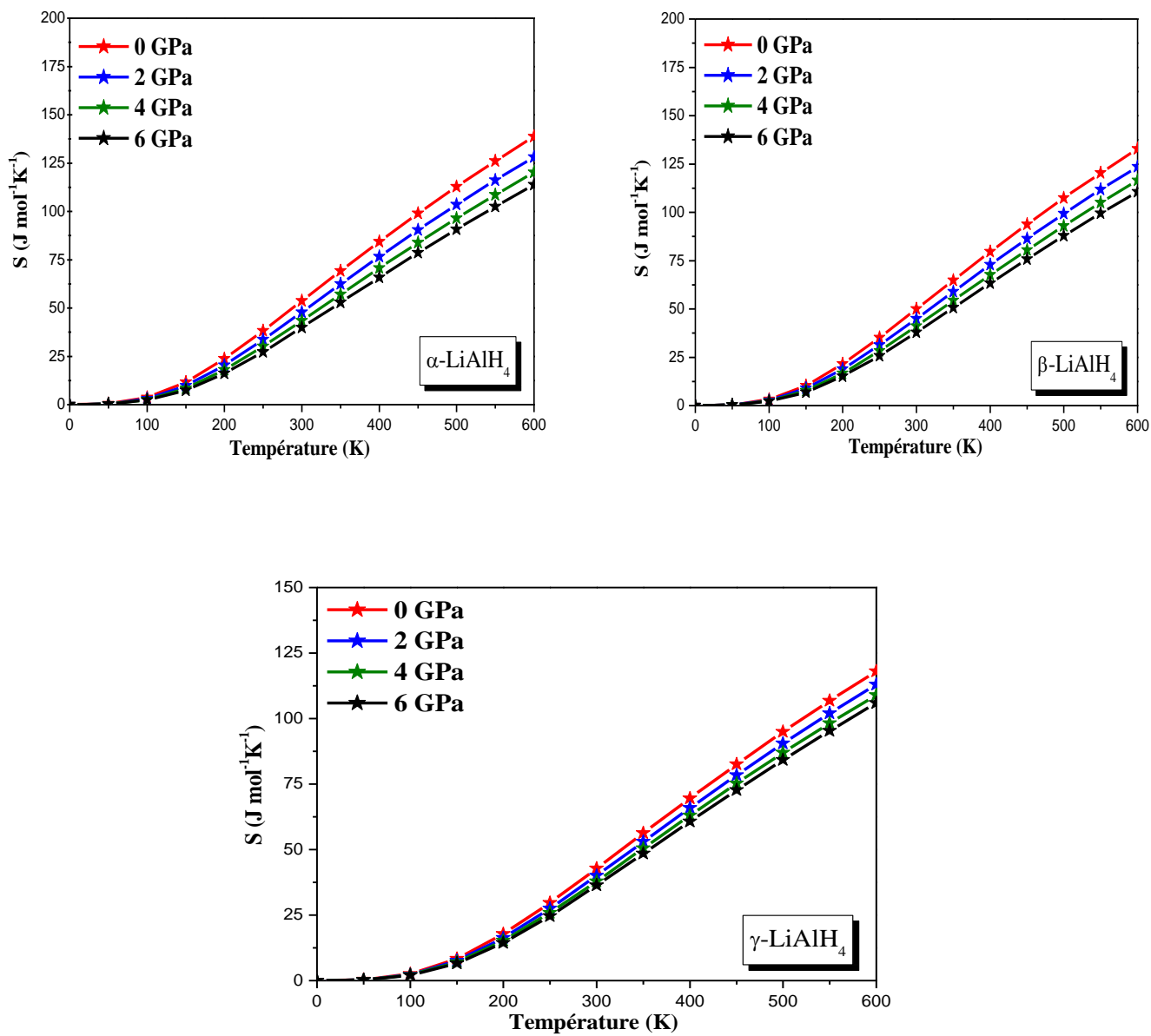
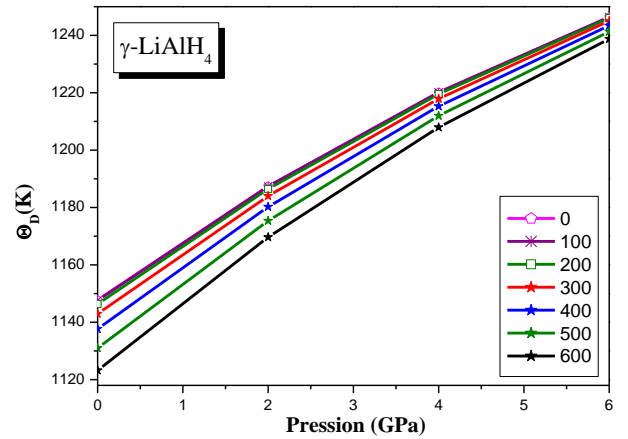
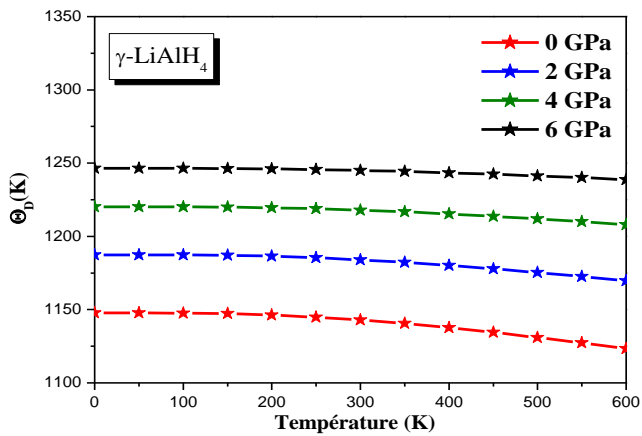
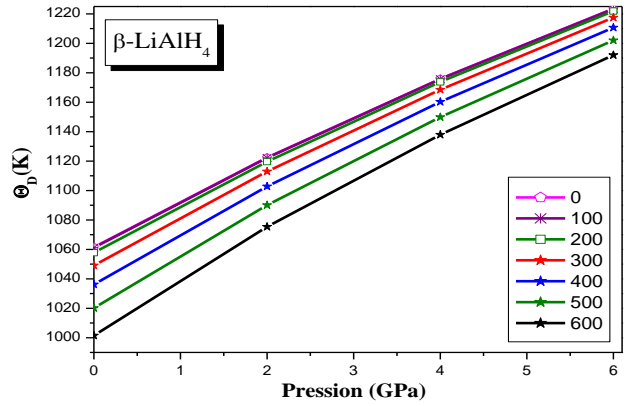
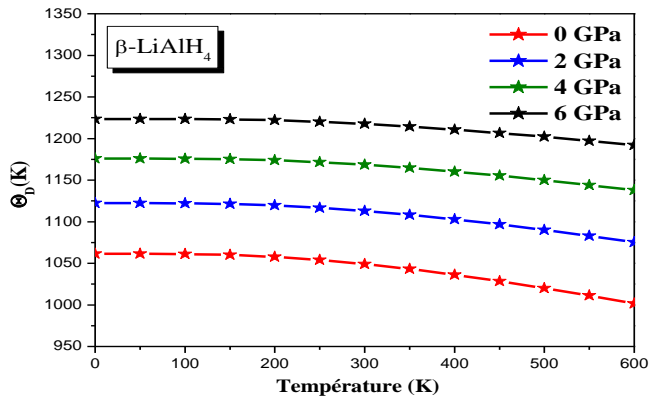
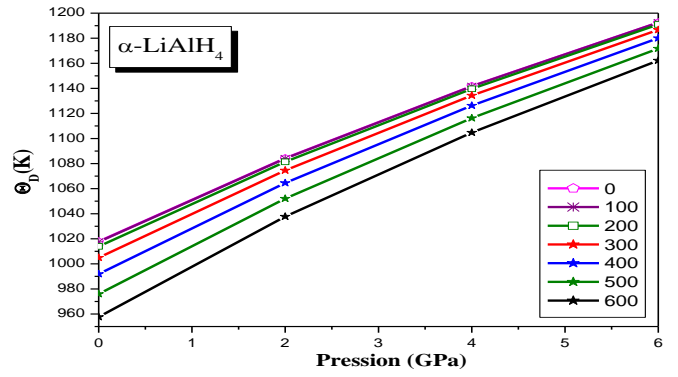
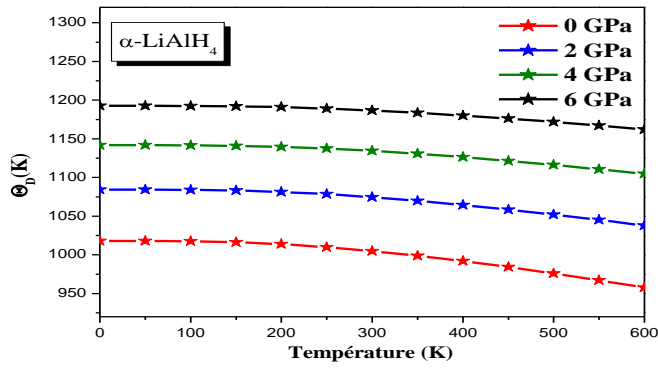


Figure (IV.27) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour LiAlH_4 avec GGA.



(a)

(b)

Figure (IV.28) : Variation de la température de Debye en fonction de la température (a) et de la pression (b) du composé $LiAlH_4$ avec GGA.

Tableau (IV.10) : Paramètres thermiques à 0 et 300 K : coefficient de dilatation thermique α ; contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes. (C_v et C_p en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ; module de compressibilité B en GPa ; température de Debye (θ_D) et l'entropie S ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

Les phases	T	α	C_v	C_p	B	θ_D	S
$\alpha\text{-LiAlH}_4$	0	0	0	0	38.0808	1017.90	0
	300	8.1726	90.5450	93.5706	36.1575	1004.94	53.7603
$\beta\text{-LiAlH}_4$	0	0	0	0	43.1061	1061.53	0
	300	7.777	86.9801	89.7093	40.9535	1049.10	49.9432
$\gamma\text{-LiAlH}_4$	0	0	0	0	46.7418	1147.76	0
	300	4.3268	79.6056	80.5319	45.5857	1142.94	42.8047
$\alpha\text{-LiBH}_4$	0	0	0	0	46.8868	655.54	0
	300	29.5088	61.9072	75.6794	27.2261	596.26	55.2813
$\beta\text{-LiBH}_4$	0	0	0	0	41.1469	945.4500	0
	300	11.5472	48.5621	51.2317	37.5813	924.89	30.7764
$\gamma\text{-LiBH}_4$	0	0	0	0	48.0499	1001.86	0
	300	10.2846	46.1034	48.2598	44.2414	984.600	27.8148
$\alpha\text{-NaAlH}_4$	0	0	0	0	38.1942	859.4300	0
	300	9.7253	103.8344	108.2612	35.4581	844.1400	70.7363
$\beta\text{-NaAlH}_4$	0	0	0	0	46.5819	918.77	0
	300	9.9757	99.1498	104.1629	42.8237	900.47	64.1790
$\gamma\text{-NaAlH}_4$	0	0	0	0	31.9786	806.86	0
	300	10.5260	108.1834	113.1054	29.2743	791.76	77.5293
$\alpha\text{-NaBH}_4$	0	0	0	0	39.1263	656.43	0
	300	22.38039	61.3774	70.7987	32.6969	610.19	53.8569
$\beta\text{-NaBH}_4$	0	0	0	0	47.1813	847.60	0
	300	6.83647	52.4064	54.5982	44.7902	832.38	36.1002
$\gamma\text{-NaBH}_4$	0	0	0	0	49.3132	881.71	0
	300	4.49294	50.6605	51.6516	48.1430	874.35	33.5647

IV.7. Propriétés élastiques et mécaniques des solides cristallins

IV.7.1. Introduction

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées [188].

Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke.

IV.7.2. Liaisons cristallines

La structure des éléments chimiques est obtenue en considérant les atomes comme des sphères que l'on dispose les unes à côté des autres de façon plus ou moins périodique.

Maintenant, on peut se demander pourquoi de telles structures sont effectivement observées, c'est-à-dire quelles sont les forces de cohésion en jeu.

La mécanique quantique permet d'expliquer pourquoi les atomes ne peuvent être rapprochés indéfiniment les uns des autres. Il existe une force de répulsion due à l'interpénétration des nuages électroniques et au principe de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent avoir tous leurs nombres quantiques identiques. En particulier, des couches complètes ne peuvent s'interpénétrer que si certains électrons se déplacent vers des états quantiques inoccupés, d'énergie plus élevée. L'énergie d'interpénétration dépend donc de la structure électronique et en particulier de la distribution radiale des électrons autour du noyau.

Le calcul de cette énergie est possible, mais relativement complexe. D'un point de vue empirique,

on représente souvent cette énergie par un potentiel de répulsion de la forme $\frac{B}{d^{1/2}}$, où B est une

constante et d la distance entre deux atomes. On utilise également parfois une forme exponentielle $\lambda e^{-d/d_0}$, où λ est une constante, et d_0 est une mesure du rayon d'interaction entre les atomes.

Pour que les structures cristallines existent, il faut également qu'il existe une force d'attraction entre les atomes. Dans un solide, la distance moyenne d entre deux atomes s'établit à une valeur d_0 en fonction de la nature des liaisons. Si on impose aux atomes un déplacement au voisinage de leur position d'équilibre, la force d'interaction les rappelle à la distance d_0 (sauf dans le cas d'un écartement au-delà d'une distance de dissociation des atomes). De telles déformations élastiques nécessitent donc l'application d'une force extérieure pour vaincre la force de rappel et sont réversibles lorsque cette force extérieure est supprimée.

IV.7.3. Élasticité linéaire isotrope [189]

Pour de faibles déplacements, la force de rappel peut être considérée comme proportionnelle au déplacement $(d - d_0)$. Les allongements (ou raccourcissements) relatifs ou déformations ε du solide, sont alors proportionnels à la densité surfacique de force, ou contrainte σ , ce que traduit la loi de Hooke :

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \frac{(d - d_0)}{d_0} = E\varepsilon \quad (\text{IV-48})$$

Où :

σ : est la contrainte.

F : est la force exercée.

S : la surface d'un matériau solide.

Les contraintes s'expriment en MPa (ou N. mm⁻²) et les déformations ε étant sans dimensions, le coefficient E , appelé module d'élasticité à la traction ou module de Young du matériau, s'exprime en MPa. Simultanément à la déformation dans la direction d'application de la force, des déformations de signe opposé se produisent dans les directions orthogonales (**Figure (IV.29)**). Dans les axes de la **Figure (IV.29) (a)**, les déformations élastiques peuvent toutes s'exprimer en fonction de la contrainte σ_x appliquée dans la direction x :

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0} = \frac{\sigma_x}{E} \quad (\text{IV-49})$$

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} = \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} = -\frac{\nu}{E} \sigma_x \quad (\text{IV-50})$$

ν : sans dimension, est ici le *coefficient de Poisson*, autre constante caractéristique du comportement élastique du matériau.

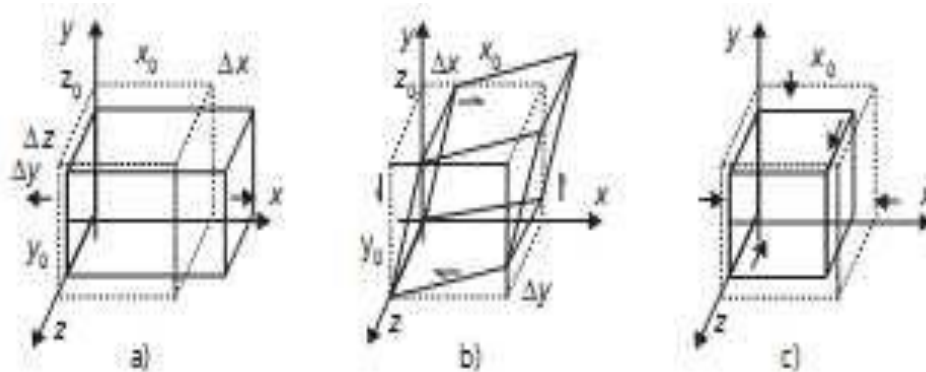


Figure (IV.29) : Schéma de déformations élastiques provoquées par différentes sollicitations.

(a) Contrainte de traction uniaxiale σ_x . (b) Contrainte de cisssion τ_{xy} dans le plan xy.

(c) Pression hydrostatatique p .

IV.7.4. Tenseurs

Un tenseur est un opérateur liant dans un même repère deux grandeurs physiques (par exemple \vec{u} et \vec{v} dans la **Figure (IV.29)**) en un même point M d'un espace de dimension d . Ses composantes dans un repère donné ne dépendent que du M [190].

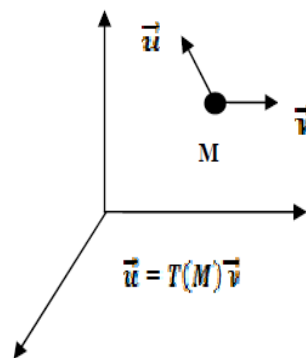


Figure (IV.30) : Tenseur $T(M)$ liant deux grandeurs physiques (\vec{u} et \vec{v}) dans un repère donné.

Le Rang d'un tenseur caractérise son nombre d'indices :

$T^{(0)}$ Tenseur de Rang 0 : Scalaire à d^0 , composante $T(M)$.

$T^{(1)}$ Tenseur de Rang 1 : Vecteur à d^1 , composantes $T_i(M)$.

$T^{(2)}$ Tenseur de Rang 2 : Matrice à d^2 , composantes $T_{ij}(M)$.

$T^{(n)}$ Tenseur de Rang n : Matrice à d^n , composantes $T_{ij\dots n}(M)$.

IV.7.4.1. Tenseur des contraintes

La notion de contrainte résulte de la considération des forces intérieures qui naissent dans un objet lorsqu'on le déforme. Une contrainte est une force divisée par une surface, est donc homogène à une pression et exprimée en pascals. Le tenseur des contraintes noté σ , est une matrice 3×3 symétrique [191].

Les neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte σ sont représentées sur la **Figure (IV.31)**.

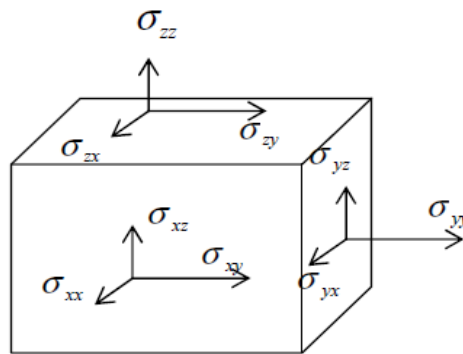


Figure (IV.31) : Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes [193].

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale au plan sur lequel s'applique la force.

Les composantes σ_{ij} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube (**Figure (IV.31)**). Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisqu'elles agissent sur les plans des surfaces. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-51})$$

IV.7.4.2. Tenseur de déformation

Sous l'action de forces appliquées, les corps solides se déforment [192]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet.

Pour représenter les déformations que subit un matériau sous l'action d'une contrainte supposons que trois vecteurs orthogonaux \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} de longueur unité soient liés au solide non déformé. Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes. Les nouveaux axes peuvent être exprimés en fonctions des anciens [192] :

$$\begin{cases} \vec{x}' = (1 + \varepsilon_{xx})\vec{x} + \varepsilon_{xy}\vec{y} + \varepsilon_{xz}\vec{z} \\ \vec{y}' = \varepsilon_{yx}\vec{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{y} + \varepsilon_{yz}\vec{z} \\ \vec{z}' = \varepsilon_{zx}\vec{x} + \varepsilon_{zy}\vec{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{z} \end{cases} \quad (\text{IV-52})$$

Si la déformation est uniforme [192], le point initialement en $\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}$ occupera la position $\vec{r}' = x\vec{x}' + y\vec{y}' + z\vec{z}'$.

Le déplacement \vec{R} de la déformation est défini par :

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{x}' - \vec{x}) + y(\vec{y}' - \vec{y}) + z(\vec{z}' - \vec{z}) \quad (\text{IV-53})$$

Soit, d'après (IV-52) :

$$\vec{R} = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\vec{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\vec{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\vec{z} \quad (\text{IV-54})$$

Sous une forme plus générale :

$$\vec{R} = u(r)\vec{x} + v(r)\vec{y} + w(r)\vec{z} \quad (\text{IV-55})$$

A partir des équations (IV-54) et (IV-55), un développement de \vec{R} en série Taylor avec $\vec{R}(0) = \vec{0}$ donnera alors [192] :

$$x\varepsilon_{xx} \approx x \frac{\partial u}{\partial x} \text{ et } y\varepsilon_{yx} \approx y \frac{\partial u}{\partial y} \dots\dots\dots \text{etc} \quad (\text{IV-56})$$

On définit [188] la déformation ε de la manière suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{IV-57})$$

Avec ($x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$) et ($u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w$)

$$\text{Donc : } \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (\text{IV-58})$$

$$\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right), \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \quad (\text{IV-59})$$

Le tenseur des déformations est un tenseur symétrique d'ordre 2 servant à décrire l'état de déformation local résultant de contraintes.

Les composantes sont notées ε_{ij} , avec :

- ✓ Les termes diagonaux ε_{ij} sont les allongements relatifs dans la direction i (selon l'axe x_i).
- ✓ Les autres termes ε_{ij} ($i \neq j$) sont les demi-variations de l'angle droit (en supposant un petit volume de matière cubique avant déformation).

Donc le tenseur de déformation s'écrit comme suit :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-60})$$

Après la description des déformations, nous verrons ensuite comment relier le tenseur des contraintes au tenseur de déformation par la loi de comportement.

IV.7.5. Loi de comportement

Par convention, on s'intéresse à la contrainte en fonction de la déformation, $\sigma = f(\varepsilon)$, c'est-à-dire les efforts à exercer pour imposer une déformation donnée.

L'essai le plus courant est l'essai de traction simple, réalisé sur des pièces, faites dans le matériau que l'on souhaite tester. Le dispositif utilisé pour l'essai va exercer une force de traction (contrôlée) de part et d'autre de l'éprouvette, dont la section (connue) permet de déduire σ aux bords.

La dépendance entre déformation et contrainte n'est pas simple (**Figure (IV.32)**). En fait, on devine qu'elle dépend de nombreux paramètres, par exemple la température.

On y constate clairement sur cette figure deux comportements, pour de petites déformations, on observe une relation de proportionnalité entre les déformations et les contraintes, relation que nous préciserons plus tard. Le comportement du matériau ne dépend pas du temps et les déformations sont réversibles : lorsque l'on cesse d'exercer des efforts sur la pièce, elle reprend sa forme d'origine.

Certains matériaux, cependant, conservent cette réversibilité mais avec une dépendance non linéaire entre déformations et contraintes. Le comportement devient ensuite plastique si l'on augmente la déformation jusqu'en un point donné appelé la limite élastique. Si on relâche la contrainte dans ce cas le matériau fera revenir dans une nouvelle position d'équilibre, différente de la première, mais selon une pente égale à celle de son comportement élastique.

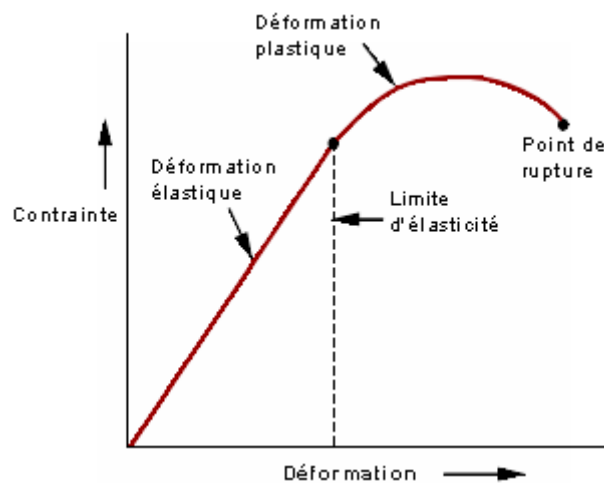


Figure (IV.32) : Comportement d'un matériau ordinaire sous l'effet d'une contrainte uni-axiale (traction).

IV.7.5.1. Loi de Hooke

En 1678, Robert Hooke publie l'article qui contient les résultats des expériences de Hooke sur les corps élastiques. C'est le premier article publié dans lequel les propriétés élastiques des matériaux sont discutées. La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Elle a été énoncée par Robert Hooke, par la phrase en latin (expériences datant de 1675). Ce qui signifie « telle extension, telle force », ou bien en termes modernes « l'allongement est proportionnel à la force ». Hooke désirait obtenir une théorie des ressorts, en soumettant ces derniers à des forces croissantes successives. De sa loi deux aspects sont importants :

- 1) La linéarité.
- 2) L'élasticité.

Ces deux aspects ne sont pas identiques, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faibles forces. L'élasticité a une limite, qui est indépendante de la notion de linéarité, Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire, donc proportionnelle et réversible.

IV.7.5.2. Matrice des constantes et des compliances élastiques

La théorie macroscopique des propriétés élastiques des solides est décrite en détail dans la notation de tenseur par J. F. Nye [193, 194], d'après cette théorie, on trouve que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire. On définit ainsi un tenseur de rang 4 de composantes C_{ijkl} où i, j, k et l varient de 1 à 3 tel que [195] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{IV-61})$$

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4 C_{ijkl} se exprime généralement à une matrice $C_{\alpha\beta}$ 6x6 (notation de Voigt [194]) [195] :

Notation tensorielle	xx	yy	zz	yz	xz	xy
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient un vecteur σ_α tel que [195] :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_\alpha = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \sigma_{zz} = \sigma_3 \\ \sigma_{yz} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{xy} = \sigma_6 \end{bmatrix}, \alpha = 1, 2, \dots, 6 \quad (\text{IV-62})$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur ε_β tel que

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \varepsilon_{\beta} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_1 \\ \varepsilon_{yy} = \varepsilon_2 \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_{yz} = \varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_{xz} = \varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_{xy} = \varepsilon_6 \end{bmatrix}, \beta = 1, 2, \dots, 6 \quad (\text{IV-63})$$

La loi de Hooke s'exprime alors [195] :

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (\text{IV-64})$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-65})$$

Les $C_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6×6, possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6x6 éléments est symétrique) [195].

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Dans les systèmes cubiques, il n'y en a plus que trois éléments indépendants non nuls : C_{11} , C_{12} et C_{44} . La matrice $[C]$ s'écrit dans ce cas [195-198].

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-66})$$

La matrice des compliances élastiques $[S]$ qui a la même forme de $[C]$, est relié réciproquement à la matrice $[C]$ par la relation de Hooke, elle s'écrit donc de cette forme [198] :

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-67})$$

Les équations explicites pour les composantes S_{ij} en fonction des termes C_{ij} sont données par [196-198] :

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{12} = \frac{(-C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \end{cases} \quad (\text{IV-68})$$

Le but de calcul des compliances élastiques S_{ij} est de les utiliser ensuite pour le calcul de certains paramètres mécaniques, tels que le module de Young et le coefficient de Poisson.

IV.7.6. Propriétés mécaniques

Le volume du corps ne pouvant diminuer que lorsqu'on augmente la pression, les variations du volume V et de la pression P sont donc inversement proportionnelles. Par ailleurs, une compression sous une pression P permet de définir le module de compressibilité B (B est appelé aussi Module de rigidité à la compression), qui peut être exprimé comme suit [197] :

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (\text{IV-69})$$

Où : V est le volume du corps à une pression appliquée P .

Plus B augmente plus le matériau est peu compressible.

Le module de compressibilité donc, mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe.

Pour le système cubique le module de rigidité B peut être exprimé comme une combinaison linéaire des deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} donnée par [192, 196, 197]

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{IV-70})$$

Le module de rigidité peut être calculé aussi par une deuxième méthode qui est différente, de la 1^{ère}, il est calculé à partir du fit de l'équation d'état de Murnaghan comme on a déjà vu.

Pour le système cubique (solides monocristallins), le module de cisaillement G peut aussi être exprimé comme une combinaison linéaire des constantes élastiques C_{11} et C_{12} [193, 196, 197] :

$$G = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (\text{IV-71})$$

Mais généralement, cette formule ne donne pas de bons résultats pour des solides polycristallins, d'où on passe à une autre formule, obtenue à l'aide de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [199], qui donne de bons résultats [200] et qui pourrait être rapprochée par la moyenne arithmétique des deux limites bien connues pour des monocristaux selon Voigt [201] et Reuss [202]. Elle est donnée par l'expression suivante : [200, 203]

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{IV-72})$$

Ici, G_V est appelé module de Voigt [201], qui est définie par [197, 200, 203] :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{IV-73})$$

Et, G_R est appelé module de Reuss [202], qui est donné par [200, 203] :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{IV-74})$$

Désigné par la lettre grecque ν et sans dimension, est ici le coefficient principal de Poisson, autre constante caractéristique du comportement élastique du matériau. Ce coefficient permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué (ν = contraction transversale unitaire/allongement axial unitaire). La **Figure (IV.33)**, représente la relation reliant ce coefficient et les dimensions géométriques initiales et finales de l'éprouvette dans un essai simple de traction.

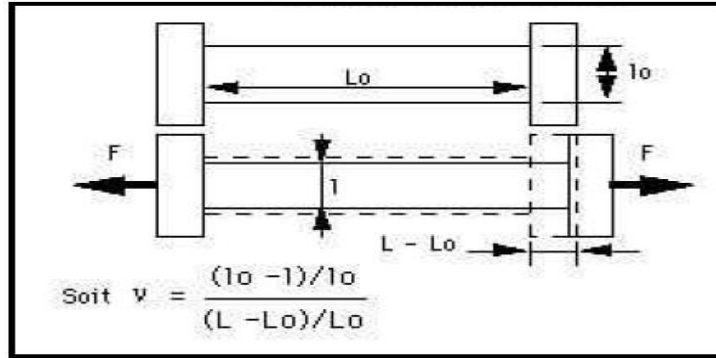


Figure (IV.33) : Relation reliant ν et les dimensions initiales et finales de l'éprouvette.

Ce coefficient a été mis en évidence analytiquement par Denis Poisson. Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. Il est théoriquement égal à 0.25 pour un matériau parfaitement isotrope et est en pratique très proche de cette valeur. Il est toujours inférieur ou égal à 1/2. S'il est égal à 1/2, le matériau est parfaitement incompressible.

Dans le cas d'un matériau isotrope, le coefficient de Poisson permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E .

Dans le cas courant d'un matériau **isotrope**, deux constantes d'élasticité (E et ν par exemple) suffisent à caractériser son comportement élastique.

Les constantes E , ν , G et B ne sont donc pas indépendantes, mais peuvent toutes s'exprimer en fonction de deux d'entre elles grâce aux relations : [203]

$$\left\{ \begin{array}{l} G = \frac{E}{2(1+\nu)} \\ B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \Rightarrow \nu = \frac{3B - E}{6B} \\ G = \frac{3B(1-2\nu)}{2(1+\nu)} \\ E = \frac{9BG}{(G+3B)} \end{array} \right. \quad (\text{IV-75})$$

Pour les matériaux **anisotropes**, le comportement élastique linéaire est décrit par des lois qui font intervenir un plus grand nombre de constantes. Le module Y pour une direction cristallographique arbitraire m peut être donné par [196-198]

$$\frac{1}{Y} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_1^2 m_3^2) \quad (\text{IV-76})$$

Où : S_{ij} sont les constantes des compliances élastiques de conformité, et les valeurs m_i sont les cosinus de direction pour m .

Le coefficient de Poisson ν est également changé avec l'orientation. Si on considère une contrainte longitudinale dans la direction m et une déformation transversale le long de la direction orthogonale n , le coefficient ν peut être donné par [196, 197] :

$$\nu = - \frac{\left[S_{12} + \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (m_1^2 n_1^2 + m_2^2 n_2^2 + m_3^2 n_3^2) \right]}{\left[S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_1^2 m_3^2) \right]} \quad (\text{IV-77})$$

IV.7.7. Vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye

Un matériau parfaitement isotrope est un matériau pour lequel A (facteur d'isotropie) = 1.0, la plupart des solides cristallins ne sont pas parfaitement isotropes dans leurs propriétés élastiques. Les vitesses de propagation des ondes élastiques en ces matériaux sont, ainsi, fortement dépendant des directions de propagation. Si la densité cristalline g ainsi que les constantes élastiques C_{ij} d'un cristal cubique sont connues, on peut calculer facilement les vitesses de propagation des ondes élastiques dans certaines directions cristallographiques spécifiques (par exemple la direction [100]) à l'aide de la relation générale suivante [196, 197] :

$$v_s = \left(\frac{C_{ij}}{g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-78})$$

Si nous connaissons le module de rigidité B , le module de cisaillement G , et la densité cristalline g d'un solide, on peut calculer facilement la température de Debye, qui est un paramètre fondamental important étroitement lié aux beaucoup de propriétés physiques telles que : la chaleur spécifique, les constantes élastiques, la température de fusion, etc....

La caractéristique fondamentale d'un matériau dans l'état cristallin est d'être formé d'un arrangement périodique d'atomes ou de molécules. Il y a 4 molécules par maille conventionnelle dans une structure zinc-blende, les densités moléculaire et cristalline dans ce cas sont respectivement données par [197, 204] :

$$d_M = \frac{4}{V} \quad (\text{IV-79})$$

$$g = \frac{Md_M}{N} = \frac{4M}{NV} \quad (\text{IV-80})$$

Où :

d_M : représente la densité moléculaire.

V : le volume de la maille conventionnelle ($V = a^3$, où a représente le paramètre de maille).

g : la densité cristalline.

M : la masse moléculaire.

N_A : c'est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Les semi-conducteurs qui possèdent une structure hexagonale ou wurtzite, les densités moléculaires dans ce cas sont respectivement données par [197] :

$$d_M = \frac{8}{a^3} \quad (\text{IV-81})$$

$$d_M = \frac{4}{a_{\text{eff}}^3} / a_{\text{eff}}^3 = \left(\sqrt{3}a^2c\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV-82})$$

Théoriquement pour une structure hexagonale idéale, le rapport : $\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.633$.

À basse température l'excitation vibratoire résulte seulement des modes acoustiques et par conséquent, la température de Debye (la température au-dessus de laquelle un certain cristal se comporte classiquement ; c.-à-d. au-dessus de laquelle les vibrations thermiques sont plus importantes que les effets quantiques) calculée à partir des constants élastiques est identique à celle déterminée à partir des mesures de la chaleur spécifique. Une des méthodes standards pour calculer la température de Debye (θ_D) est celle des constants élastiques, puisque θ_D peut être estimé à partir de la vitesse moyenne des ondes élastiques v_m par l'équation suivante [205-207].

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3}{4\pi V_\alpha} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{IV-83})$$

Où : h est la constante de la Planck ($h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$), k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ J.deg}^{-1}$), v_m est la vitesse moyenne des ondes élastiques, et V_α : c'est le volume atomique. Pour la phase cubique zinc-blende : $V_\alpha = \frac{V}{8}$, d'où l'équation (IV-79) devient :

$$\theta_D \approx \left(\frac{0.59548}{a} \right) v_m \quad (\text{IV-84})$$

Où : a représente le paramètre de maille (Å).

La vitesse moyenne v_m des ondes élastiques est donnée par [205, 206, 208]

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{IV-85})$$

Où :

v_l et v_t sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales. Elles sont obtenues en utilisant le module de rigidité B , le module de cisaillement G et la densité cristalline g à partir de l'équation de Navier [205, 206, 209]

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-86})$$

$$v_t = \left(\frac{G}{g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-87})$$

IV.7.8. Résultats et discussions

Les propriétés élastiques des solides sont importantes car elles se rapportent à diverses propriétés solides fondamentales telles que les potentiels interatomiques, l'équation d'état et les spectres de phonons. De plus, on constate qu'il existe une corrélation entre les constantes élastiques et les températures de fusion d'un solide [210, 211] ; les températures de fusion de MBH_4 ($M = Li, Na, K$) sous l'atmosphère d'hydrogène peut être considérée comme un indice de décomposition de la température d'hydrogène, un concept appliqué dans MBH_4 ($M = Li, Na, K$) avec succès par Orimo et al [212]. Ravindran et al [213] ont calculé avec succès la température de Debye de $TiSi_2$ en utilisant des constantes élastiques. Cependant, les données relatives aux hydrures complexes sont beaucoup plus limitées. En particulier, les constantes élastiques monocristallines, qui sont requises dans les études de base mentionnées ci-dessus, ne sont pas disponibles sauf pour quelques cas [214]. Des efforts ont été faits pour calculer théoriquement les constantes élastiques à partir des calculs des premiers principes et, bien que le module de compressibilité ait été calculé pour divers hydrures complexes, les calculs des constantes élastiques sont relativement rares [214].

IV.7.8.1. Les constantes élastiques

Toutes les constantes élastiques calculées de MXH_4 ($M=Na, Li$ et $X = B, Al$) sont listées dans le **Tableau (IV.11)**.

Les estimations numériques prédites des 13 composantes de rigidité élastique indépendantes du composé α - $LiAlH_4$ avec la symétrie monoclinique ; $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{16}, C_{23}, C_{26}, C_{36}$ et C_{45} , sont résumées dans le **Tableau (IV.11)**.

Les valeurs des constantes élastiques calculées à 0 GPa avec GGA pour α - $LiAlH_4$, vérifient l'ensemble des critères de stabilité donnés dans (IV-88), ce qui nous indique par conséquent la stabilité mécanique de la structure monoclinique $P2_1/c$ pour cet hydrure. Sur le **Tableau (IV.11)**, on trouve que la valeur de C_{22} est plus grande par rapport aux autres constantes C_{11} et C_{33} ce qui implique que la résistance à la déformation dans la direction b est plus forte que dans la direction a ou c . A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux sur les constantes élastiques des hydrures MXH_4 ($M=Na, Li$ et $X = B, Al$).

$$\begin{aligned}
& C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \\
& [C_{33}C_{55} - (C_{35})^2] > 0, [C_{44}C_{66} - (C_{46})^2] > 0, [C_{22} + C_{33} - 2C_{23}] > 0, \\
& [C_{22}(C_{33}C_{55} - (C_{35})^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{55}(C_{23})^2 - C_{33}(C_{25})^2] > 0, \\
& \left\{ \begin{aligned} & 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{35}C_{25}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] \\ & - \left[(C_{15})^2(C_{22}C_{33} - (C_{23})^2) + (C_{25})^2(C_{11}C_{33} - (C_{13})^2) + (C_{35})^2(C_{11}C_{22} - (C_{12})^2) \right] \\ & + C_{55}(C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}(C_{23})^2 - C_{22}(C_{13})^2 - C_{33}(C_{12})^2 + 2C_{11}C_{13}C_{23}) \end{aligned} \right\} > 0
\end{aligned} \tag{IV-88}$$

Les propriétés élastiques de la structure tétragonale β -LiAlH₄ sont décrites en termes de six constantes élastiques indépendantes. Le C_{33} est plus grand que C_{11} , révélant que la direction [100] (direction d'empilage) est facilement compressible par rapport à la direction [001]. Le composé est caractérisé par la facilité des déformations par cisaillement. Physiquement, C_{44} représente la résistance à la déformation par rapport à une contrainte de cisaillement appliquée à travers le plan (100) dans la direction [010]. La valeur de C_{44} est inférieure à C_{11} d'environ 10%, indiquant la faible résistance à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle. Pour être mécaniquement stable, un cristal tétragonale doit obéir aux restrictions suivantes de ses constantes élastiques :

$$\begin{aligned}
& C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, [C_{11} - C_{12}] > 0, \\
& (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0,
\end{aligned} \tag{IV-89}$$

Les constantes élastiques calculées du composé étudié satisfont à ces critères, indiquant que le composé est mécaniquement stable.

Le comportement élastique possédant une structure orthorhombique se décrit complètement par neuf constantes indépendantes : C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} , C_{66} . Les trois premières constantes C_{11} , C_{22} et C_{33} , représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100], [010] et [001] (*i.e.* suivant les axes principales a , b et c). Par contre C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} et C_{66} représentent les résistances aux contraintes de cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques anisotropes calculées pour γ -LiAlH₄ ($Pnma$) en structure orthorhombique, dans l'approximation GGA, sont présentées sur le **Tableau (IV.11)**. Il apparait, d'après les valeurs des C_{ij} , que le matériau est caractérisé par une anisotropie élastique. La structure orthorhombique pour γ -LiAlH₄ ($Pnma$) est plus rigide suivant la direction [010] comparée aux directions [100] et [001] ; $C_{22} > C_{11} > C_{33}$. Sur le

Tableau (IV.12), on peut remarquer aussi la grande résistance à la compression comparée à la résistance en cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques calculées à 0 GPa avec GGA pour γ -LiAlH₄ (*Pnma*), vérifient l'ensemble des critères de stabilité donnés dans (IV-90), ce qui nous indique par conséquent la stabilité mécanique de la structure *Pnma* pour cet hydrure.

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, [C_{11} + C_{22} - 2C_{12}] > 0, \\ [C_{11} + C_{33} - 2C_{13}] > 0, [C_{22} + C_{33} - 2C_{23}] > 0, C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2[C_{12} + C_{13} + C_{23}] > 0, \\ \frac{1}{3}[C_{12} + C_{13} + C_{23}] < B < \frac{1}{3}[C_{11} + C_{22} + C_{33}] \end{aligned} \quad (\text{IV-90})$$

Les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique de cristal cubique α -NaBH₄. Le module de compressibilité satisfait aussi la condition $C_{12} < B < C_{11}$, et par conséquent nos composés sont élastiquement stables. D'après nos calculs, on trouve que la valeur du C_{11} est plus grande par rapport aux autres constantes, on peut dire que l'hydrure α -NaBH₄ présente une résistance au changement de longueur plus importante que les résistances aux changements de forme et du volume. On déduit que les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus denses.

Les propriétés élastiques des structures tétraogonales β -NaBH₄ et γ -NaBH₄ sont décrites en termes de six constantes élastiques indépendantes $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$. Les ensembles de C_{ij} ont été calculés en utilisant la GGA. Le C_{33} est plus grand que C_{11} , révélant que la direction [100] est facilement compressible par rapport à la direction [001]. Les composés sont caractérisés par la facilité des déformations par cisaillement. La valeur de C_{44} est inférieure à C_{11} d'environ 12% et 49% pour β -NaBH₄ et γ -NaBH₄, respectivement, indiquant la faible résistance à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle. Les constantes élastiques calculées des deux composés étudiés satisfont aux critères (IV-89), indiquant que les deux composés sont mécaniquement stables.

Pour α -NaAlH₄ et γ -NaAlH₄, $C_{11} > C_{33}$ indique que la liaison atomique le long des plans (100) entre les plus proches voisins sont plus forts que ceux le long des plans (001).

Pour β -NaAlH₄, $C_{33} > C_{11} > C_{22}$ indique que la liaison atomique le long du plan (001) est la plus forte, la liaison atomique suivante est le long du plan (100) puis le plan (010). Ces caractères de liaison sont utiles en considérant leurs transitions de phase sous pression ou à haute température.

Ci-dessous, lorsque nous comparons les propriétés de NaAlH₄ et NaBH₄, nous désignons NaAlH₄ et NaBH₄ avec respectivement 1 et 2 pour la simplification. A partir du **Tableau (IV.11)**, nous trouvons que l'ordre de la distance de X-H (X = Al, B) est $d_1 > d_2$, ce qui indique

qualitativement que la liaison covalente dans $B-H$ est plus forte que dans $Al-H$. Un point à noter est que le dopage du cation Ti en $NaAlH_4$ réduit la température de décomposition de $NaAlH_4$. Ce phénomène peut s'expliquer par la distorsion de tétraédrique $[AlH_4]^-$. C'est-à-dire que la liaison affaiblie de $Al-H$ contribuera à réduire la température de décomposition. De plus, on constate que la température de décomposition varie inversement à d (distance $X-H$). On notera que le module de compressibilité de $NaBH_4$ est plus grand que celui de $NaAlH_4$ tandis que d_{B-H} est plus court que d_{Al-H} , ce qui peut être compris par le fait que la liaison covalente dans $[BH_4]^-$ et $[AlH_4]^-$ est dominante dans $NaXH_4$ ($X = B, Al$). Tandis que les modules de compressibilité reflètent la liaison cristalline. Les températures de fusion de MBH_4 peuvent être considérées comme un indice des températures de décomposition de l'hydrogène [212].

Fine et al [210] ont trouvé une corrélation entre les constantes élastiques et les températures de fusion dans les métaux et les composés intermétalliques, par exemple : $T_f = 607 + 9.3B$. Nos résultats montrent une corrélation similaire. Au moins la tendance à la température de fusion $\alpha-NaAlH_4$ ($T_f = 931.9340$ K) < $\alpha-NaBH_4$ ($T_f = 1180.0640$ K) est la même que celle du $\alpha-NaAlH_4$ ($B = 41.92$ GPa) < $\alpha-NaBH_4$ ($B = 63.74$ GPa).

Tableau (IV.11) : Les constantes élastiques pour MXH_4 ($M=Li, Na, X=B, Al$) calculées en utilisant *GGA*, d_{X-H} représente la moyenne de la distance entre X et H en Angstrom.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{16}	C_{26}	C_{36}	C_{45}	d_{X-H}
α -NaBH ₄ ($F\bar{4}3m$)	106.10			34.27			42.56							1.22
β -NaBH ₄ ($P\bar{4}2_1c$)	75.57		79.00	9.58		7.21	40.06	38.05						1.22
γ -NaBH ₄ ($P4_2/nmc$)	104.12		132.30	51.53		19.30	14.88	57.38						1.23
α -LiBH ₄ ($Pnma$)	77.45	162.34	130.68	32.22	66.00	61.29	38.62	35.27	23.37					1.19
β -LiBH ₄ ($P6_3mc$)	69.17		87.74		3.57		51.11	20.40						1.22
γ -LiBH ₄ ($P4_2/nmc$)	121.89		79.19	60.34		7.53	2.408	51.38						1.20
α -LiAlH ₄ ($P2_1/c$)	133.76	152.14	62.53	11.26	29.3	19.92	10.03	18.42	9.72	1.32	4.11	0.45	5.03	1.54
β -LiAlH ₄ ($I4_1/a$)	102.86		113.80	10.68		10.37	70.55	63.10						1.62
γ -LiAlH ₄ ($Pnma$)	127.16	132.24	54.50	9.62	28.63	19.42	8.69	17.14	9.62					1.22
α -NaAlH ₄ ($I4_1/a$)	61.80		61.67	6.77		10.08	42.64	27.20						1.64
β -NaAlH ₄ ($Cmc2_1$)	111.59	102.57	111.97	20.32	41.27	21.79	14.39	27.23	43.41					1.71
γ NaAlH ₄ ($Cmcm$)	78.38	64.89	70.43	14.47	40.72	21.52	30.62	27.57	32.20					1.62

IV.7.8.2. Module de compressibilité, module de cisaillement et coefficient de Poisson

La difficulté de préparation des échantillons monocristallins conduit à l'impossibilité de mesurer les constantes élastiques monocristallines C_{ij} , alors que le module de compressibilité B et le module de cisaillement G peuvent être déterminés plus facilement, nous donnons donc les résultats de B et G selon nos constantes élastiques monocristallines calculées.

Le module de Young, E , qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, décroît en valeurs de MBH_4 à $MAIH_4$ ($M=Li, Na$), indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ces systèmes dans le même sens. La résistance à la compression/traction unidirectionnelle dans MBH_4 est supérieure à celle de $MAIH_4$; $E(MBH_4) > E(MAIH_4)$.

Nous avons calculé le module de cisaillement et le module de compressibilité en utilisant le modèle de Hill, qui prend la moyenne arithmétique des modèles de Voigt [201] et de Reuss [202]. Le module de cisaillement de Voigt, le module de compressibilité de Voigt, le module de cisaillement de Reuss et le module de compressibilité de Reuss pour un système monoclinique sont :

$$G_V = \frac{1}{30}(7C_{11} + 2C_{33} - 5C_{12} - 4C_{13} + 12C_{44}) \quad (IV-91)$$

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{22} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (IV-92)$$

$$G_R = \frac{15}{2} \left(\frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13})^2} + \frac{3C_{11} - 3C_{12} + 6C_{44}}{C_{44}(C_{11} - C_{12}) - 2(C_{14})^2} \right)^{-1} \quad (IV-93)$$

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13})^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (IV-94)$$

Et le module de compressibilité de Hill et le module de cisaillement sont :

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \text{ et } B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (IV-95)$$

Le module d'Young E et le rapport de Poisson ν [213] sont donnés par :

$$E = \frac{9BG}{(G+3B)} \text{ et } \nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (IV-96)$$

Le module de compressibilité calculé, B , le module de cisaillement G , le module d'Young, E et le rapport de Poisson pour $NaXH_4$ sont donnés dans le **Tableau (IV.12)**, d'où l'on constate que les modules de compressibilité calculés sont beaucoup plus petits que pour les métaux typiques [215] et les composés intermétalliques [216], ce qui indique que tous les $NaXH_4$ ($X = B, Al$) sont des matériaux hautement compressibles comme également montré dans [14].

Le module de compressibilité de $NaBH_4$ est plus grand que celui de $NaAlH_4$, ce qui indique que la liaison dans $NaBH_4$ est plus forte que celle de $NaAlH_4$. La plus grande valeur du module de cisaillement est une indication de la liaison directionnelle plus prononcée entre les atomes.

La plus grande valeur du module de cisaillement de α - $NaBH_4$ par rapport à celle de α - $NaAlH_4$ indique que le comportement de liaison de α - $NaBH_4$ est plus directionnel que celui de α - $NaAlH_4$. En fait, les discussions sur l'anisotropie élastique prouvent cette conclusion. Pugh [217] a introduit le quotient du module de cisaillement des phases polycristallines (B/G) comme mesure de la ductilité en considérant que le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique tandis que le module de compressibilité représente la résistance à la fracture. Une valeur plus élevée (B/G) est associée à une ductilité plus élevée et la valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles est 1.75. Il est intéressant de noter que $NaBH_4$ est ductile alors que $NaAlH_4$ est fragile. De plus, les rapports B/G augmentent de 2% pour $NaAlH_4$ et diminuent de 15% pour $NaBH_4$ lorsque la phase α se transforme en phase β .

Le rapport de Poisson est associé au changement de volume pendant la déformation uniaxiale. La valeur ν faible pour MXH_4 signifie qu'une grande variation de volume se produit lors de la déformation élastique et $\nu = 0.5$ signifie qu'il n'y a pas de changement de volume. Le ν (0.277) dans α - $NaBH_4$ est plus petit que celui (0.391) dans α - $NaAlH_4$, indiquant que $NaBH_4$ a plus de changement de volume pendant la déformation uniaxiale. De plus, on peut trouver plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison à partir du rapport de Poisson que toute autre constante élastique [22]. Il a été prouvé que $\nu = 0.25$ est la limite inférieure pour les solides à force centrale et 0.5 la limite supérieure, ce qui correspond à une anisotropie élastique infinie [23]. Nos calculs suggèrent que $NaAlH_4$ et $NaBH_4$ sont des solides à force centrale.

Pour le matériau γ - $LiAlH_4$ ($Pnma$), le rapport de Poisson ν est inférieur à 0.25 ce qui nous indique que les forces ne sont pas totalement centrales, ou en d'autres termes les liaisons chimiques sont caractérisées par un mélange ionique-covalente.

Si l'on compare les modules de compressibilité calculés à partir des C_{ij} avec ceux, des mêmes matériaux, obtenus à partir des équations d'états *EOS* on peut constater un accord entre les valeurs de B en se basant sur la méthode *GGA*. Cette correspondance entre les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles calculées à partir des *EOS* donne une idée générale concernant la fiabilité de nos calculs des C_{ij} .

Tableau (IV.12) : Modules d'élasticité B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E_V , E_R , E_H , V_V , V_R , V_H pour MXH_4 ($M=Li, Na$, $X=B, Al$) en utilisant GGA.

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E_V	E_R	E_H	V_V	V_R	V_H	$\frac{B_H}{G_H}$
α -NaBH ₄ (F43m)	63.741	63.741	63.741	33.27	33.22	33.25	85.02	84.92	84.97	0.277	0.277	0.277	1.91
β -NaBH ₄ (P42/c)	51.39	51.38	51.39	32.87	31.03	31.95	85.65	80.90	83.28	0.384	0.399	0.392	1.60
γ -NaBH ₄ (P4 ₂ /nmc)	66.65	59.44	63.05	38.53	31.91	35.22	96.92	81.20	89.08	0.257	0.272	0.264	1.79
α -LiBH ₄ (Pnma)	62.78	58.57	60.68	25.59	60.53	43.06	67.60	135.08	104.48	0.320	0.115	0.213	1.40
β -LiBH ₄ (P63mc)	45.54	45.39	45.47	42.17	34.17	38.17	83.54	87.72	85.63	0.377	0.434	0.405	1.19
γ -LiBH ₄ (P4 ₂ /nmc)	58.81	58.61	58.71	40.29	19.04	29.66	98.40	51.55	76.17	0.221	0.353	0.283	1.97
α -LiAlH ₄ (P2 ₁ /c)	41.46	35.18	38.32	31.79	21.76	26.77	74.68	5.79	62.85	0.196	0.247	0.219	1.44
β -LiAlH ₄ (I4 ₁ /a)	79.23	79.21	79.22	44.53	42.95	43.74	41.08	36.85	38.97	0.413	0.422	0.418	1.81
γ -LiAlH ₄ (Pnma)	40.46	34.18	37.32	30.79	20.76	25.77	73.68	51.79	62.85	0.196	0.247	0.219	1.44
α -NaAlH ₄ (I4 ₁ /a)	42.15	41.70	41.92	30.61	29.09	29.85	69.36	65.44	67.41	0.383	0.398	0.391	1.44
β -NaAlH ₄ (Cmc2 ₁)	55.13	54.40	54.77	32.75	29.09	30.92	82.01	74.08	78.07	0.252	0.273	0.262	1.77
γ -NaAlH ₄ (Cmcm)	37.58	36.07	36.82	31.24	31.37	31.31	60.66	64.08	62.37	0.364	0.481	0.418	1.17

IV.7.8.3. Calcul de la température de Debye

La mesure de la conductivité thermique est utile pour prédire les transitions de phase [38]. Le coefficient de conductivité thermique est proportionnel à la chaleur spécifique, qui peut être calculée à partir de la température de Debye dans le modèle de Debye. La température de Debye est associée à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion [213].

A basse température, les excitations vibratoires résultent uniquement des vibrations acoustiques. Par conséquent, nous pouvons calculer la température de Debye à partir des constantes élastiques plutôt que de la mesurer à partir de la chaleur spécifique à basse température. La température de Debye (θ_D) peut être déterminée à partir de la vitesse sonore moyenne, v_m , par :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{IV-97})$$

Où h est la constante de *Planck*, k_B est la constante de *Boltzmann*, N_a est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité de la molécule, M est le poids moléculaire, et n est le nombre d'atomes dans la molécule. La vitesse moyenne v_m dans les matériaux polycristallins est approximativement donnée

$$\text{par : } v_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad \text{Où } v_l \text{ et } v_t \text{ sont des vitesses élastiques longitudinales et transversales}$$

et peuvent être obtenues à partir de l'équation de Navier :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ et } v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} .$$

Les valeurs de ρ , v_l , v_t , v_m et θ_D sont présentées dans le **Tableau (IV.13)** calculées à pression nulles avec *GGA* pour MXH_4 ($M=Li, Na, X=B, Al$). Il apparaît à partir de ce Tableau que les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales) se propagent plus vite que les ondes élastiques de cisaillement (ondes transversales).

Nous constatons que la température de Debye calculée directement à partir de C_{ij} est supérieure à celle calculée à partir du code *Gibbs2*.

Tableau (IV.13) : Vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_t , v_m en m/s) et température de Debye (θ_D en K) pour MXH_4 ($M=Li, Na, X=B, Al$) en utilisant GGA.

Les phases	v_t	v_l	v_m	θ_D
α -NaBH ₄ (F43m)	5540.96	9989.57	6172.04	862.575
β -NaBH ₄ (P42 ₁ c)	3256.32	7727.33	3682.20	871.578
γ -NaBH ₄ (P4 ₂ /nmc)	5550.59	9809.58	6172.82	888.403
α -LiBH ₄ (Pnma)	7713.10	12772.7	8527.16	672.628
β -LiBH ₄ (P6 ₃ mc)	3746.83	9395.36	4244.65	1036.72
γ -LiBH ₄ (P4 ₂ /nmc)	6194.27	11273.40	6904.82	1252.48
α -LiAlH ₄ (P2 ₁ /c)	5070.14	8323.98	5588.64	1117.90
β -LiAlH ₄ (I4 ₁ /a)	3535.59	9419.45	4012.18	1161.53
γ -LiAlH ₄ (Pnma)	4870.84	8123.19	5388.66	1247.76
α -NaAlH ₄ (I4 ₁ /a)	2765.01	6536.41	3126.20	911.207
β -NaAlH ₄ (Cmc2 ₁)	4563.69	8041.06	5074.01	999.645
γ -NaAlH ₄ (Cmcm)	2379.86	6372.35	2701.01	908.434

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des composés MXH_4 tels que ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$). Les calculs ont été effectués par la méthode *ab-initio* dite des ondes planes augmentées plus orbitales locales (*APW+lo*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans *LDA* et *GGA* pour calculer l'énergie totale. Par ailleurs, les approches Engel-Vosko (*EV-GGA*) et *mBJ* sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques et optiques.

Nous avons utilisé les calculs d'énergie totale de premiers principes pour étudier la stabilité de phase, la liaison cristalline, la structure électronique, les propriétés optiques et les propriétés thermodynamiques pour plusieurs phases des composés MXH_4 ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$).

Les résultats obtenus prédisent que $NaBH_4$, $NaAlH_4$ et $LiAlH_4$ se cristallisent dans la phase tétragonale à des températures plus basses, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux, pour $LiBH_4$ la phase la plus stable est orthorhombique.

Les phases α , β et γ des hydrures MXH_4 ($M = Na, Li$ et $X = B, Al$) sont étudiées, la transition de phase de β à la phase à haute pression γ est déterminée pour les composés $NaBH_4$, $LiBH_4$ avec la *GGA* et est accompagnée d'une diminution de volume de 1% et 16% respectivement. Pour $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$, aucune transition de phase n'est détectée. De l'analyse des structures aux différentes phases, on déduit que les hydrures présentent une forte interaction covalente entre B (Al) et H dans les anions $[BH_4]^-$ ($[AlH_4]^-$) et le caractère de liaison ionique entre $[BH_4]^-$ et Na^+ (Li^+) pour $NaBH_4$ ($LiBH_4$) et entre ($[AlH_4]^-$) et Na^+ (Li^+) pour $NaAlH_4$ ($LiAlH_4$).

Les composés étudiés sont facilement compressibles ; Leurs modules de compressibilité sont dans la même gamme d'environ 50 GPa. Le caractère mou des matériaux est dû à la liaison ionique entre Na^+ (Li^+) et les unités $[BH_4]^-$ ($[AlH_4]^-$). En outre, le module de compressibilité obtenu de $NaBH_4$ est plus élevé que celui du composé $LiAlH_4$ dans toutes les phases α , β et γ , ce qui suggère que les atomes de Na induisent le durcissement du matériau.

Les matériaux considérés sont classés comme composés à large bande interdite. La densité d'état montre que les composés étudiés présentent un comportement isolant avec des intervalles de large bande interdite compris entre 3 et 8 eV en utilisant l'approximation *EV-GGA*.

On note une grande anisotropie dans la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les composés proches du pic principal. Les spectres de réflectivité et le coefficient d'absorption sont également calculés et discutés.

Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 6 GPa et de température de 0 à 600 K. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_v et C_p , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye.

On a évalué les constantes élastiques indépendantes à haute et à pression nulle, le module de compressibilité B et le module de cisaillement G . De plus, on a effectué les estimations numériques d'un ensemble de paramètres élastiques (module d'Young E , rapport de Poisson) des composés MXH_4 ($M = Na, Li$ et $X = B, Al$) dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill. La température de Debye est également estimée à partir de la vitesse sonore moyenne.

Références

- [1] L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353.
- [2] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Compds.* 1 (1997) 253.
- [3] J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H.T. Takeshita, T. Sakai, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11214.
- [4] J.A. Ritter, A.D. Ebner, J. Wang, R. Zidan, *Mater Today* 6 (2003) 18.
- [5] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, *J. Power Sources* 1 (2003) 118.
- [6] C. Li, P. Peng, DW. Zhou, L. Wan. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 14512.
- [7] L. Zaluski, A. Zaluska, and J. O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compds.* 290 (1999) 71.
- [8] A.V. Talyzin, O. Andersson, B. Sundqvist, A. Kurnosov, L. Dubrovinsky, *J. Sol. Stat. Chem.* 180 (2007) 510.
- [9] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag, and A. Kjekshus, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 212101.
- [10] S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4111.
- [11] H. C. Johnston, N. C. Hallet, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (2002) 1467.
- [12] C. C. Stephenson, D. W. Rice, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* 21(1953) 1311.
- [13] Z. Łodziana, T. Vegge, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 145501.
- [14] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *J. Alloys Compds.* 97 (2005) 387.
- [15] S. A. Shevlin, C. Cazorla, and Z. X. Guo, *J. Chem. Phys.* C 116 (2012) 13488.
- [16] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2257.
- [17] O. A. Babanova, A. V. Soloninin, A. P. Stepanov, A. V. Skripov, and Y. Filinchuk, *J. Chem. Phys. C* 114 (2010) 3712.
- [18] A. Peles, J. A. Alford, Z. Ma, L. Yang, and M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165105.
- [19] L. George and S. K. Saxena, *Int. J. Hydrogen Energy.* 11 (1996) 5454.
- [20] G. Sandrock, K. Gross, G. Thomas, C. Jensen, D. Meeker, S. Takara, *J. Alloy. Compd.* 330 (2002) 696.
- [21] B. Bogdanovic, G. Sandrock, *MRS Bull.* 27 (2002) 712.
- [22] B. Bogdanovic, R. A. Brand, A. Marjanovic, M. Schwickardi, J. Tolle, *J. Alloy. Compd.* 302 (2000) 36.

-
- [23] K. J. Gross, G. J. Thomas, C. M. Jensen, *J. Alloy. Compd.* 330 (2002) 683.
- [24] PM. Harris, EP. Meibohm. *J Am Chem Soc.* 69 (1947) 1231.
- [25] J-Ph. Soulié, G. Renaudin, R. Černý and K. Yvon, I. Crystal structure. *J. Alloys Compd.* 346 (2002) 200.
- [26] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, *J. Alloys Compd.* 356 (2003) 515.
- [27] K. Miwa, N. Ohba, S.-I. Towata, Y. Nakamori, S.-I Orimo, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 245120.
- [28] T. J. Frankcombe, G.-J. Kroes, A. Züttel, *Chem. Phys. Lett.* 405 (2005) 73.
- [29] MR. Hartman, JJ. Rush, Jr .TJ. Udovic, RC. Bowman, S-J. Hwang. *J. Solid. State. Chem.* 180-305 (2007) 1298.
- [30] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, R. Černý, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 10579.
- [31] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A. Nevidomskyy, Dmitriev, V Angew, *Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 529.
- [32] A. Tekin, R. Caputo, A. Züttel. *Phys Rev Lett.* 104 (2010) 215501.
- [33] B. Sundqvist, O. Andersson. *Int J Thermophys.* 30 (2009) 1118.
- [34] ZP. Li, BH. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda. *J Power Sources.* 126 (2004) 28.
- [35] P. Fischer, A. Züttel, *Mater. Sci. Forum* 443–444 (2004) 287.
- [36] Y. Filinchuk, H. Hagemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 3127.
- [37] R. S. Kumar, A. L. Cornelius, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 261916.
- [38] B. Sundqvist and O. Andersson, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 092102.
- [39] Y. Filinchuk, A. Talyzin, D. Chernyshov, V. Dmitriev. *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 092104.
- [40] G. Lee, J-Y Lee, J. S. Kim, *Sol. Stat. Com.* 139 (2006) 516.
- [41] B. Sundqvist, O. Andersson, AV. Talyzin. *J Phys Condens. Matter.* 19 (2007) 425201.
- [42] CM. Araujo, R Ahuja, AV. Talyzin, Sundqvist B. *Phys Rev B.* 72 (2005) 054125.
- [43] R. L. Davis, C. H. L. Kennard, *J. Sol. Stat. Chem* 59 (1985) 393.
- [44] F. Birch. *J Geophys Res.* 68-83 (1978) 1257.
- [45] V. K. Belskii, B. M. Bulychev, and A. V. Golubeva, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 38 (1982) 1254.
- [46] S. Nakano, A. Nakayama and K. Takemura, *High Pressure Science and Technology, Karlsruhe (2005).*
- [47] A.V. Talyzin and B. Sundqvist: *High Pressure Res.* 26 (2006) 165.

-
- [48] R.S. Kumar, E. Kim, O. Tschauner, A.L. Cornelius, M.P. Sulic and C.M. Jensen: *Phys. Rev. B* 75 (2007) 174110.
- [49] J.-P. Bastide, B. Bonnetot, J.-M. Letoffe and P. Claudy. *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 91.
- [50] B.M. Bulychev, V.N. Verbetskii and K.N. Semenenko. *Russ. J. Inorg. Chem.* 22 (1977) 611.
- [51] J.-P. Bastide, J.-C. Bureau, J.-M. Letoffe and P. Claudy: *Mater. Res. Bull.* 22 (1988) 185.
- [52] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, H. Fjellvag and A. Kjekshus: *J. Power Sources* 159 (2006) 88.
- [53] A.V. Talyzin, B. Sundqvist, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 180101.
- [54] A.V. Talyzin, B. Sundqvist, C.M. Araujo and R. Ahuja. *High Pressure Science and Technology, Karlsruhe (2005)*.
- [55] R. S. Chellappa, D. Chandra, S. A. Gramsch, R. J. Hemley, J. F. Lin and Y. Song, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11088.
- [56] R. Chellappa, D. Chandra, S. Gramsch, M. Somayazulu and R. Hemley. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 987 (2007) 0987.
- [57] M.P. Pitt, D. Blanchard, B.C. Hauback, H. Fjellvag and W.G. Marshall. *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 214113
- [58] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag and A. Kjekshus. *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 212101.
- [59] C. Kittel. *5^e édition Dunod.* (1996).
- [60] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [61] D.R. Hartree. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [62] V. Fock, *Z. Phys.* 62 (1930) 795.
- [63] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [64] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [65] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [66] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 3864.
- [67] Norman H. March, *Elsevier Science & Technology Books*, (1997) 339.
- [68] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [69] R.M. Dreizler and J. da provincia, *plenum, New York* (1985).
- [70] E. P. Wigner, *Trans. R. Faraday Soc.*, 34 (1938) 678.
- [71] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can.J. Phys.* 58 (1980) 1200.

-
- [72] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [73] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [74] K. Schwartz, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 2466.
- [75] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* 3 (1954) 85.
- [76] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 (1971) 2064.
- [77] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1 (1967) 567.
- [78] N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [79] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244.
- [80] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [81] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- [82] G. Garcia, C. Elsesser, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9829.
- [83] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 58, (1998) 11266.
- [84] F. Tran and P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102 (2009) 226401.
- [85] S. Mamoun, *Thèse de Doctorat, Université de LORRANE*, (2013).
- [86] V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 460.
- [87] R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 16.
- [88] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 5179.
- [89] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [90] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.* 75 (1999) 889.
- [91] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 2643.
- [92] A. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [93] C. Lee, W. Yang and R. Parr, *Phys. Rev B* 37 (1988) 785.
- [94] S. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *C. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [95] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski and M. Frisch, *Phys. Rev. B* 98 (1993) 11632.
- [96] J. Paier, M. Marssman and G. Kressen, *J. Chem. Phys.*, 127 (2007) 24103.
- [97] A. Mattsson, R. Armiento, J. Paire, G. Kresse and J. Wills, *J. Chem. Phys.*, 128 (2008) 84714.
- [98] R. Armiento, A. Mattsson, *Phys. Rev. B*, vol. 72, (2005) 85108.
- [99] R. Armiento, A. Mattsson, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 165117.
- [100] W. Kohn, A. Mattsson, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 3487.
- [101] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [102] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124 (2006) 221101.

-
- [103] F. Tran, P Blaha and K. Schwars, *J. Phy. Condens. Matter* 19 (2007) 196208.
- [104] J. Heyd, J E. Peralta, G E. Scuseria and R L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101.
- [105] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber and J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 154709.
- [106] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber and J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 249901.
- [107] W G. Aulbur, M. Stadele, and A. Gorling, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 7121.
- [108] S V. Faleev, M V. Schilfgaarde and T. Kotani, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 126406.
- [109] M. Shishkin and G. Kresse, *Phys Rev B* 75 (2007) 235102.
- [110] M. Shishkin, M. Marsman and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 246403.
- [111] A V. Krukau, G E. Scuseria, J P. Perdew and A. Savin, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 124103.
- [112] Y. Quéré, *Physique des matériaux, Palaiseau Ecole Polytechnique* (1984).
- [113] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [114] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [115] M.L. Cohen and V. Heine, *In Solid States Physics*, 24 (1970) 249.
- [116] R. W. Shaw and W. A. Harrison, *Phys. Rev.* 163 (1967) 604.
- [117] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 112 (1958) 685.
- [118] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [119] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 8412.
- [120] P. E. Blöch, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [121] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [122] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [123] C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [124] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [125] M. B. Kanoun, *Thèse de doctorat, université de Tlemcen* (2004).
- [126] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [127] S. Cottenier, *ISBN 807215* (2002) 90.
- [128] L.F.Mattheiss and D.R.Hamann, *Phys.Rev.B* 33 (1986) 823.
- [129] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9881.
- [130] D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* 10 (1977) 3107.
- [131] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* 9 (1976).

-
- [132] J. H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 2701.
- [133] T. Takeda, *J. Phys. F.* 9 (1979) 815.
- [134] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* 13 (1980) 2675.
- [135] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [136] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22 (1981) 2433.
- [137] R. C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* 17 (1969) 93.
- [138] A. D. McLaren, *Math. Comp.* 17 (1963) 361.
- [139] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33. (1986) 823.
- [140] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46. (1934) 1002.
- [141] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [142] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [143] D. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1441.
- [144] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1321.
- [145] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5849.
- [146] L. J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [147] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42. (1990) 2051.
- [148] E. Sjöstedt, L. Nordstrom and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 15 (2000) 114.
- [149] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria*, (2001).
- [150] R. Dohmen, J. Pichlmeier, M. Petersen, F. Wagner, and M. Scheffler, *Computing in Science and Engineering*, (2001) 18.
- [151] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [152] B. C. Hauback, H.W. Brinks and H. Fjellvåg, *J. Alloy. Compd.* 346 (2002) 184.
- [153] B. C. Hauback, H. W. Brinks, C. M. Jensen, and A. J. Maeland, *J. Alloys Compounds* 358 (2003) 142.
- [154] B. C. Wood and N. Marzari, *Phys. Rev. Lett.* 103-104 (2010) 019901.
- [155] R. Caputo, A. Tekin, *J. Sol. Stat. Chem* 184 (2011) 1622.
- [156] E. Kim, R. Kumar, P. F. Weck, A. L. Cornelius, M. Nicol, S. C. Vogel, J. Zhang, M. Hartl, A. C. Stowe, L. Daemen, and Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 13873.
- [157] Y. Filinchuk, D. Chernyshov and V. Dmitriev, *Z. Kristallogr.* 223 b (2008) 649.
- [158] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, *Acta.Cryst. A.* 63 (2007) 240.

-
- [159] A.M. Soldate, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 987.
- [160] S.C. Abrahams, J. Kalnajs, *J. Chem. Phys.* 22 (3) (1954) 434.
- [161] C.C. Stephenson, D.W. Rice, W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1960.
- [162] E. Hirota, Y. Kawashima, *J. Mol. Spectr.* 181 (1997) 352.
- [163] M. E. Arroyo y de Dompablo, G. Ceder, *J. Alloys. Compds* 6 (2004) 364.
- [164] M. J. van Setten, V. A. Popa, G. A. de Wijs, and G. Brocks, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 035204.
- [165] M. E. Arroyo y de Dompablo, and G. Ceder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 1982.
- [166] B. Sundqvist, *Sol. Stat. Phenomena* 150 (2009) 175.
- [167] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag, *Cryst. Growth Des.* 4 (2004) 471.
- [168] A. H. Reshak, Z. Charifi, and H. Baaziz, *Eur. Phys. J. B* 60 (2008) 463.
- [169] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, and N. Bouarissa, *J. Phys: Condensed Matter* 17 (2005) 4083.
- [170] E. Orgaz, A. Membrillo, R. Castaneda, A. Aburto, *J. Alloys Compd.* 404 (2005) 176.
- [171] J. Graetz, *ISRN Materials Science* (2012) 863025.
- [172] B. N. BRAHMI, *Universite Abou Bakr Belkaid – Tlemcen* (2013)
- [173] M. Fox, *Oxford University Press* (2001).
- [174] Barry P. Rand, Jan Genoe, Paul Heremans and Jef Poortmans, *Prog. Photovolt*, 15 (2007) 659.
- [175] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique II, Hermann Collection Enseignement des Sciences, Paris*, (1980).
- [176] Fabrice Goubin, *Thèse d'état. Université de Nantes*, (2003).
- [177] G. Harbeke, (Ed.: F. Abelès), *North-Holland, Amsterdam*, (1972) 23.
- [178] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A. H. Reshak, H. Baltache, and M. Rabah, *Computational Materials Science.* 38 (2006) 29.
- [179] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, and M. Haneef, *Computational Materials Science.* 58 (2012) 71.
- [180] J. L. Erskine and E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 5016.
- [181] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1221.
- [182] D. R. Penn, *Phys. Rev. B* 128 (1962) 2093.

-
- [183] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 158 (2004) 57.
- [184] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 182 (2011) 2232.
- [185] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 182 (2011) 1708.
- [186] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Academic Press* (1971).
- [187] L. A. Girifalco, *Oxford University Press* (2000) 62.
- [188] V. Trinite, Thèse de Doctorat en physique, *Ecole Polytechnique*, France (2006).
- [189] M. Dupeux, Aide-Mémoire, *Science des matériaux*, Dunod, Paris (2004).
- [190] J. R. Barber, 2nd edition, *Kluwer Academic Publishers*, New York (2004).
- [191] R. E. Newnham, *Oxford University Press*, (2005).
- [192] C. Kittel, 8th edition *John Wiley & Sons*, New York, (2005).
- [193] J. F. Nye, Clarendon, *Oxford*, (1972).
- [194] J. F. Nye, *Oxford University Press*, *Oxford*, (1957).
- [195] N. Labгаа, Thèse de Doctorat en physique du solide, *Université Ferhat Abbas-Sétif* (2011).
- [196] S. Adachi, *John Wiley & Sons*, New York, (1992).
- [197] S. Adachi, *John Wiley & Sons*, New York, (2005).
- [198] M. Grundmann, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, (2006).
- [199] G. Grimvall, *North-Holland*, Amsterdam, (1999).
- [200] H. Zhao, A. Chang, and Y. Wang, *Physica B*. 404 (2009) 2192.
- [201] W. Voight, *Johnson Reprint Corp*, (1928).
- [202] A. Reuss and Z. Angew, *Math. Mech.* 9(1) (1929) 49.
- [203] L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, and Y. X. Dong, *Chinese. Phys. B*. 19(7), (2010) 076201.
- [204] S. Kasap and P. Capper, *Springer*, (2006) 737.
- [205] A. Bouhemadou, *Braz. J. of Phys.* 40(1), (2010) 52.
- [206] S. Boucetta, T. Chihi, B. Ghebouli, M. Fatmi, *Materials Science Poland*. 28 (1) (2010) 347.
- [207] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebisant, *J. Phys. B* 293 (2001) 199.
- [208] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*. 24 (7) (1963) 909.
- [209] E. Schreiber, O. L. Anderson and S. N. Schreiber, Mc Graw-Hill, *Education*, New York, (1974).
- [210] M. E. Fine, L. D. Brown and H. L. Marcus, *Scr. Metall.* 18 (1984) 951.
- [211] Nakamura M *Metall. Trans. A* 25 (1993) 331.

- [212] S. Orimo, Y. Nakamori and A. Zuttel, *Mater. Sci. Eng. B* 108 (2004) 51.
- [213] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891.
- [214] D. Chernyshov, A. Bosak, V. Dmitriev, Y. Filinchuk and H. Hagemann *Phys. Rev. B* 78 (2008) 172104.
- [215] J. M. Wills, O. Eriksson, P. Soderlind and A. M. Boring, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 2802.
- [216] M. Nakamura, *Intermetallic Compound: Principles vol 1*, ed J H Westbrook and RL Fleischer (New York: Wiley) (1994) 873.
- [217] S. F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.

First principles study of hydrogen storage material NaBH_4 and LiAlH_4 compounds: electronic structure and optical properties

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2016 Phys. Scr. 91 045804

(<http://iopscience.iop.org/1402-4896/91/4/045804>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 194.27.17.75

This content was downloaded on 18/03/2016 at 17:01

Please note that [terms and conditions apply](#).

First principles study of hydrogen storage material NaBH_4 and LiAlH_4 compounds: electronic structure and optical properties

T Ghellab^{1,2}, Z Charifi¹, H Baaziz¹, Ş Uğur³, G Uğur³ and F Soyalp⁴

¹Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

²Department of Physics, Faculty of Science, University of Batna, 05000 Batna, Algeria

³Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University 06500 Ankara, Turkey

⁴Yüzüncü Yıl University, Faculty of Education, Department of Physics, Van 65080, Turkey

E-mail: charifzoulikha@gmail.com

Received 24 June 2015, revised 14 February 2016

Accepted for publication 25 February 2016

Published 17 March 2016



CrossMark

Abstract

A comprehensive study of structure, phase stability, optical and electronic properties of LiAlH_4 and NaBH_4 light-metal hydrides is presented. The calculations are carried out within density functional theory using the full potential linear augmented plane wave method. The exchange-correlation potential is treated within the local density approximation and the generalized gradient approximation (GGA) to calculate the total energy. Furthermore, the Engel–Vosko GGA approach is employed to compute electronic and optical properties such as reflectivity spectra. The phases α , β and γ of LiAlH_4 and NaBH_4 hydrides are investigated, the phase transition from the β to the high-pressure γ phase is determined for NaBH_4 and is accompanied by a 1% volume decrease. For LiAlH_4 , no phase transition is detected. The materials under consideration are classified as wide band gap compounds. From the analysis of the structures at different phases, it is deduced that the hydrides show strong covalent interaction between B (Al) and H in the $[\text{BH}_4]^-$ ($[\text{AlH}_4]^-$) anions and ionic bonding character between $[\text{BH}_4]^-$ and Na^+ for NaBH_4 , and $[\text{AlH}_4]^-$ and Li^+ for LiAlH_4 . The complex dielectric function, absorption coefficient and the reflectivity spectra are also computed and analyzed in different phases.

Keywords: hydrogen storage materials, high pressure, DFT, stability, structure, hydrides, phase transition

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Hydrogen energy is one of the alternative energy candidates that could replace fossil fuels. It has received worldwide attention, and increased research interest, due to its sustainable, clean, and environmentally friendly properties. Several different methods of storing hydrogen are available. Hydrogen can be stored in gaseous form at high pressures in composite cylinders; it can also be stored as a liquid in a cryogenic tank at around 20° K at ambient pressure; or it can be stored in solid state materials [1, 2]. This final alternative is being considered as the most efficient and feasible approach to using hydrogen.

Discovering new hydrogen storage materials which fulfill all the requirements relating to high reversibility, hydrogen capacity, moderate reaction temperature and pressure at ambient conditions, good absorption and desorption kinetics [3], and efficiency at the required operating temperature range are necessary to implement fuel cell technology for transportation applications. In the last few years, there has been considerable research and development in the use of novel condensed-phase hydride materials for hydrogen storage [4–6]. Solid metal hydrides offer the largest volumetric density and they are now considered to be the most safe and effective way to store hydrogen. The reason why hydrogen storage materials are so important to be investigated is that there are

so many different lightweight compounds that store hydrogen, some of which have reversible properties at reasonable temperatures below 250 °C. Recently, there has been a notably rapid evolution of this domain, and a lot of studies on the determination of structures of crystals, bonding properties and phase transitions have been carried out of complex hydrides [4, 7–12] at different pressure–temperature conditions.

In order to find effective hydrogen storage materials with breakthrough performance complex hydrides such as borohydrides [4, 7–11, 13] and alanates [5, 12] have received much attention due to their extremely volumetric hydrogen densities and high gravimetric factor. A large volume collapse for high-pressure phases of LiAlH_4 and NaAlH_4 was predicted [5, 12]. Talyzin *et al* performed a set of experiments using the diamond anvil cell. They observed a phase transition from α - LiBH_4 to β - LiBH_4 high-pressure phase using x-ray diffraction and Raman spectroscopy between 0.8 and 1.1 GPa [4].

On the basis of first principles studies, it was indicated that at low temperature the most stable phase is the orthorhombic while the hexagonal ($\text{P6}_3\text{mc}$) structure experimentally proposed is the most stable phase at high temperature. Furthermore, a new phase at high temperature was discovered which is the monoclinic ($\text{C2}/\text{c}$) one [11]. The electronic structure and the phase stability of LiAlH_4 using density functional theory (DFT) calculations have been studied [5]. Seven close structure types have been considered; a phase transition from α - LiAlH_4 to β - LiAlH_4 has been found at around 3 GPa accompanied by a huge volume decrease. At high pressure the β phase transforms to γ - LiAlH_4 with a negligible volume collapse and an increased coordination number of Al from four to six. The high-pressure β phases of LiAlH_4 and NaAlH_4 compounds keep in reserve hydrogen more volume efficient than the corresponding α phases. The determination of the kinetic and thermodynamic parameters, and the temperature at which induced decomposition mechanisms of the intermediate phases for hydrogen storage in LiAlH_4 occur have been reported [14]. In addition, this hydride was predicted to be an insulator with a band gap of 4.6 eV.

Basic research in hydrogen storage needs to focus on understanding the structural, thermodynamic, physical, and bonding properties of light-metal hydrides such as NaAlH_4 , LiAlH_4 , NaBH_4 , and LiBH_4 . LiBH_4 has four different phases: two at high pressure and two at ambient pressure. The low-temperature phase has Pnma symmetry [10, 15, 16]. It transforms into a hexagonal wurtzite-like ($\text{P6}_3\text{mc}$ space group symmetry) high-temperature phase at around 380° K [17, 18]. At a pressure range of 1.2–10 GPa and ambient temperature, LiBH_4 crystallizes in a new phase with Ama2 structure [19]. It can be considered as an orthorhombically distorted anti-structure of PtS . Above 10 GPa another LiBH_4 phase forms [19]. It is isostructural to the cubic NaBH_4 (Fm-3m structures). It has been proposed experimentally that the orthorhombic Pnma phase is energetically the most favorable phase at low temperature whereas the hexagonal $\text{P6}_3\text{mc}$ phase is the most favorable high-temperature phase. In addition, a new monoclinic phase with space group $\text{C2}/\text{c}$ was discovered,

which is competitive in stability with the $\text{P6}_3\text{mc}$ phase at high temperature [11]. This latter phase was predicted to be vibrationally unstable by DFT simulations [20] and instead a primitive cell having space group $\text{P2}_1/\text{c}$ is found to be the ground state phase at high temperature [21].

The calculated transition enthalpy in NaBH_4 is consistent with a transformation from the fully disordered cubic phase (Fm-3m) at high temperature [22] to an ordered tetragonal phase at low temperature. Filinchuk *et al* observed phase transitions in NaBH_4 near 6 and 8 GPa in to the tetragonal ($\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$) and orthorhombic (Pnma) phases, respectively [23]. Vajeeston *et al* found that NaBH_4 crystallizes in the tetragonal $\text{P4}_2/\text{nmc}$ structure at low temperature, and they obtained the $\text{P4}_2/\text{nmc}$ phase lower in energy than the $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ and Fm-3m by about 6 and 27 MeV, respectively [10]. Kim *et al* [24] considered Fm-3m , $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ and Pnma phases of NaBH_4 in Car–Parrinello molecular dynamics calculations. They obtained that the tetragonal $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ phase at zero temperature and pressure is more favorable than that of $\text{P4}_2/\text{nmc}$ symmetry. Crystal structure prediction of NaBH_4 from DFT calculations has been carried out [25], and the tetragonal ground state phase ($\text{P4}_2/\text{nmc}$) has been found to have the lowest energy, the monoclinic stable structure was recognized to be 22.75 kJ mol^{-1} above the ground state one at $T = 298^\circ \text{K}$, and two other structure, cubic and orthorhombic phases were recovered with Pnma and $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ symmetries. The pressure–temperature phase diagram of NaBH_4 computed with a first principles method [26], and experimentally using combined raman spectroscopy and synchrotron x-ray diffraction [27], has been reported and the estimated temperature of the transition from cubic to tetragonal phase at 0 GPa is found to be 133° K [26].

LiAlH_4 crystallizes in the monoclinic α -phase (space group $\text{P2}_1/\text{c}$). Four hydrogen atoms surrounded Al in an almost regular tetrahedral configuration [14]. At ambient conditions NaAlH_4 crystallizes in the tetragonal phase with space group $\text{I4}_1/\text{a}$ [28]. The stability of XYH_4 and X_3YH_6 ($X = \text{Na, Li, K; Y} = \text{Al, Ga, B}$) compounds in the Na_3AlH_6 and NaAlH_4 structural types have been investigated. Replacement of an Al atom by a Ga or B atom decreases significantly the stability of the intermediate Na_3AlH_6 material [29]. The total energies of NaAlH_4 have been calculated using the projected augmented plane. At higher pressure, at about 6.43 GPa, α - NaAlH_4 transforms to an orthorhombic SrMgH_4 -type structure (space group Cmc21 β - NaAlH_4) with a volume reduction of 4% [5]. First principles investigation of the electronic structure, the band gaps and the optical properties of metal hydrides, the simple hydrides MgH_2 , NaH , LiH , and AlH_3 , and the complex hydrides Na_3AlH_6 , Li_3AlH_6 , NaAlH_4 , LiAlH_4 , and $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ has been reported [30]. Na_3AlH_6 , AlH_3 , and LiH have a direct band gap, whereas in all the other compounds the band gap is indirect. The thermodynamic properties, the dehydrating temperature and pressure of $\text{Na}_{1-x}\text{Z}_x\text{Al}_{1-y}\text{D}_y\text{H}_4$ ($Z = \text{Li, K, D} = \text{B, Ga}$) complex hydrides have been discussed and reported [31]. $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Al}_{1-y}\text{B}_y\text{H}_4$ complex hydrides are expected to deliver a huge quantity of hydrogen in a smaller range of pressure and temperature.

The main focus of this work is hydrogen storage in alkali metal based hydrides, in particular the hydrogen storage properties of complex hydrides based on Li and Na. The main motivation for studying complex hydrides is obviously their potential in storing large amounts of hydrogen at relatively low temperature ($\sim 100^\circ\text{C}$). Computer simulation can be a powerful tool in characterizing the structures of NaBH_4 and LiAlH_4 compounds, and in understanding various properties such as electronic and optical ones. In section 2 we report the computational methods used in our study. The results discussed in this paper are obtained using DFT and are presented in sections 3.1, 3.2 and 3.3 respectively. In section 3.1, we describe the different structures of NaBH_4 and LiAlH_4 compounds and their stabilities. We focus on the electronic properties in terms of band structures, density of states (DOS) in section 3.2. In section 3.3 the optical properties are presented and discussed and finally, section 4 summarizes our results.

2. Computational details and crystal structures of materials

The complex hydrides $X_a(YH_m)_b$ formed of a group of compounds, where X is an alkaline earth or alkali element, Y is B, N or Al, and m is 1, 2, 4 or 6, the number of hydrogen atoms surrounding some other atom (such as Al, B, or N). The so-called complex hydrides are ionic compounds of $[\text{AlH}_4]^-$ or $[\text{BH}_4]^-$ anions and cations, usually from the alkali or the alkaline earth metals such as NaAlH_4 and LiBH_4 .

Co-existence of both covalent and ionic types of bonding adds flexibility in adjusting their thermal stability. In ternary hydrides of main group metals such as NaAlH_4 , hydrogen covalently bonds with Al to form tetrahedral anions $[\text{AlH}_4]^-$, which then interact ionically with Na^+ cations [32]. The position of hydrogen (H) atoms is hard to identify using x-ray diffraction because H has just one electron comparing to other elements in the periodic table [33]. Therefore we determine atomic positions and total energies for the considered structures of NaBH_4 and LiAlH_4 hydrides through full geometry optimization.

Ab initio calculations for different phases of NaBH_4 and LiAlH_4 hydrides were carried out using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. We use the WIEN2K [34] implementation of the method that allows the inclusion of local orbitals in the basis, improving upon linearization and making possible a consistent treatment of the semicore and valence states in an energy window, hence ensuring proper orthogonality. The exchange-correlation potential is treated within local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) by Perdew, parametrized by Burke and Ernzerhof (PBE) [35]. Furthermore, for the electronic and optical properties we also used the Engel–Vosko (EV-GGA) approach [36]. The spherical harmonic expansion is used inside the muffin-tin sphere, and the plane wave basis set is chosen outside the sphere. Inside the atomic spheres the charge density and the potential are expanded in spherical harmonics up to $l_{\text{max}} = 10$. The

density–plane wave cut-off is $RK_{\text{max}} = 9$, while the potential cut-off extends up to 12, so no shape approximation to the potential is necessary. R_{MT} is taken to be 0.8–1.6 atomic units (a.u.) for Na, Li, B, Al, and H atoms for all phases. Brillouin zone (BZ) integrations within the self-consistency cycles were performed via a tetrahedron method [37, 38], using 35 k points for α phase and 60 k points in the irreducible BZ (IBZ) for both β and γ phases for NaBH_4 ; for LiAlH_4 , 99 k points, 105 k points and 80 k points in the IBZ for α phase, β phase and γ phase in the IBZ, respectively. For the calculation of the electronic, the DOS and the optical properties, however, a denser sampling of uniformly distributed k points is required, Hence, the Brillouin zone integration was performed, for NaBH_4 using 560 k points in the IBZ for the cubic phase and 1320 k points for the tetragonal phase of both β and γ phases, and for the LiAlH_4 compound, 2430 k points in the IBZ for the monoclinic phase, 2562 k points in the IBZ for the tetragonal phase, and 2704 k points in the IBZ for the orthorhombic phase are used. When the energy difference was less than 0.1 mRy, convergence was assumed.

To completely determine the stability of a specific phase, the Gibbs energy has to be established and its minima should be calculated. It is given by [39]:

$$G = E_{\text{tot}} + PV - TS. \quad (1)$$

The theoretical calculations are done at 0 K, so the free energy becomes equal to the enthalpy (H):

$$H = E_{\text{tot}} + PV. \quad (2)$$

At a given pressure, the stable phase is that with the lowest enthalpy and the transition pressure is calculated at which the enthalpies for the two phases are equal.

The calculation of the dielectric functions involve the energy eigenvalues and electron wave functions. The interband contribution to the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric function is given by [40] for cubic phase:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{mm'} \int_{\text{BZ}} |P_{mm'}(\mathbf{k})|^2 \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega_{mm'}(\mathbf{k})|}. \quad (3)$$

The above expression is written in Rydberg atomic units with $e^2 = 1/m = 2$ and $\hbar = 1$.

Here $\omega_{mm'}(k)$ is the photon energy (Ry).

Where $P_{mm'}(k)$ is the dipolar matrix elements between the initial $|nk\rangle$ and final $|n'k\rangle$ states with their eigenvalues $E_n(k)$ and $E_{n'}(k)$, respectively. $\omega_{mm'}(k)$ is the energy difference,

$$\omega_{mm'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$$

and $S_{\mathbf{k}}$ is a constant energy surface

$$S_{\mathbf{k}} = \{k; \omega_{mm'}(k) = \omega\}.$$

The real part $\varepsilon_1(\omega)$ can be estimated from $\varepsilon_2(\omega)$ using the Kramers–Kronig expressions and is given by [41].

The reflectivity $R(\omega)$, the absorption coefficient $I(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, and extinction coefficient $k(\omega)$ in the

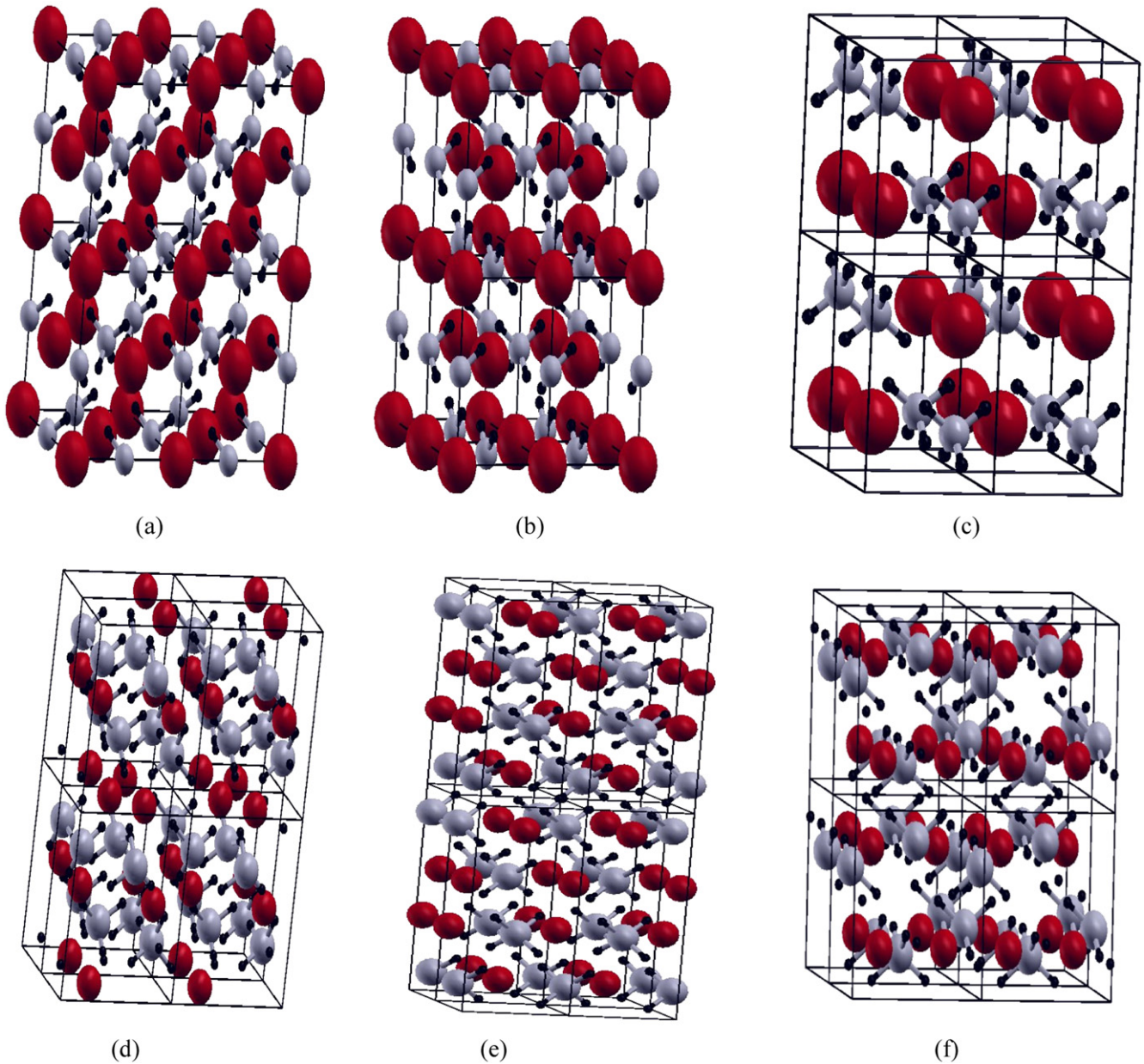


Figure 1. Crystal structure of NaBH₄: (a) α phase FCC ($F\bar{4}3m$), (b) β phase tetragonal ($P\bar{4}2_1c$) (c) tetragonal ($P4_2/nmc$) and LiAlH₄ structures, (d) α -phase monoclinic ($P2_1/c$), (e) β -phase tetragonal ($I4_1/a$), (f) γ -phase orthorhombic ($Pnma$). Red: Li–Na; gray: Al–B; black: H.

crystal are related to the reflectivity at normal incidence by [42]

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (4)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (5)$$

$$k(\omega) = I(\omega)/2\omega \quad (6)$$

$$n(\omega) = (1/\sqrt{2})[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2}. \quad (7)$$

For other phases we used similar formulas to calculate the optical functions.

3. Results and discussions

3.1. Total energy calculations and phase stability of NaBH₄ and LiAlH₄ compounds

Here, we focus our attention on the crystal structure of the technologically important borohydride and analates NaBH₄ and LiAlH₄ compounds. A comprehensive study of the bonding and structure of these hydrides and their stability is required. For the present work we have investigated six different possible structure types, α -NaBH₄ (Fcc; $F\bar{4}3m$), β -NaBH₄ (tetragonal; $P\bar{4}2_1c$), γ -NaBH₄ (tetragonal; $P4_2/nmc$), α -LiAlH₄ (monoclinic; $P2_1/c$), β -LiAlH₄ (centered tetragonal; $I4_1/a$) and γ -LiAlH₄ (orthorhombic; $Pnma$) as shown in figure 1.

Table 1. Calculated atomic positions (fractional coordinates) of NaBH₄ and LiAlH₄ using LDA and GGA.

Compounds	Atomic positions	
	GGA	LDA
α -NaBH ₄ (F43m)	Na: 0, 0, 0 B: 1/2, 1/2, 1/2 H: 0.3849, 0.3849, 0.3849 (0.3901, 0.3901, 0.3901) ^a	Na: 0, 0, 0 B: 1/2, 1/2, 1/2 H: 0.38 409, 0.38 409, 0.38 409 (0.3901, 0.3901, 0.3901) ^a
β -NaBH ₄ (P4 ₂ /c)	Na: 0, 0, 0 B: 0, 0, 1/2 H: 0.0111, 0.7694, 0.3803 (0.0111, 0.7694, 0.3803) ^b	Na: 0, 0, 0 B: 0, 0, 1/2 H: 0.0105, 0.7679, 0.3796 (0.0111, 0.7694, 0.3803) ^b
γ -NaBH ₄ (P4 ₂ /nmc)	Na: 3/4, 1/4, 3/4 B: 3/4, 1/4, 1/4 H: 1/4, -0.0170, -0.1295 (1/4, -0.0193, -0.1308) ^a	Na: 3/4, 1/4, 3/4 B: 3/4, 1/4, 1/4 H: 1/4, -0.01 711, -0.12 971 (1/4, -0.0193, -0.1308) ^a
α -LiAlH ₄ (P2 ₁ /c)	Li: 0.5699, 0.4652, 0.8245 (0.5603, 0.4656, 0.8266) ^c Al: 0.1381, 0.2017, 0.9319 (0.1386, 0.2033, 0.9302) ^c H1: 0.1807, 0.0986, 0.7630 (0.1826, 0.0958, 0.7630) ^c H2: 0.3542, 0.3723, 0.9777 (0.3524, 0.3713, 0.9749) ^c H3: 0.2361, 0.0810, 0.1146 (0.2425, 0.0806, 0.1148) ^c H4: 0.7948, 0.2633, 0.8717 (0.7994, 0.2649, 0.8724) ^c	Li: 0.5586, 0.4642, 0.8243 (0.5603, 0.4656, 0.8266) ^c Al: 0.1320, 0.2010, 0.8995 (0.1386, 0.2033, 0.9302) ^c H1: 0.1816, 0.0910, 0.7618 (0.1826, 0.0958, 0.7630) ^c H2: 0.3480, 0.3702, 0.9740 (0.3524, 0.3713, 0.9749) ^c H3: 0.2401, 0.0805, 0.1112 (0.2425, 0.0806, 0.1148) ^c H4: 0.7880, 0.2640, 0.8723 (0.7994, 0.2649, 0.8724) ^c
β -LiAlH ₄ (I4 ₁ /a)	Li: 0, 1/4, 5/8 Al: 0, 1/4, 1/8 H: 0.2509, 0.5883, 0.5437 (0.2492, 0.4191, 0.5429) ^d	Li: 0, 1/4, 5/8 Al: 0, 1/4, 1/8 H: 0.2529, 0.5774, 0.5453 (0.2492, 0.4191, 0.5429) ^d
γ -LiAlH ₄ (Pnma)	Li: 0.2441, 1/4, 0.2469 (0.2428, 1/4, 0.2467) ^e Al: 0.5097, 1/4, 0, 8186 (0.5120, 1/4, 0, 8221) ^e H1: 0.3023, 1/4, 0.9607 (0.3067, 1/4, 0.9617) ^e H2: 0.7161, 1/4, 0.9625 (0.7162, 1/4, 0.9631) ^e H3: 0.4914, 0.0193, 0.2994 (0.4889, 0.9833, 0.2943) ^e	Li: 0.2454, 1/4, 0.2479 (0.2428, 1/4, 0.2467) ^e Al: 0.5067, 1/4, 0, 8138 (0.5120, 1/4, 0, 8221) ^e H1: 0.2970, 1/4, 0.9562 (0.3067, 1/4, 0.9617) ^e H2: 0.7144, 1/4, 0.9580 (0.7162, 1/4, 0.9631) ^e H3: 0.4941, 0.0234, 0.3002 (0.4889, 0.9833, 0.2943) ^e

^a Experimental values from [43].^b DFT [10].^c Experimental values from [44].^d DFT calculated value at transition point [5].^e DFT calculated value at equilibrium [5].

LiAlH₄ crystallizes in three different phases, the monoclinic α -LiAlH₄-type structure with four formula units per unit cell (24 atoms in a primitive cell), β -LiAlH₄ with two formula units per unit cell (12 atoms in a primitive cell) and γ -LiAlH₄ with four formula units per unit cell (24 atoms in a primitive cell). NaBH₄ can exist in the cubic α -NaBH₄-type structure with one formula unit per unit cell (6 atoms in a primitive cell), β -NaBH₄ with two formula units per unit cell (12 atoms in a primitive cell) and γ -NaBH₄ with two formula units per unit cell (12 atoms in a primitive cell).

The phases are completely relaxed for all volumes in this study using force optimization. The calculated atomic positions for each compound using both LDA and GGA in each phase are presented in table 1 and compared with the available theoretical and experimental data. Calculated data are in good agreement with experiments and previous theoretical works [5, 10, 43, and 44].

The structures of all compounds are optimized by calculating the total energy as a function of volume, then the results are fitted according to the Murnaghan equation of state [45]. The obtained total energy versus volume calculated using LDA and GGA for NaBH₄ and LiAlH₄ compounds is shown in figure 2. We have studied NaBH₄ in the tetragonal phase with two space groups (P4₂/c) and the higher symmetry (P4₂/nmc). It is clearly seen that the low-temperature structure of NaBH₄ is β phase, which has (P4₂/c) symmetry.

This is in good agreement with the theoretical calculations carried out by Vajeeston *et al* [10] and Caputo *et al* [25] that predict that at lower temperatures NaBH₄ crystallizes in the tetragonal phase, which is consistent with the experimental results [13]. Recently, Kim *et al* [24] found that the tetragonal (P4₂/c) is the most stable phase at zero temperature and pressure by carrying out Car-Parrinello molecular dynamics simulations. It transforms into a γ phase (P4₂/nmc) high-pressure phase at 2.43 GPa. This phase transition is not detected when using the LDA (see figure 2(b)). To be sure, we have also calculated the enthalpy of each phase for NaBH₄ and LiAlH₄ compounds. The obtained results are shown in figure 2. One can see that no phase transition is observed with the LDA. In the present study, we find that the energy difference between the two phases is only about 12.14 (3.01) meV/formula unit using GGA (LDA), respectively. However, the α phase has high energy so it is considered to be an unstable phase. It was characterized to be a high temperature (200 K) cubic phase by synchrotron diffraction on a NaBH₄ single crystal [46]. The transition from the cubic phase to tetragonal phase at 0 GPa occurred at 133 K, which is lower than the value of T_c found experimentally (about 190 K) [26]. It was found that on cooling below about 190 K, or under pressure to approximately 6 GPa at ambient temperature, an ordered tetragonal structure appears [47, 48]. The transition from the tetragonal to the cubic phase is

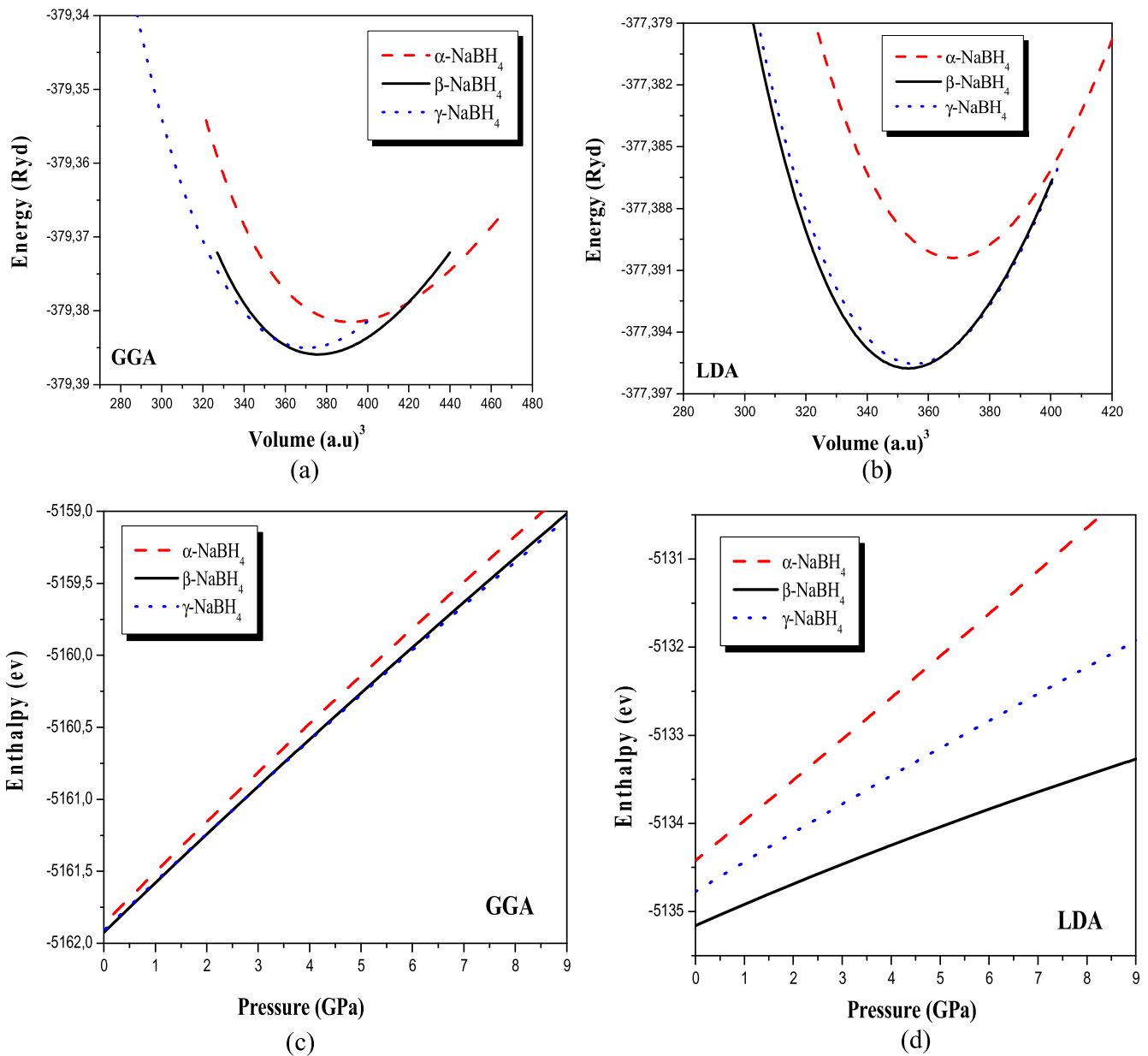


Figure 2. Variation of total energies and total enthalpies as a function of volume and pressure of unit cell, respectively: α phase (dashed curve), β phase (solid curve) and γ phase (dotted curve) using LDA and GGA for: (a), (b), (c) and (d) NaBH_4 compound; (e), (f), (g) and (h) LiAlH_4 compound.

accompanied by a small volume increase of about 4% (3.45%) calculated using GGA (LDA), respectively.

In the cubic ($F\bar{4}3m$) crystal structure, each $[\text{BH}_4]^-$ group is surrounded by six Na^+ atoms and each Na^+ atom by six $[\text{BH}_4]^-$ groups, both in octahedral configuration. This is in good agreement with the results reported in [49]. The $[\text{BH}_4]^-$ groups in the tetragonal phase (β , γ) are ordered in two different orientations (see figures 1(b) and (c)). While in the cubic phase (α), the non-centrosymmetric model allows the $[\text{BH}_4]^-$ anion to be fully ordered. In three phases, Na atoms and $[\text{BH}_4]^-$ complexes are octahedrally coordinated. The interatomic distances and the bond angles are presented in table 3.

In the β phase tetragonal ($P\bar{4}2_1c$), bond lengths are found to be 1.224, 2.931–3.073, 4.267, 4.247–4.346, and 2.445 Å

for B–H, B–Na, B–B, Na–Na, and Na–H, respectively. The angle H–B–H is found to vary between 109.17° and 110.07° . With increasing pressure from 0–2.43 GPa, B–H, B–Na, and Na–H bonds exhibit a small compression in the range 0.011–0.58%, and all the rest of the bonds exhibit a dilatation, which remain very small. The H–B–H bond angles remain unchanged in this pressure range and are about 109.24° – 109.94° .

Our investigation of the cubic structure reveals that the $[\text{BH}_4]^-$ group exhibits a nearly ideal tetrahedral geometry. The calculated H–B–H angles, 109.47° , are very close to the ideal tetrahedral angle of 109.5° , and the B–H bond lengths show a narrow spread of about 1.22 Å. The calculated Na–B distances are 3.0724 Å, in good agreement with those reported in [50], 3.065 Å at 200 K. In the tetragonal phase at

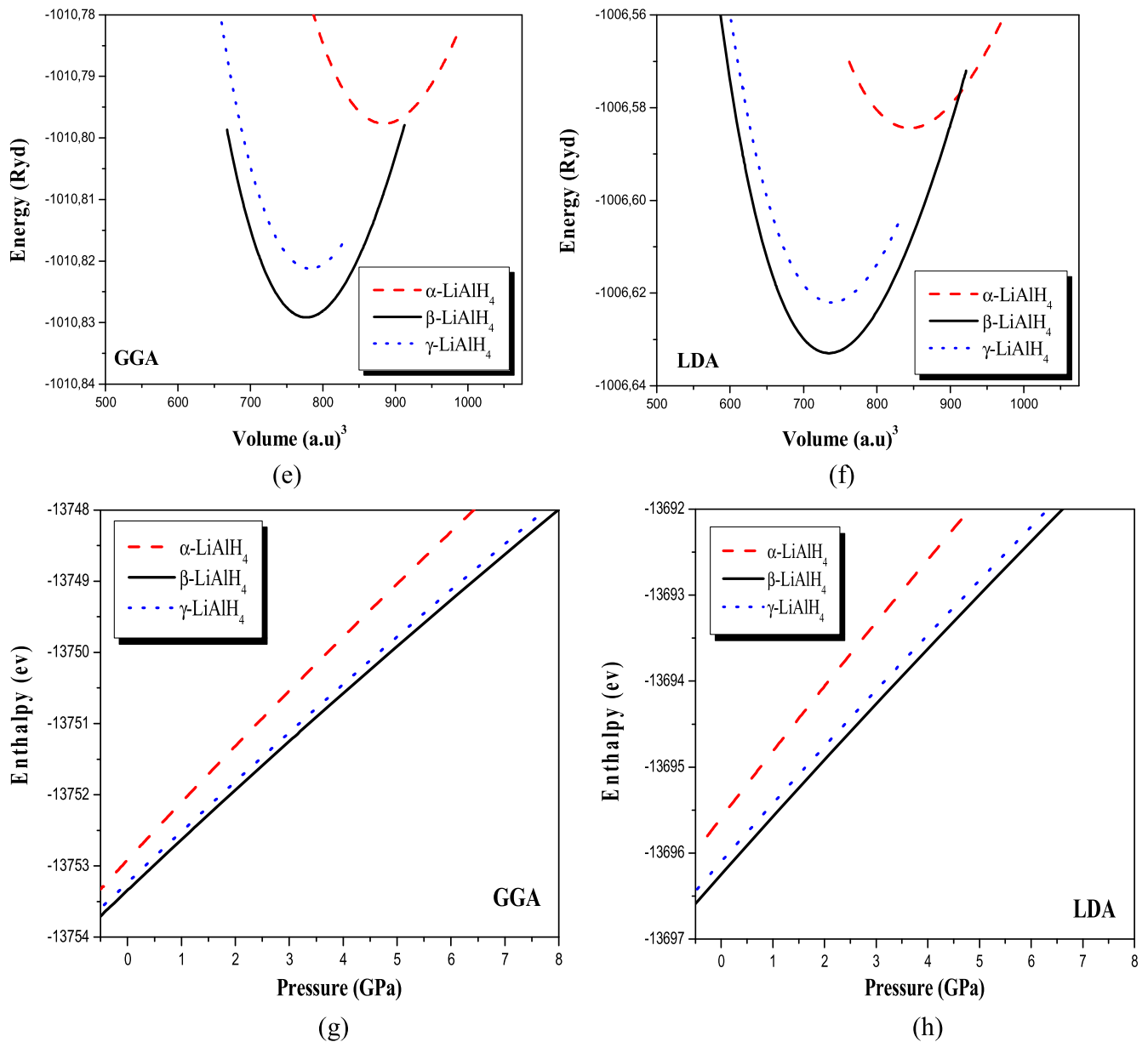


Figure 2. (Continued.)

180 K the bond lengths are about 2.976–3.091 Å. For B–B and Na–H, the bond lengths are found to be 4.3451 Å and 2.568 Å, respectively. It is found that the H–B interactions are of approximately equal strength, whereas the other interactions are slightly different in the three phases.

Our results clearly show that at low temperature the ground state of LiAlH₄ is a tetragonal structure (space group I4₁/a (figures 2(e) and (f)) with a slightly different lattice constant a to that of NaBH₄, and lattice constant ratio c/a of about 2.25. Our finding is in good agreement with the experimental results of [51], however it is in disagreement with the results of Vajeeston *et al*, which reported that the most stable phase is the α phase, which transforms to the β phase at 2.6 GPa, accompanied by a large volume decrease of 17% then to the γ phase at 33.8 GPa [5]. It is found that the most stable phase at ambient conditions is the monoclinic α

-LiAlH₄-type [51]. The calculated energy difference of the two phases, tetragonal and monoclinic, is estimated to be about 59 (73) meV/formula unit using GGA (LDA), respectively. The discrepancy between our results and those of Vajeeston *et al* is due to the method used in calculating the total energy of the system, we used a FP-LAPW method whereas Vajeeston *et al* used the projected augmented plane wave. The Li–H distances ranged from 2.1440 to 3.5171 Å.

The monoclinic α -LiAlH₄-type phase with space group P2₁/c and four formula units per unit cell (see figure 1(d)) is a high energy state, as presented in figure 2. It is reported that heating to 360–370 K at ambient pressure produced a transformation from the β phase to the α phase accompanied by a strong endothermic effect [48]. Four hydrogen atoms surrounded aluminum in an almost regular tetrahedral configuration. The phase forms of AlH₄ groups are well

Table 2. Calculated lattice constants (*a*, *b* and *c*) in Å, bulk modulus (*B*) in GPa and pressure derivative (*B'*) at equilibrium volume using LDA and GGA compared to experimental and other works, of NaBH₄ and LiAlH₄ for α, β and γ phases.

Compounds	Lattice constants		<i>B</i> (GPa)			<i>B'</i> (GPa)			Relative error	
	GGA	LDA	GGA	LDA	Experiment/DFT	GGA	LDA	Experiment/DFT	GGA	LDA
α-NaBH ₄ (F4̄3m)	<i>a</i> = 6.1449 (6.148) ^a	<i>a</i> = 6.02 (6.148) ^a	42.76	50.87	7.6 [10]	4.91	3.10	5.5 [10]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{Exp}} = -0.05$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{Exp}} = -2.12$
					19.9, 18.76 [24, 47]			3.5, 3.48 [24, 47]		
β-NaBH ₄ (P4̄2 ₁ c)	<i>a</i> = 4.3553 (4.3464) ^b	<i>a</i> = 4.2743 (4.3464) ^b	49.06	53.60	7.8 [10]	4.41	3.1	5.4 [10]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = 0.20$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = -1.68$
	<i>c</i> = 5.8740 (5.8620) ^b	<i>c</i> = 5.7648 (5.8620) ^b							$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = 0.20$	$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = -1.68$
	<i>c/a</i> = 1.35	<i>c/a</i> = 1.35								
γ-NaBH ₄ (P4 ₂ /nmc)	<i>a</i> = 4.3277 (4.3320) ^a	<i>a</i> = 4.2634 (4.3320) ^a	50.18	52.80	20.1 [10]	3.22	2.41	4.5 [10]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = -0.09$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = -1.60$
	<i>c</i> = 5.8675 (5.8690) ^a	<i>c</i> = 5.7761 (5.8690) ^a							$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = -0.02$	$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = -1.60$
	<i>c/a</i> = 1.355	<i>c/a</i> = 1.354								
α-LiAlH ₄ (P2 ₁ /c)	<i>a</i> = 4.6363 (4.8174) ^c	<i>a</i> = 4.5660 (4.8174) ^c	42.03	44.68	12.95 [5]	2.75	3.43	4.10 [5]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = -3.90$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = -5.50$
	<i>b</i> = 7.5551 (7.8020) ^c	<i>b</i> = 7.3948 (7.8020) ^c			12.9 [52]			4.10 [52]	$\frac{\Delta b}{b} \Big _{\text{DFT}} = -3.26$	$\frac{\Delta b}{b} \Big _{\text{DFT}} = -5.50$
	<i>c</i> = 7.5737 (7.8214) ^c	<i>c</i> = 7.4132 (7.8214) ^c							$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = -3.27$	$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = -5.50$
	β = 111.858 (112.228) ^c	β = 111.852 (112.228) ^c								
	<i>b/a</i> = 1.629	<i>b/a</i> = 1.619								
	<i>c/a</i> = 1.633	<i>c/a</i> = 1.623								
β-LiAlH ₄ (I4 ₁ /a)	<i>a</i> = 4.6675 (4.7312) ^d	<i>a</i> = 4.5809 (4.7312) ^d	47.75	51.87	25.64 [5]	2.86	3.33	4.35 [5]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = -1.36$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = -3.28$
	<i>c</i> = 10.5253 (10.7161) ^d	<i>c</i> = 10.3298 (10.7161) ^d			25.64 [53]			4.35 [53]	$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = -1.81$	$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = -3.73$
	<i>c/a</i> = 2.255	<i>c/a</i> = 2.254								
γ-LiAlH ₄ (Pnma)	<i>a</i> = 6.5023 (6.4667) ^e	<i>a</i> = 6.3787 (6.4667) ^e	48.90	52.69	14.25 [5]	3.02	3.15	4.85 [5]	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = 0.54$	$\frac{\Delta a}{a} \Big _{\text{DFT}} = -1.37$
	<i>b</i> = 5.4097 (5.3478) ^e	<i>b</i> = 5.4026 (5.3478) ^e							$\frac{\Delta b}{b} \Big _{\text{DFT}} = 1.14$	$\frac{\Delta b}{b} \Big _{\text{DFT}} = 1.01$
	<i>c</i> = 6.5968 (6.5931) ^e	<i>c</i> = 6.4396 (6.5931) ^e							$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = 0.05$	$\frac{\Delta c}{c} \Big _{\text{DFT}} = -2.38$
	<i>b/a</i> = 0.832	<i>b/a</i> = 0.846								
	<i>c/a</i> = 1.014	<i>c/a</i> = 1.009								

^a Experimental values from [43].

^b DFT [10].

^c Experimental values from [44].

^d DFT calculated value at transition point [5].

^e DFT calculated value at equilibrium [5].

Table 3. Selected interatomic distances (Å) and angles (deg) in various crystal structures.

Compounds	Phases	Atoms	Our calculation	Experiment, 8K [24]	
LiAlH ₄	α-LiAlH ₄	Al-H ₁	1.555	1.625	
		Al-H ₂	1.553	1.621	
		Al-H ₃	1.548	1.645	
		Al-H ₄	1.537	1.596	
		Li-H ₁	1.807	1.896	
		Li-H ₂	1.912	1.932	
					1.978
		Li-H ₃	1.714	1.841	
		Li-H ₄	1.789	1.870	
		Li-Al	3.017	3.200	
				3.077	3.232
				3.139	3.265
				3.232	3.285
					3.401
			H ₁ -Al-H ₂	110.498	109.0
			H ₁ -Al-H ₃	107.083	108.2
			H ₁ -Al-H ₄	110.515	111.0
			H ₂ -Al-H ₃	109.016	108.9
			H ₂ -Al-H ₄	107.119	108.4
			H ₃ -Al-H ₄	112.544	111.3
			Li-Li	3.749	
			Al-Al	3.849	
		β-LiAlH ₄	Al-H (×4)	1.628	
			Li-H	2.144	
			Li-Al (×2)	3.300	
			Li-Al (×3)	3.517	
			H-Al-H (×2)	106.018	
			H-Al-H (×2)	116.623	
	γ-LiAlH ₄	Li-Li	3.517		
		Al-Al	3.517		
		Al-H ₁ (×2)	1.652		
		Al-H ₂ (×1)	1.643		
		Al-H ₃ (×1)	1.643		
		Li-H	2.065		
		Li-Al	3.172		
		H ₁ -Al-H ₂	105.374		
		H ₁ -Al-H ₃	106.036		
		H ₁ -Al-H ₃	109.897		
		H ₂ -Al-H ₃	123.753		
		Li-Li	3.251		
		Al-Al	3.375		
		α-NaBH ₄	B-H (×4)	1.2248	1.19 at 200° K [46]
	Na-H (×8)		2.5680		
NaBH ₄	β-NaBH ₄		B-Na (×6)	3.07 245	
			H-B-H (×4)	109.471	
		B-B (×12)	4.345		
		Na-Na (×12)	4.345		
	B-H (×4)	1.227	1.22 at 10 K [43]		
	Na-H (×4)	2.448	2.44 at 10 K [43]		
	Na-H (×4)	2.531	2.59 at 10 K [43]		
	B-Na (×4)	3.079	3.091 at 180 K [46]		
	B-Na (×2)	2.9370	2.976 at 180 K [46]		
	H-B-H (×2)	109.172			
	H-B-H (×2)	110.072			
	B-B (×8)	4.2556			
Na-Na (8)	4.256				
γ-NaBH ₄	B-H (×4)	1.231			
	Na-H (×4)	2.445			
	Na-H (×4)	2.553			

Table 3. (Continued.)

Compounds	Phases	Atoms	Our calculation	Experiment, 8K [24]
		B-Na ($\times 4$)	3.060	
		B-Na ($\times 2$)	2.934	
		H-B-H ($\times 2$)	109.238	
		H-B-H ($\times 2$)	109.939	
		B-B ($\times 8$)	4.239	
		Na-Na ($\times 4$)	4.239	
		Na-Na ($\times 4$)	4.328	

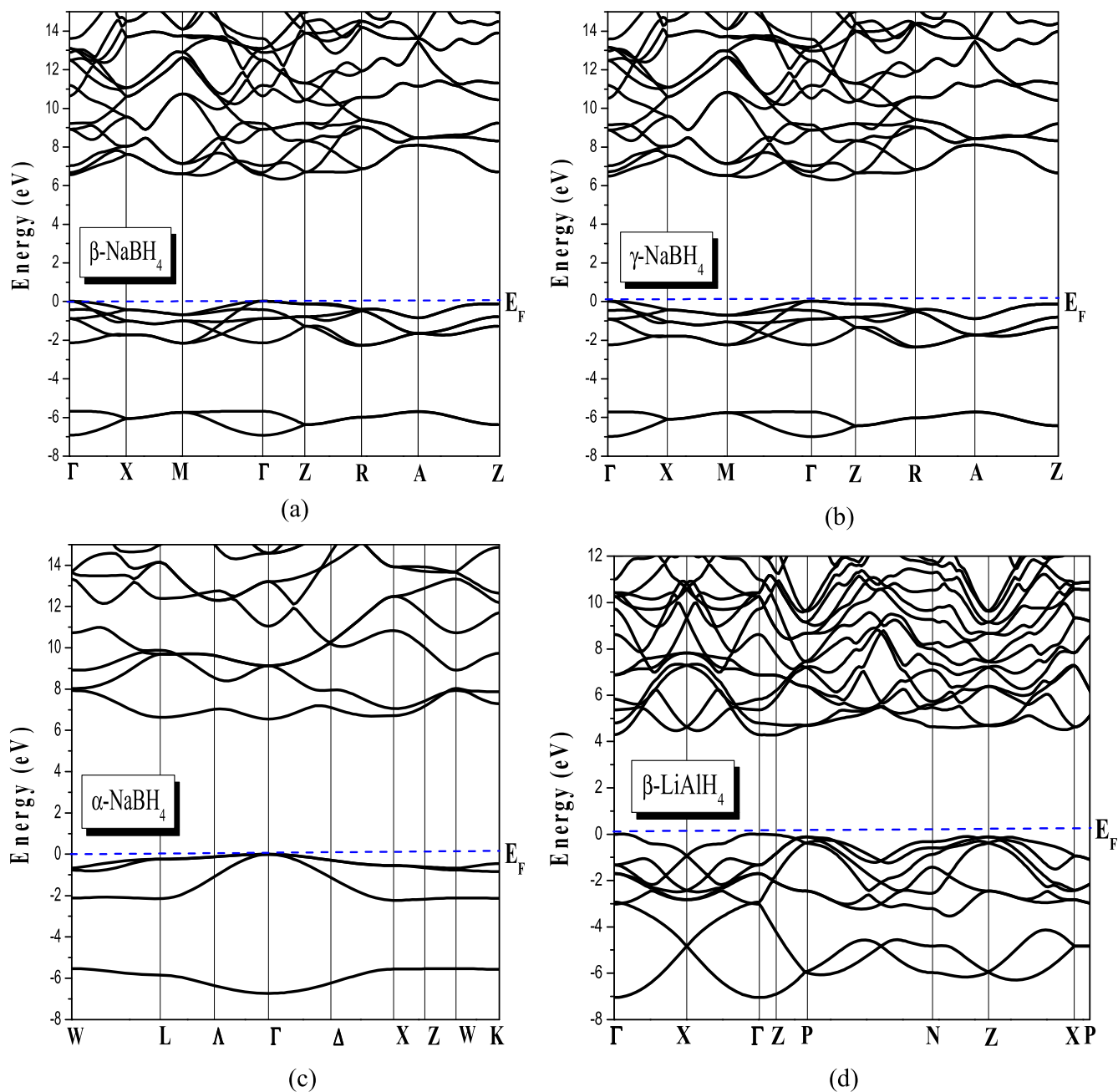


Figure 3. Band structure along the symmetry lines of the BZ for NaBH₄: (a) β -NaBH₄ (primitive tetragonal; $P\bar{4}2_1c$), (b) γ -NaBH₄ (primitive tetragonal; $P4_2/nmc$) and (c) α -NaBH₄ (FCC cubic; $F\bar{4}3m$). For LiAlH₄: (d) β -LiAlH₄ (centered tetragonal; $I4_1/a$), (e) γ -LiAlH₄ (primitive orthorhombic; $Pnma$) and (f) α -LiAlH₄ (primitive monoclinic; $P2_1/c$). The position of the Fermi level is shown by the horizontal line.

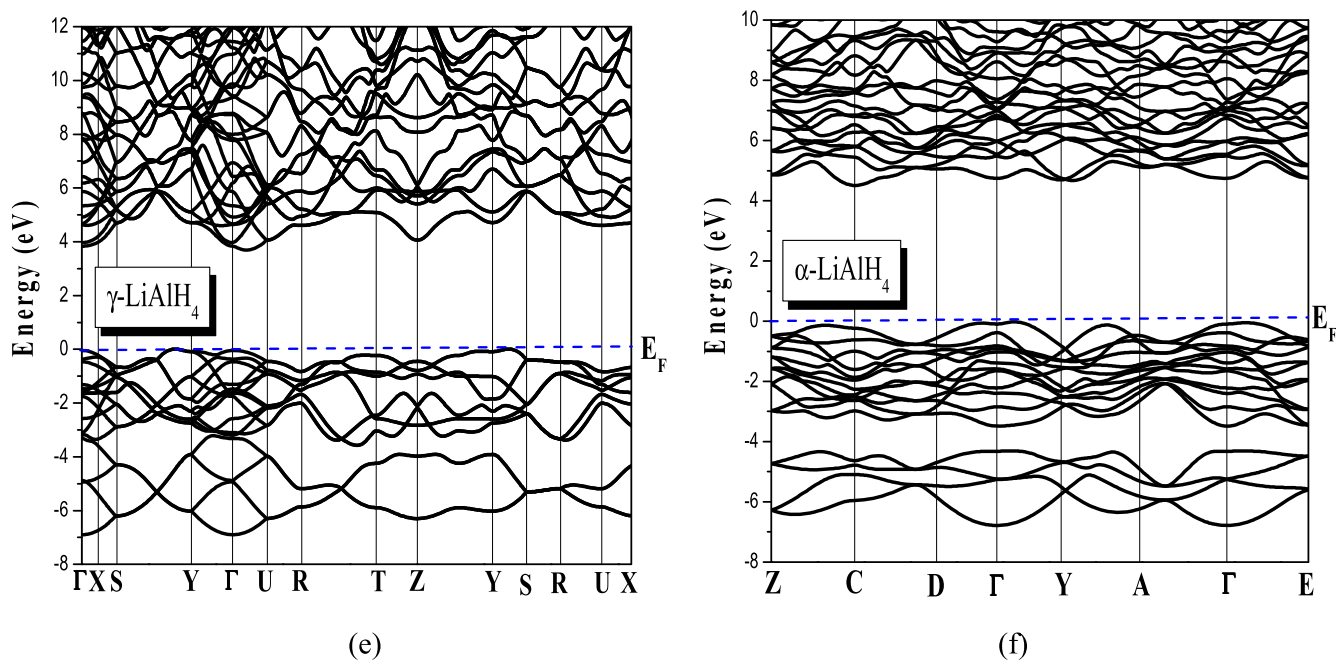


Figure 3. (Continued.)

separated by Li ions. The Al–H distances vary between 1.548 and 1.555 Å, the Li–H separations between 1.71 and 1.91 Å, and the arrangement of the lithium ions leads to a Li–Li distance of about 3.75 Å. The minimum Al–Al distance between tetrahedra is 3.849 Å, greater than that reported in [6] of about 3.754 Å at 295 K. The H–Al–H angles of LiAlH₄ are found to vary by less than 2.5° from the angles of a perfect tetrahedron.

Between these two structures, we obtained the orthorhombic structure where each Al has four H tetrahedrally coordinated forming a stable complex of [AlH₄][−] with Al–H bond lengths of 1.64–1.65 Å. The minimum Al–Al distance between the tetrahedra was 3.37 Å. In addition, H–Al–H bond angles were close to ideal and ranged from 105.4 to 109.9° except one which is about 123.75°. Furthermore, the minimum Li–H separation was 2.06 Å, larger than that in the α phase and shorter than that of the β phase. However, we find that the total energy is 7.940 (10.938) mRy calculated by GGA (LDA), respectively, per formula unit higher than that of the tetragonal phase. The transition from the tetragonal to the monoclinic structure is accompanied by the large volume increase of about 10% (11.19%) calculated using GGA (LDA), respectively. One can note that the computed $\left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{\text{Exp}}$ shows that the deviation of lattice parameter from experiment calculated by GGA is less than that calculated using LDA (see table 2). So we conclude that the GGA is a good approximation for bonding properties for this kind of hydride.

The most commonly used equation of states (EoS) for fitting the isothermal P – V datasets are due to Murnaghan and Birch. Assuming that the bulk modulus varies linearly with pressure $B = B_0 + P, B'_0$, where B'_0 is independent of

pressure, the Murnaghan EoS [45] can be derived. The bulk modulus B_0 of the β phase of NaBH₄ is found to be 49.06 (53.60) GPa with its pressure derivative $B'_0 = 4.41$ (3.15) and equilibrium unit cell volume $V_0 = 54.95$ (52.50) Å³ using GGA (LDA). The bulk modulus of NaBH₄ and LiAlH₄ in the studied phases are higher than all other reported values [5, 10, 24, 47, 52, 53].

It is interesting to note that the studied compounds have bulk modulus in the same range of about 50 GPa and they are easily compressible. The soft nature of these materials is due to the ionic bonding between Na⁺ (Li⁺) and the [XH₄][−] complexes, although there exists strong covalent bonding between H and X in the [XH₄][−] complexes.

From table 2, it is shown that the bulk modulus of NaBH₄, found by LDA or GGA, is higher than that of LiAlH₄ in all phases α , β and γ , suggesting that Na atoms induced hardening of this material. The lower bulk modulus (high compressibility) observed for LiAlH₄ as compared to the corresponding NaBH₄ could be due to partial charge transfer between Na and BH₄. Generally, borohydrides are more stable than alanates, and their stability also increases with the increase in atomic number of alkali metals. Our values of the bulk modulus ranged between 40 and 50 GPa, which suggests possible destabilization under pressure. No high-pressure phase transition in LiAlH₄ from α to β then to γ phase at 0 K is detected in our calculations using both GGA and LDA (figure 2).

3.2. Electronic band structure and density of states

The self-consistent scalar relativistic band structures of NaBH₄ and LiAlH₄ compounds along representative

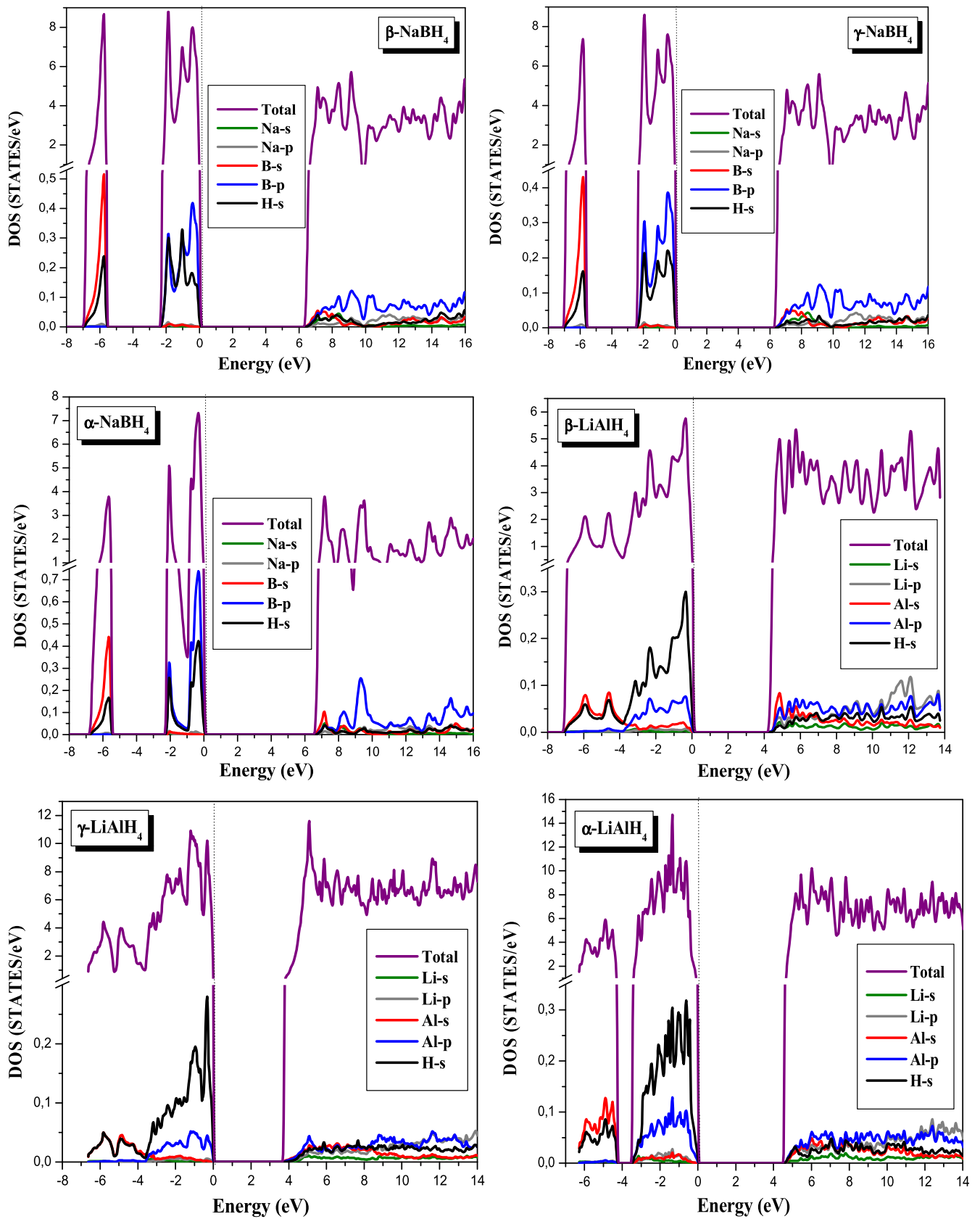


Figure 4. The calculated total and partial DOS for NaBH₄ and LiAlH₄ in the β , γ and α phases. The graph is scaled for 0 eV at the Fermi level (E_F).

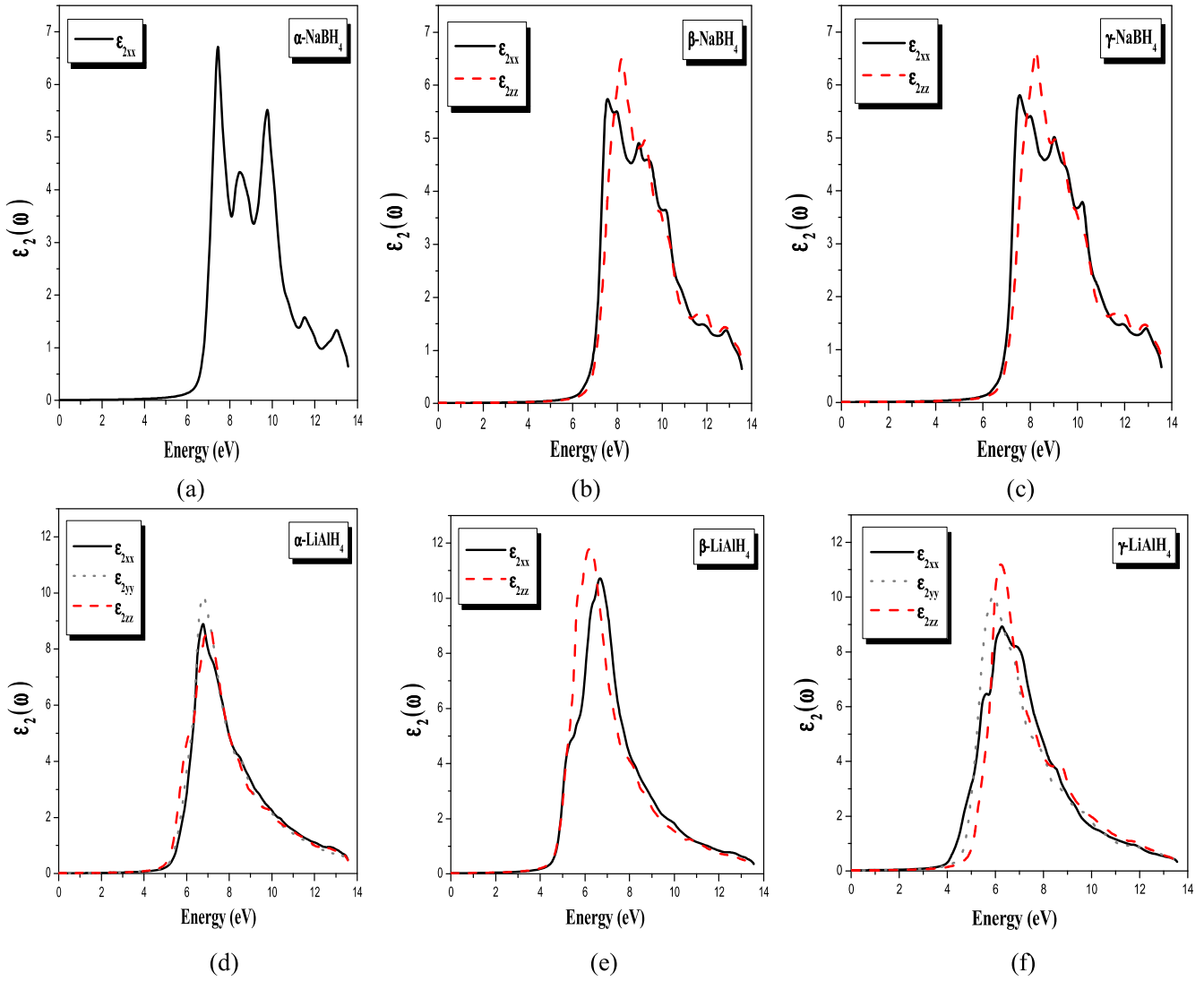


Figure 5. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric functions for NaBH_4 ((a), (b) and (c)) and for LiAlH_4 (d), (e) and (f)).

Table 4. Calculated $\epsilon_1(0)$ and E_g of NaBH_4 and LiAlH_4 compounds within LDA, GGA and EV-GGA.

Compounds	E_g (eV)				$\epsilon_1(0)$		
	GGA	LDA	EV-GGA	Other calculations	GGA	LDA	EV-GGA
$\alpha\text{-NaBH}_4$	6.548	6.232	7.552	6 [29], 6.5 [10]	ϵ_{1xx} 241 988	261 559	205 436
$\beta\text{-NaBH}_4$	6.415	6.089	7.633	6 [29], 6.5 [10]	ϵ_{1xx} 245 059	263 8189	205 069
$\gamma\text{-NaBH}_4$	6.375	6.079	7.603		ϵ_{1zz} 240 192	257 721	200 928
$\alpha\text{-LiAlH}_4$	4.567	3.780	6.152	4.71 [5], 4.8 [56], 4.77 [57], 4.19 [57], 4.67 [57]	ϵ_{1xx} 247631	264 5699	207 199
$\beta\text{-LiAlH}_4$	4.276	3.768	5.799	4.25 [5]	ϵ_{1zz} 242 457	258 341	202 925
$\gamma\text{-LiAlH}_4$	3.756	3.194	5.119	3.95 [5]	ϵ_{1xx} 312 591	353 3137	242 721
					ϵ_{1yy} 321 991	364 981	247 991
					ϵ_{1zz} 323 67	366 224	249 646
					ϵ_{1xx} 384 518	425 358	286 687
					ϵ_{1zz} 400 426	4485	294 466
					ϵ_{1xx} 389 724	439 504	288 791
					ϵ_{1yy} 38 602	435 508	285 668
					ϵ_{1zz} 364 977	40 347	276 212

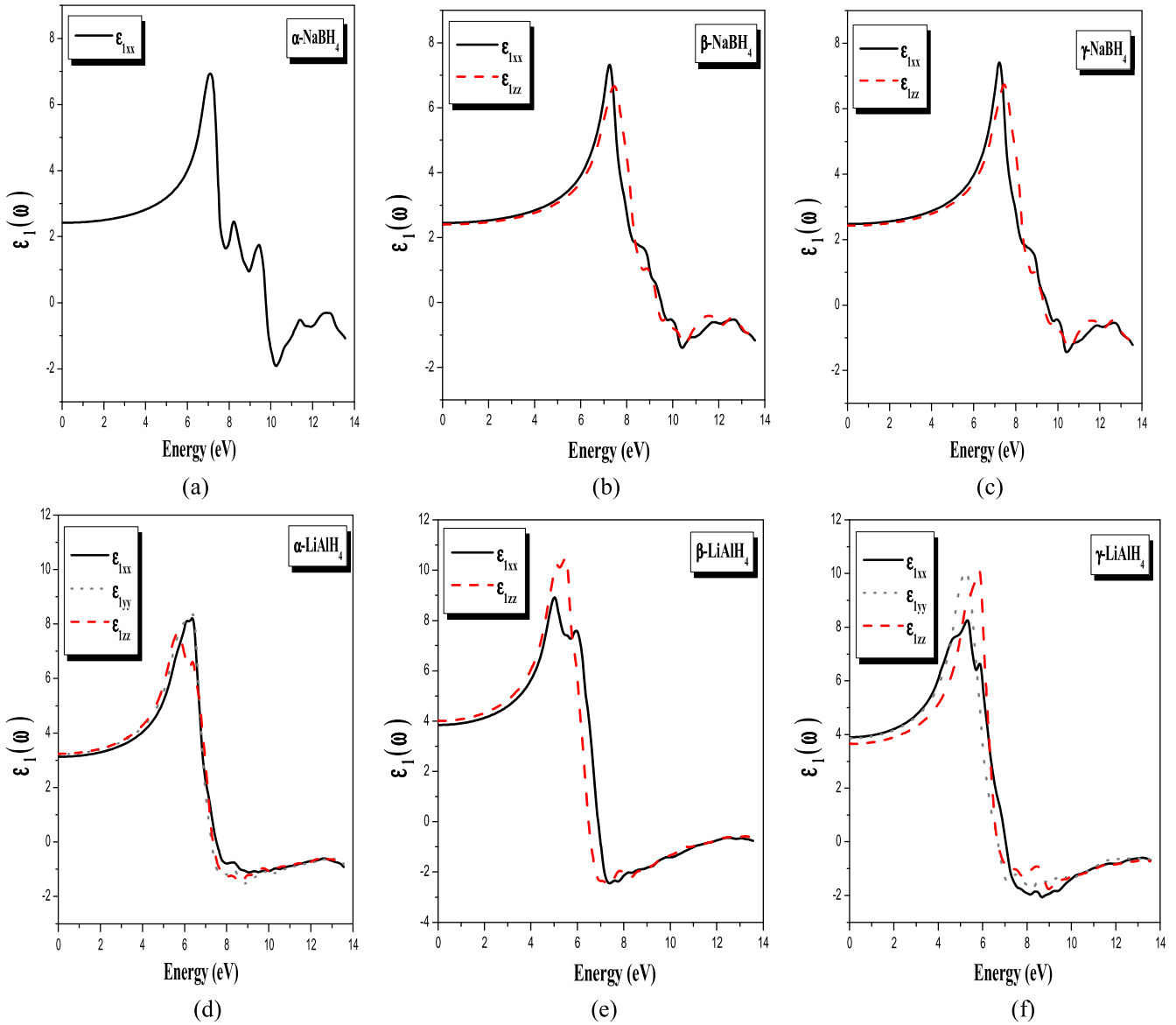


Figure 6. Real parts of dielectric functions for NaBH_4 ((a), (b) and (c)) and for LiAlH_4 ((d), (e) and (f)).

symmetrical directions of the Brillouin zone were obtained at equilibrium volume as well as at far from equilibrium within the LDA and GGA. The Fermi level E_F is shown by a dashed horizontal line in figure 3.

We have also shown the band structure of NaBH_4 and LiAlH_4 compounds in the α , β and γ phases in figure 3. From the graphs, the gap between the valence and conduction bands is calculated using GGA and LDA to be between 3 eV and 6.5 eV, which gives NaBH_4 and LiAlH_4 compounds the property of being a large band gap insulating material. It is noted that the dispersions of bands in β - and γ - NaBH_4 phases are very similar. The valence band maximum is at the Γ point and the conduction band minimum is located in the Γ -Z direction for β - and γ - NaBH_4 phases. The band structure of α - NaBH_4 is qualitatively different and shows a direct band gap at the Γ point. The picture is quite different for LiAlH_4 ; it shows a direct band gap at the Γ point in the β - LiAlH_4 phase.

For the monoclinic (phase α), LiAlH_4 is an indirect band gap material with a gap in the direction Γ -C, while in the phase γ - LiAlH_4 , the valence band maximum is located in the S-Y direction and the conduction band minimum is located in the Γ -U direction, which causes an indirect band gap.

The total and partial density of states of NaBH_4 and LiAlH_4 compounds are presented in figure 4. There is a hybridization between the H and the B-s and B-p states in the valence bands, with the lowest valence bands having some B-s and the highest having some B-p character, respectively. The conduction bands have a mixed Na, B and H character in the three phases of NaBH_4 . The LDOS on the B, Na and H atoms is very similar in β - and γ - NaBH_4 , but there are small differences in the α phase in NaBH_4 . In LiAlH_4 there is a large contribution of H states in the highest valence bands, however in the lowest ones the Al-s states dominate in the α phase. It is clearly seen that the disappearance of the gap

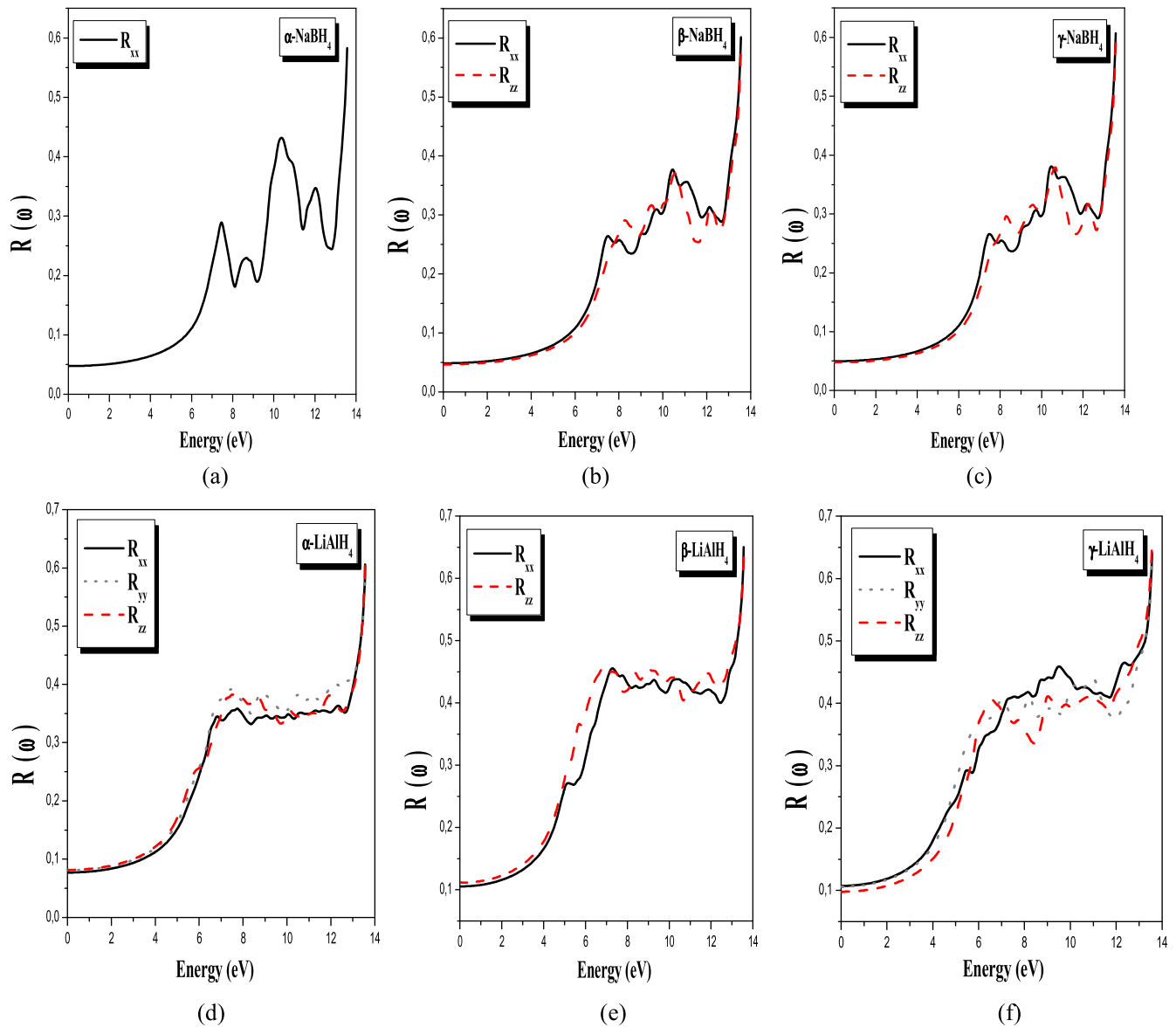


Figure 7. Calculated reflectivity $R(\omega)$ and $I(\omega)$, the absorption coefficient in 10^4 cm^{-1} , of NaBH_4 and LiAlH_4 in α , β and γ phases.

between the lowest and highest valence bands in the β - and γ - LiAlH_4 phase. The valence bands near the Fermi level have a dominant hydrogen character.

Modern DFT provides an extremely valuable tool for predicting structures and energetics of new materials for both finite and periodic systems. DFT calculations generally give good results for ground state properties, but not for excited states. In particular, the band gap in semiconductors and insulators is generally found to be too small when compared with experiment, for instance, it can be underestimated by about 50%. This is mainly because LDA and GGA have simple forms that are not sufficiently flexible for accurately reproducing both exchange-correlation energy (E_{xc}) and its charge derivative. The PBE-GGA is the standard parameter-free GGA, while the EV-GGA has been designed by optimizing the exchange potential rather than using (E_{xc}) [36]. The reason for carrying out calculations using both GGA and EV-GGA is that the EV-GGA has been shown in several

cases to give band gaps in good agreement with experiment [54, 55]. The band structure calculated using the GGA and the EV-GGA for the compounds under consideration was similar except for the value of the band gap which was higher within the EV-GGA. The band gap values are listed in table 4, compared with available theoretical works [5, 10, 26, 56, 57], and generally speaking they are close to each other.

3.3. Optical properties

The optical properties of solids provide an important tool for studying energy band structure, lattice vibrations, excitons, impurity levels, localized defects and certain magnetic excitations. The linear optical properties are determined by the complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, describing the polarization response of the system to an external electromagnetic field with a small wavevector. The

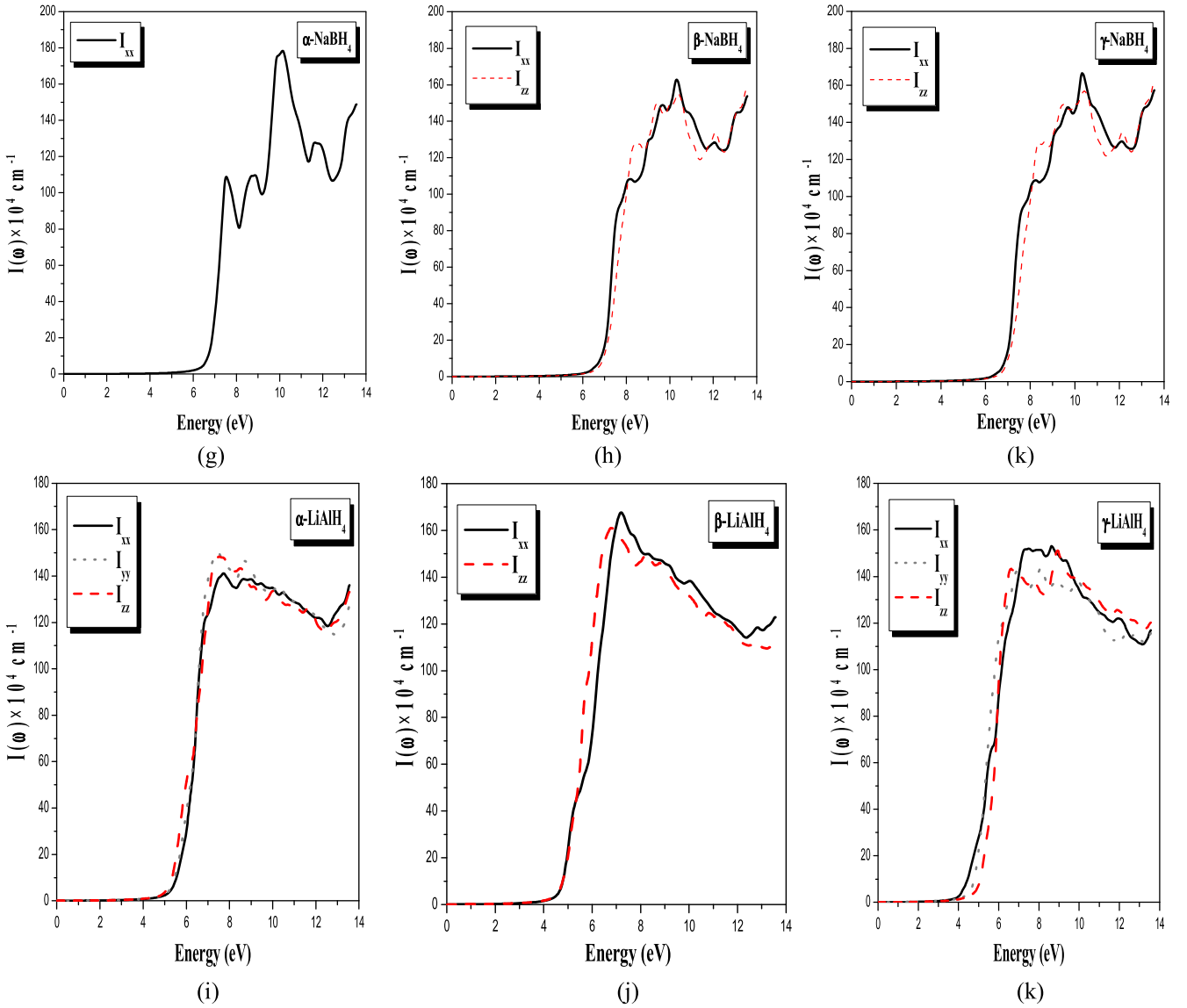


Figure 7. (Continued.)

electric field of the photon leads to the transition between occupied and unoccupied wavevector states [42].

The frequency dependence of a given material is a superposition of the various mechanisms at work in this material. In the idealized case of a model material, all four basic mechanisms in their pure form: interfacial polarization, orientation of permanent dipoles polarization, ionic polarization, and electronic polarization exist. Our compounds are crystalline solids with partially ionic bonding, so there is no contribution to the dielectric functions from the two polarizations interfacial and orientational.

In our calculations of the imaginary part of the dielectric functions $\varepsilon_2(\omega)$, we neglect the ionic polarization assuming that the real function $\varepsilon_1(\omega)$, calculated using a Kramers–Kronig transformation at low frequencies, is not affected (the relative error is very small).

The cubic symmetry (α -NaBH₄ phase) allows one non-zero component of the second-order dielectric (optical) tensor

corresponding to the electric field \vec{E} being directed along c -crystallographic axes where the high-pressure phase β and the γ -NaBH₄ and β -LiAlH₄ phases allow two non-zero components, namely $\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$ and $\varepsilon_2^{\perp}(\omega)$, to completely characterize the linear optical properties. These are the imaginary parts of the frequency dependent dielectric function. The orthorhombic symmetry (γ -LiAlH₄ phase) gives rise to three components of the dielectric functions $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$, $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$ and $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$. For monoclinic (P2₁/c) symmetry, there are four components $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$, $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$, $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ and $\varepsilon_2^{xy}(\omega)$, while the xy component is very small so we will not present it here.

Figure 5 illustrates the variation of the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the frequency dependent dielectric function for NaBH₄ and LiAlH₄ compounds for all the studied phases. The similarity between the band structures of β - and γ -NaBH₄ phases gives rise to the same dielectric functions with the same direct optical gap of about 4.44 eV, as is shown in figure 5. It is found that the parallel $\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$ and the

perpendicular $\varepsilon_2^\perp(\omega)$ components of the frequency dependent dielectric function show a large anisotropy. We should emphasize that both $\varepsilon_2^\parallel(\omega)$ and $\varepsilon_2^\perp(\omega)$ display one major peak at around 8.24 and 5.6 eV for the β phase, and at 7.5 and 6.6 eV for $\varepsilon_2^\parallel(\omega)$ and $\varepsilon_2^\perp(\omega)$ for γ -NaBH₄, respectively. There are some humps located on the right shoulders of the main peak of $\varepsilon_2^\perp(\omega)$ and $\varepsilon_2^\parallel(\omega)$ for β - and γ -NaBH₄ phases.

The main peak in the spectrum of $\varepsilon_2^\perp(\omega)$ arises from transitions at R , near Γ and in $\varepsilon_2^\parallel(\omega)$ in transitions near Z . The optical spectrum of NaBH₄ in α phase has more structures. The onset is at about 4.42 eV and the main peak is at energy 7.47 eV and the second one is at 5.47 eV.

In the three phases of LiAlH₄, the dielectric functions sharply rise above 4–5 eV and reaches its height between 6 and 7 eV. The maximal dielectric response of LiAlH₄ in α phase is somewhat smaller than that of β and γ phases, but the shape of the α and γ spectra is notably similar.

The real part of dielectric function is obtained from the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ by means of a Kramers–Kronig transformation [58] as shown in figures 6(a)–(f). The computed static dielectric constants $\varepsilon_1(0)$ are displayed in table 4.

From figure 6, we can see a large anisotropy in the real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the dielectric function for the two compounds near the main peak. Furthermore, LiAlH₄ shows a larger high frequency dielectric constant than that of NaBH₄ in all phases.

This fact is explained by the Penn model $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$ [59]; the band gap of NaBH₄ is larger than that of LiAlH₄.

Using the obtained imaginary and real parts of the frequency dependent dielectric function one can estimate other optical properties such as absorption coefficient $I(\omega)$ and reflectivity spectra $R(\omega)$. According to figure 7, one observes that at low energies these hydrides possess small reflectivity. It starts at 5% for NaBH₄ and about 10% for LiAlH₄ then a rapid increase in the reflectivity occurs at intermediate and high energies. The strong reflectivity maximum occurs at higher energies around 13.5 eV for NaBH₄ and LiAlH₄ in all phases. The reflectivity maximum arises from interband transitions. The absorption coefficients of NaBH₄ and LiAlH₄ in all phases are presented at figures 7(j)–(k). We note that at low energies the absorption coefficient increases drastically to reach its maximum value at higher energies.

4. Conclusions

We have used first principles total energy calculations to study the structure, bonding, electronic structure and optical properties for several phases of NaBH₄ and LiAlH₄ compounds. The obtained results predict that the materials under consideration crystallize in the tetragonal phase at lower temperatures, which is in agreement with the experimental results. The studied compounds are easily compressible; their bulk moduli are in the same range at about 50 GPa. The soft character of the NaBH₄ and LiAlH₄ materials is due to the ionic bonding between Na⁺ (Li⁺) and the [BH₄][−] ([AlH₄][−]) units. In addition the obtained bulk modulus of NaBH₄ is higher than that of LiAlH₄ in all phases α , β and γ ,

suggesting that Na atoms induced hardening of the material. The DOS shows that the studied compounds display insulating behavior with wide band gaps ranging between 5 and 7.7 eV using the EV-GGA approximation. A large anisotropy in the real part $\varepsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric function for the two compounds near the main peak is noticed. The reflectivity spectra and absorption coefficient are also calculated and discussed.

References

- [1] Schlappbach L and Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [2] Li C, Peng P, Zhou D W and Wan L 2011 *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 14512
- [3] Zaluski L, Zaluska A and Ström-Olsen J O 1999 *J. Alloys Compds.* **290** 71
- [4] Talyzin A V, Andersson O, Sundqvist B, Kurnosov A and Dubrovinsky L 2007 *J. Sol. Stat. Chem.* **180** 510
- [5] Vajeeston P, Ravindran P, Vidya R, Fjellvag H and Kjekshus A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 212101
- [6] Orimo S, Nakamori Y, Eliseo J R, Züttel A and Jensen C M 2007 *Chem. Rev.* **107** 4111
- [7] Johnston H C and Hallet N C 1953 *J. Am. Chem. Soc.* **75** 1467
- [8] Stephenson C C, Rice D W and Stockmayer W H 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 1311
- [9] Łodziana Z and Vegge T 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 145501
- [10] Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A and Fjellvåg H 2005 *J. Alloys Compds.* **387** 97
- [11] Shevlin S A, Cazorla C and Guo Z X 2012 *J. Chem. Phys. C* **116** 13488
- [12] Vajeeston P, Ravindran P, Vidya R, Fjellvag H and Kjekshus A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2257
- [13] Babanova O A, Soloninin A V, Stepanov A P, Skripov A V and Filinchuk Y 2010 *J. Chem. Phys. C* **114** 3712
- [14] Kang J K, Lee J Y, Muller R P and Goddard W A III 2002 *J. Chem. Phys.* **121** 21
- [15] Soulié J-P, Renaudin G, Černý R and Yvon K 2002 *I. Crystal structure J. Alloys Compd.* **346** 200
- [16] Züttel A, Rentsch S, Fischer P, Wenger P, Sudan P, Mauron P and Emmenegger C 2003 *J. Alloys Compd.* **356** 515
- [17] Filinchuk Y and Chernyshov D 2007 *Acta. Cryst. A* **63** 240
- [18] Filinchuk Y, Chernyshov D and Černý R 2008 *J. Phys. Chem. C.* **112** 10579
- [19] Filinchuk Y, Chernyshov D, Nevidomskyy A and Dmitriev V 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 529
- [20] Miwa K, Ohba N, Towata S-I, Nakamori Y and Orimo S-I 2004 *Phys. Rev. B* **69** 245120
- [21] Frankcombe T J, Kroes G-J and Züttel A 2005 *Chem. Phys. Lett.* **405** 73
- [22] Kumar R and Cornelius A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 261916
- [23] Filinchuk Y, Talyzin A V, Chernyshov D and Dmitriev V 2007 *Phys. Rev.* **B76** 092104
- [24] Kim E *et al* 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 13873
- [25] Caputo R, Tekin A and Sol. J 2011 *Stat. Chem* **184** 1622
- [26] Lee G, Lee J-Y and Kim J S 2006 *Sol. Stat. Com.* **139** 516
- [27] George L, Drozd V, Couvy H, Chen J and Saxena S-K 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 074505
- [28] Belskii V K, Bulychev B M and Golubeva A V 1982 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **38** 1254
- [29] Arroyo y de Dompablo M E and Ceder G 2004 *J. Alloys Compds.* **364** 6

- [30] van Setten M J, Popa V A, de Wijs G A and Brocks G 2007 *Phys. Rev.* **B75** 035204
- [31] Arroyo y de Dompablo M E and Ceder G 2005 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** 1982
- [32] Peles A, Alford J A, Ma Z, Yang L and Chou M Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165105
- [33] George L and Saxena S K 1996 *Int. J. Hydrogen Energy* **11** 5454
- [34] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2K, Karlheinz Schwarz* (Wien, Austria: Techn. Universitat) ISBN 3-9501031-1-1-2
- [35] Perdew J P, Burke S and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] Engel E and Vosko S H 1993 *Phys. Rev. B* **47** 13164
- [37] Jepsen O and Andersen O K 1971 *Sol. Stat., Commun.* **9** 1763
- [38] Wilson J A and Yoffe A D 1969 *Adv., Phys.* **18** 193
- [39] Born M and Huang K 1954 *Appendix IV* (Oxford: Clarendon Press) 391
- [40] Khan M A, Kashyap A, Solanki A K, Nautiyal T and Auluck S 1993 *Phys. Rev. B* **23** 16974
- [41] Tributsch H 1977 *Z. Naturforsch. A* **32** 972
- [42] Wooten F 1972 *Optical Properties of Solids* (New York: Academic press) ch 5
- [43] Fischer P and Zuttel A 2004 *Mater. Sci. Forum* **443–444** 287
- [44] Hauback B C, Brinks H W and Fjellvåg H 2002 *J. Alloy. Compd.* **346** 184–9
- [45] Murnaghan F D 1944 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [46] Filinchuk Y and Hagemann H 2008 *Eur. J. Inorg. Chem.* **3127**
- [47] Kumar R S and Cornelius A L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 261916
- [48] Sundqvist B and Andersson O 2006 *Phys. Rev. B.* **73** 092102
- [49] Davis R L and Kennard C H L 1985 *J. Sol. Stat. Chem.* **59** 393
- [50] Filinchuk Y, Chernyshov D and Dmitriev V 2008b *Z. Kristallogr.* **223** 649
- [51] Sundqvist B 2009 *Sol. Stat. Phenomena* **150** 175
- [52] Talyzin A V and Sundqvist B 2004 *Phys. Rev. B* **70** 180101
- [53] Chellappa R S, Chandra D, Gramsch S A, Hemley R J, Lin J F and Song Y 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 11088
- [54] Reshak A H, Charifi Z and Baaziz H 2008 *Eur. Phys. J. B* **60** 463
- [55] Charifi Z, Baaziz H, El Haj Hassan F and Bouarissa N 2005 *J. Phys: Condensed Matter* **17** 4083
- [56] Orgaz E, Membrillo A, Castaneda R and Aburto A 2005 *J. Alloys Compd.* **404** 176
- [57] Graetz J 2012 *ISRN Materials Science* **2012** 1 ID 863025
- [58] Shan W, Walukiewicz W, Ager J W III, Haller E E, Geisz J F, Friedman D J, Olson J M and Kurtz S R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1221
- [59] Penn D R 1962 *Phys. Rev. B* **128** 2093–7

Abstract

A comprehensive study of structure, phase stability, optical, thermodynamic, elastic and electronic properties of MXH_4 ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) light-metal hydrides is presented by carrying out First-principles calculations within density-functional theory *DFT* using the Augmented Plane Wave plus local orbitals (*APW+lo*) method. The exchange–correlation potential is treated within the *LDA* and *GGA* to calculate the total energy. Furthermore, the Engel–Vosko (*EV-GGA*) and *mBJ* approach are employed to compute the electronic and optical properties.

The phases α , β and γ of MXH_4 ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) hydrides are investigated, the phase transition from β to high-pressure γ phase is determined for $NaBH_4$ and $LiBH_4$ compounds with the *GGA* and is accompanied by a 1% and 16% volume decrease respectively. For $LiAlH_4$ and $NaAlH_4$, no phase transition is detected. The materials under consideration are classified as wide band-gap compounds. From the analysis of the structures at different phases, it is deduced that the hydrides show strong covalent interaction between B (Al) and H in the $[BH_4]^-$ ($[AlH_4]^-$) anions and ionic bonding character between $[BH_4]^-$ and Na^+ (Li^+) for $NaBH_4$ ($LiBH_4$) and $[AlH_4]^-$ and Na^+ (Li^+) for $NaAlH_4$ ($LiAlH_4$).

The complex dielectric function, absorption coefficient and the reflectivity spectra are also computed and analyzed in different phases.

Thermodynamic properties are predicted by Debye's quasi-harmonic model. This study allowed us to have an overall idea of the effect of temperature and of the pressure on certain macroscopic parameters such as the thermal capacities C_v and C_p , the coefficient of thermal expansion α and the temperature of Debye.

The independent elastic constants at zero and high pressure, bulk modulus B , and the shear modulus G were evaluated. Further, the numerical estimates of a set of elastic parameters [Young's modulus E , Poisson's ratio] of MXH_4 ($M=Na, Li$ et $X=B, Al$) compounds (in the framework of the Voigt–Reuss–Hill approximation) were performed. The Debye temperature is also estimated from the average sound velocity.

Keywords: Hydrogen storage materials, *DFT*; High pressure; Hydrides, Phase transition; Structure, Stability.

Résumé

On présente une étude approfondie de la structure, de la stabilité de phase, des propriétés optiques, thermodynamiques, élastiques et électroniques des hydrures complexes de métaux légers MXH_4 ($M = Na, Li$ et $X = B, Al$) en effectuant des calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (*APW+lo*). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans *LDA* et *GGA* pour calculer l'énergie totale. Par ailleurs, les approches Engel-Vosko (*EV-GGA*) et *mBJ* sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques et optiques.

Les phases α , β et γ des hydrures MXH_4 ($M = Na, Li$ et $X = B, Al$) sont étudiées, la transition de phase de β à la phase à haute pression γ est déterminée pour les composés $NaBH_4$, $LiBH_4$ avec la *GGA* et est accompagnée d'une diminution de volume de 1% et 16% respectivement. Pour $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$, aucune transition de phase n'est détectée. Les matériaux considérés sont classés comme composés à large bande interdite. De l'analyse des structures aux différentes phases, on déduit que les hydrures présentent une forte interaction covalente entre B (Al) et H dans les anions $[BH_4]^-$ ($[AlH_4]^-$) et le caractère de liaison ionique entre $[BH_4]^-$ et Na^+ (Li^+) pour $NaBH_4$ ($LiBH_4$) et ($[AlH_4]^-$) et Na^+ (Li^+) pour $NaAlH_4$ ($LiAlH_4$).

La fonction diélectrique complexe, le coefficient d'absorption et le spectre de réflectivité sont également calculés et analysés en différentes phases.

Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi-harmonique de Debye. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale de l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques tels que les capacités thermiques C_v et C_p , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye.

On a évalué les constantes élastiques indépendantes à haute et à pression nulle, le module de compressibilité B et le module de cisaillement G . De plus, on a effectué les estimations numériques d'un ensemble de paramètres élastiques (module d'Young E , rapport de Poisson) des composés MXH_4 ($M = Na, Li$ et $X = B, Al$) dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill. La température de Debye est également estimée à partir de la vitesse sonore moyenne.

Mots-clés : Matériaux de stockage de l'hydrogène, *DFT* ; Haute pression ; Hydrure ; Transition de phase ; Structure, Stabilité.

ملخص:

قمنا بدراسة الخصائص البنيوية واستقرارها، دراسة الخصائص الضوئية، التارموديناميكية، المرورية والخصائص الالكترونية للهيدريدات المركبة للمعادن الخفيفة (MXH_4 ($M = Na, Li$; $X = B, Al$) في إطار نظرية دالية الكثافة DFT بحساب كمون تبادل-ارتباط وذلك باستعمال تقريب الكثافة المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم GGA ولدراسة الخصائص الالكترونية والضوئية، تم استعمال تقريبي $EV-GGA$ و mBJ .

قمنا بدراسة الاطوار α ، β ، γ للهيدريد MXH_4 ($M = Na, Li$; $X = B, Al$). التحول الطوري من β الى الطور ذو الضغط المرتفع γ تم تحديده للمركبات $NaBH_4$ و $LiBH_4$ ترافقه نسبة الانخفاض في الحجم بـ 1% و 16% على التوالي. أما بالنسبة للمركبات $NaAlH_4$ و $LiAlH_4$ لا يوجد تحول طوري. تصنف هذه المواد ضمن مركبات عازلة ذات فجوة طاقوية عريضة.

من خلال تحليل البنيات في مختلف الأطوار، نستخلص بأن هذه الهيدريدات تمتلك خاصية الرابطة التكافؤية القوية بين H و $B(Al)$ في الأيونات $[BH_4]^-$ و $[AlH_4]^-$ وخاصية الرابطة الأيونية بين $[BH_4]^-$ و $Na^+ (Li^+)$ بالنسبة $NaBH_4$ و $[AlH_4]^-$ و $Na^+ (Li^+)$ بالنسبة $NaAlH_4$ و $LiAlH_4$.

تم دراسة الخصائص الضوئية من ثابت العزل الكهربائي، معامل الامتصاص وطيف الانعكاس في مختلف الأطوار. كما قمنا بدراسة الخصائص التارموديناميكية بالاعتماد على نموذج ديبياي. هذه الدراسة سمحت بإعطائنا فكرة عامة حول تأثير الحرارة و الضغط على معامل التمدد الحراري α ، السعات الحرارية ذات الضغط الثابت C_p والحجم الثابت C_v ودرجة حرارة ديبياي.

كما قمنا بحساب الثوابت المرورية المستقلة في ضغط مرتفع و معدوم، معامل الانضغاطية B و معامل القص G بالاضافة الى حساب التقريبات العددية لمجموعة من العوامل المرورية (معامل يونغ E ، نسبة Poisson) للمركبات MXH_4 في إطار تقريب Voigt–Reuss–Hill. كما تم حساب درجة حرارة ديبياي من خلال السرعة الصوتية المتوسطة.

كلمات مفتاحية: مواد تخزين الهيدروجين، كثافة الدالة، الضغط المرتفع، هيدريد، تحول طوري، بنية، استقرار.