



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière قسم علوم
المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en : **PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des rayonnements

Intitulé :

Prédiction théorique des propriétés physiques de nouveaux

Hydrides double pérovskites

Présenté par :

M. SEHIBI FATNA

Soutenu le **22/06/2025** devant le jury composé de :

M. ZEMOULI Mostefa	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
M. AMARA Kadda	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
M. BOUTALEB Habib	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Co-Encadrant
M. ELKEURTI Mohammed	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2024/2025

*Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité
d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience
d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur.*

*De lever mes mains vers le ciel et de dire
"ya kayoum"*

Remerciement

A notre encadreur

On tiens à remercier sincèrement Dr Amara Kadda , qui en tant qu'encadreur du mémoire, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu nous consacrer et pour sa générosité

On remercie

Dr Boutaleb habib , Dr Kortí, Dr Zamouli nous fait l'honneur de participer au Jury de soutenance ; je les en remercie profondément

Un remerciement tout particulier est destiné à Dr Kettaf Mohamed. Bien qu'il ne fasse pas partie du jury, son appui moral, ses orientations éclairées et sa disponibilité ont grandement influencé notre parcours. Nous lui exprimons notre reconnaissance la plus sincère.

On exprime notre gratitude à tous les consultants et internautes rencontrés lors des recherches effectuées et qui ont accepté de répondre à mes questions avec une grande compréhension et générosité

Enfin, on adresse nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenue et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire

Merci à tous et à toutes.

Dédicace

À mes chers parents, source inépuisable de force et de tendresse, je dédie ce travail en témoignage de ma gratitude pour tout l'amour, la patience et la persévérance que vous m'avez transmis.

À mes frères et sœurs bien-aimés : Amine, Mimoun, Mokhtar, Aïcha et Fatima, *qui avez toujours été mes piliers et mon refuge*, recevez toute mon affection et ma reconnaissance.

À la Palestine, qui habite mon cœur et enflamme ma conscience, à cette terre de dignité et de lutte, j'offre chaque mot de ce mémoire.

À mes précieuses amies : Keltoum, Fatima, Hayet, Chafika et Zahira, *qui avez illuminé mes jours sombres et apaisé mes peines*, je vous adresse toute ma gratitude.

Et à tous ceux qui ont laissé une belle empreinte dans mon parcours, ce travail est le reflet de votre présence et de votre soutien indéfectible.

Résumé

Ce document explore les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et dynamiques de l'hydruure double pérovskite **Cs₂BaZnH₆** à l'aide de calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les simulations utilisent le code CASTEP avec des pseudopotentiels ultrasoups et des fonctionnelles d'échange-corrélation (GGA-PBEsol et rSCAN). Les résultats révèlent une structure cubique stable (groupe d'espace Fm-3m), un gap électronique indirect de **1.88 eV**, et des propriétés mécaniques anisotropes avec un module de compressibilité de **27.63 GPa**. Bien que le composé présente une stabilité thermodynamique, ses performances pour le stockage d'hydrogène sont limitées (capacité gravimétrique de **1.28 %**, température de désorption élevée à **700 K**). Les calculs de phonons confirment sa stabilité dynamique, et l'analyse des densités d'états électroniques met en évidence des interactions covalentes localisées (Zn-H). Ces travaux illustrent le potentiel des doubles pérovskites pour des applications énergétiques et électroniques, tout en soulignant les défis liés à leur stabilité et à leur synthèse.

Abstract

This study investigates the structural, electronic, mechanical, and dynamic properties of the double perovskite hydride **Cs₂BaZnH₆** using first-principles DFT calculations. Simulations were performed with the CASTEP code, employing ultrasoft pseudopotentials and exchange-correlation functionals (GGA-PBEsol and rSCAN). Results show a stable cubic structure (space group Fm-3m), an indirect electronic gap of **1.88 eV**, and anisotropic mechanical properties with a bulk modulus of **27.63 GPa**. Despite thermodynamic stability, the compound exhibits limited hydrogen storage performance (gravimetric capacity of **1.28 wt%**, high desorption temperature at **700 K**). Phonon calculations confirm dynamic stability, while electronic density of states analysis reveals localized covalent interactions (Zn-H). This work highlights the potential of double perovskites for energy and electronic applications, alongside challenges in stability and synthesis.

ملخص

يستكشف هذا البحث الخصائص الهيكلية والإلكترونية والميكانيكية والديناميكية لهيدريد البيروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$ باستخدام حسابات المبادئ الأولى بناءً على نظرية دالة الكثافة (DFT). تمت المحاكاة باستخدام كود **CASTEP** مع استخدام أشباه الجهد فائقة الليونة (ultrasoft pseudopotentials) ودوال التبادل-الارتباط (GGA-PBESol rSCAN). أظهرت النتائج بنية مكعبة مستقرة مجموعة الفراغ (Fm-3m)، وفجوة إلكترونية غير مباشرة بقيمة **1.88 إلكترون فولت**، وخصائص ميكانيكية غير متساوية الاتجاه مع معامل انضغاط قدره **27.63 جيجا باسكال**. على الرغم من الاستقرار الديناميكي الحراري، فإن أداء المركب في تخزين الهيدروجين محدود سعة **1.28%**، ودرجة حرارة تحرر مرتفعة تبلغ **700 كلفن**. أكدت حسابات الفونونات الاستقرار الديناميكي، بينما كشف تحليل كثافات الحالات الإلكترونية عن تفاعلات تساهمية موضعية (Zn-H). يسلط هذا العمل الضوء على إمكانات البيروفسكايت المزدوج في التطبيقات الطاقوية والإلكترونية، مع التأكيد على التحديات المتعلقة بالاستقرار والتصنيع.

Table des matières

Remerciements	01
Dédicace	02
Résumé	03
Abstract	04
ملخص	05
Table des matières	06
Liste des figures	09
Liste des tableaux	10
Introduction Générale	11
Chapitre I. Rappel sur les doubles pérovskites et leurs applications	16
I.1 Introduction	17
I.2 Généralités sur la structure pérovskite	17
• I.2.1 Historique	17
• I.2.2 Formule chimique et ions constitutifs des pérovskites idéales	18
• I.2.3 Description de la structure pérovskite	18
◦ I.2.3.1 Représentation structurale de la pérovskite idéale	18
◦ I.2.3.2 Facteur de tolérance t (Goldschmidt)	19
◦ I.2.3.3 Facteur Octaédrique	22
• I.2.4 Les types des pérovskites	22
◦ I.2.4.1 Structure pérovskite tétragonale	22
◦ I.2.4.2 Structure pérovskite orthorhombique	23
◦ I.2.4.3 Structure pérovskite rhomboédrique	23
◦ I.2.4.4 Structure pérovskite monoclinique et triclinique	23
◦ I.2.4.5 Polymorphisme	24
I.3 Les Doubles Pérovskites	24
• I.3.1 Description de la structure	24
• I.3.2 Facteur de tolérance et facteur octaédrique	25
I.4 Les doubles pérovskites : propriétés et applications	25
• Applications spécifiques	26
◦ 1. Cellules solaires	26

o 2. Détecteurs optiques	26
o 3. Dispositifs de mémoire	26
o 4. Applications énergétiques	27
o 5. Spintronique	27
• Facteurs clés de développement	27
I.5 Problématique et motivations	28
Références	29
Chapitre II. Théorie et méthode de calculs	33
II.1 Introduction	34
II.2 Équation de Schrödinger	35
II.3 Cadre théorique	37
• II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	37
• II.3.2 Théorie de Thomas-Fermi	39
• II.3.3 Théorie de Hartree-Fock	40
• II.3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	42
o II.3.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	43
o II.3.4.2 Formulation de Kohn-Sham	46
o II.3.4.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation	49
▪ II.3.4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)	50
▪ II.3.4.3.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	51
▪ II.3.4.3.3 Les méta-GGA (MGGA)	52
▪ II.3.4.3.4 Les fonctionnelles hybrides	53
II.4 Ondes planes et pseudopotentiels	53
• II.4.1 Théorème de Bloch	53
• II.4.2 Approche des pseudopotentiels	54
o II.4.2.1 Pseudopotentiels ultrasouples (USP)	56
o II.4.2.2 Pseudopotentiels norm-conserving	56
• II.4.3 Génération des pseudopotentiels	58
II.5 Physique computationnelle : Méthodes empiriques versus ab initio	59
• II.5.1 Le code CASTEP	59
• II.5.2 Fonctionnalités de CASTEP	60
II.6 Conclusion	60
Références	62

Chapitre III. Résultats et discussions	65
II.1 Introduction	66
III.2 Propriétés structurales et de stockage d'hydrogène	67
III.3 Propriétés mécaniques et dynamiques	72
III.4 Propriétés électroniques	77
Références	81
Conclusions et perspectives	84

Liste des figures

Figure I-1 : Représentations de la structure pérovskite (a) La maille élémentaire avec B en origine (b) A en origine	19
Figure I-2 : Les axes de basculement des octaèdres	21
Figure I-3 : Relation entre les mailles cubique, orthorhombique et rhomboédrique des pérovskites	23
Figure I-4 : Représentation de la structure double pérovskite (B) dérivée de la structure pérovskite simple (A)	25
Figure I-5 : Les applications des doubles pérovskites	26
Figure II-1 : Schéma itératif de la procédure auto-cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	49
Figure II-2 : Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite)	51
Figure II-3 : La figure montre la fonction d'onde électronique complète et les potentiels. Les lignes discontinues représentent la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel.	55
Figure III-1 : La maille cristalline conventionnelle et primitive de $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$ (a) Maille conventionnelle (b) Maille primitive :	67
Figure III-2 : L'évolution de l'énergie en fonction du volume de la maille élémentaire	69
Figure III-3 : L'évolution de la pression en fonction du volume de la maille élémentaire	70
Figure III-4 : La dispersion des phonons pour le composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$	75
Figure III-5 : Densités d'états totale et partielles des phonons du composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$	76
Figure III-6 : Structure de bande électronique du composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$	78
Figure III-7 : Densités d'états électroniques totales et partielles du composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$	80

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Structures cristallographiques attendues en fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt.	21
Tableau III-1 : Paramètres de maille a (Å), Volume d'équilibre V_0 (Å ³), Énergie totale d'équilibre E_0 (eV), Module de compressibilité isotherme B (GPa) et sa dérivée B' , Facteur de tolérance t et facteur octaédrique μ .	70
Tableau III-2 : Énergie de formation (ΔH_f), Capacité gravimétrique en masse ($C_g\%$), Capacité volumétrique de stockage d'hydrogène (ρV) et température de désorption (T_d).	72
Tableau III-3 : Constantes d'élasticité (C_{11} , C_{12} , C_{44}), Module de compressibilité (B), Module de Young (E), Module de cisaillement (G), Facteur d'anisotropie (A), Rapport de Pugh (B/G), Coefficient de Poisson (ν) et Pression de Cauchy (C_p).	73
Tableau III-4 : Analyse de charges et de populations des éléments dans Cs ₂ BaZnH ₆ .	76

Introduction générale

L'humanité est confrontée à plusieurs défis, notamment une dépendance énergétique croissante et des préoccupations environnementales, nécessitant un équilibre entre production et consommation d'énergie [1]. L'atteinte des Objectifs de Développement Durable (ODD) exige une gestion des déchets, la préservation alimentaire et l'amélioration du bien-être humain à plusieurs niveaux. Selon le septième objectif mondial (ODD7), l'énergie est essentielle pour garantir un accès universel à des sources fiables, économiques, durables et modernes. L'ODD7 fixe des références pour les objectifs internationaux d'ici 2030, en considérant trois facteurs : (i) l'accès universel à l'énergie, (ii) l'augmentation de la consommation d'énergie verte, et (iii) la maximisation de la production énergétique [2].

Avec l'épuisement accéléré des combustibles fossiles, la demande pour des sources d'énergie renouvelable et des systèmes de stockage énergétique économiques est considérable, soulevant des inquiétudes valides sur les émissions de gaz à effet de serre. Les chercheurs se concentrent désormais sur la création de vecteurs énergétiques propres et efficaces pour parvenir à une société durable. Dans le contexte de la transformation, du transport et de l'acquisition de l'énergie, les technologies de stockage suscitent un intérêt mondial [3].

Dans la société moderne, des efforts considérables ont été déployés pour développer des systèmes de stockage à faible émission et haute efficacité, comme les batteries à hydrures métalliques et les piles à combustible. Les dispositifs d'énergie renouvelable portables et les piles à combustible bénéficient de « l'hydrogène » comme source privilégiée [4]. Ses avantages incluent une haute densité énergétique, un faible poids et une durabilité environnementale. Cependant, le concept d'une économie de l'hydrogène est limité par des infrastructures inadéquates. Le développement de technologies à base d'hydrogène présente des difficultés et des opportunités, mais l'absence de méthodes économiques, réversibles et sécurisées pour stocker l'hydrogène (H_2) entrave le déploiement de sources traditionnelles comme l'hydrogène gazeux comprimé ou liquide. Le stockage d'hydrogène à l'état solide offre une alternative prometteuse, grâce à ses performances compétitives à température et pression ambiantes et à la capacité des matériaux d'électrodes à absorber efficacement l'hydrogène [5].

Les composés de la famille des pérovskites, connus pour leurs propriétés physico-chimiques variées, démontrent un potentiel pour les technologies de stockage d'hydrogène grâce à leur capacité à absorber et désorber l'hydrogène, essentielle au développement de systèmes de stockage propres et efficaces [6]. Ces matériaux sont prometteurs pour le stockage d'hydrogène en raison de leur aptitude à absorber et libérer l'hydrogène [7].

Les structures à base de pérovskites offrent une large surface pour l'adsorption de l'hydrogène et peuvent être optimisées pour maximiser cette adsorption. Ces matériaux présentent diverses caractéristiques physiques, comme une phase cubique, et sont considérés comme idéaux pour le stockage de l'hydrogène. L'étude des matériaux de stockage solide, notamment les hydrures ABH_3 , a révélé plusieurs composés capables de stocker l'hydrogène. Des matériaux comme $NaMgH_3$ [[8], [9], [10]], $(Ca/Sr)CuH_3$ [11], $(Rb/Cs)BH_3$ [12], $(Rb/Cs)InH_3$ [13], et d'autres pérovskites comme $(Sr/Ba)NiH_3$ [14], $(Rb/Cs)_2CaH_4$ ($X = Ba, Sr, Cs$) [15], ont suscité un intérêt particulier. Par ailleurs, les calculs de premiers principes offrent une méthode économique et précieuse pour identifier et étudier des matériaux optimaux de stockage d'hydrogène [16].

À notre connaissance, les hydrures double pérovskite (DP) [17] ont été peu étudiés théoriquement ou expérimentalement. Des études *ab initio* ont été menées sur des DP comme Cs_2BTlH_6 ($B = Ca/Sr/Ba$), bien que leurs capacités de stockage d'hydrogène restent méconnues. Récemment, des composés comme $KNaM_2H_6$ ($M = Mg/Ca/Be$) [6], Cs_2XGaH_6 ($X = Al, Na$) [18], et A_2CaCdH_6 ($A = Rb$ ou Cs) [7] ont été étudiés pour leur potentiel de stockage. L'application de contraintes mécaniques n'a été explorée que pour K_2NaAlH_6 [19], soulignant un manque de recherches sur les DP, ce qui motive notre étude.

Dans ce travail, les propriétés structurales, de stockage d'hydrogène, élastiques, électroniques d'un nouvel hydrure Cs_2BaZnH_6 sont analysées via une approche DFT basée sur les premiers principes. Ces caractéristiques n'ont, à notre connaissance, jamais été étudiées théoriquement ou expérimentalement. Ce matériau, pourraient être synthétisés. Des potentiels variés, implémentés dans le code CASTEP [16], ont été utilisés pour étudier ces hydrures. Ce nouvel Hydrure DP pourrait servir à concevoir des dispositifs de stockage d'hydrogène.

Le plan du mémoire est organisé comme suit : le chapitre I décrit le matériau, la problématique et les motivations de notre travail. Le chapitre II présente la méthodologie de calcul. Le chapitre III expose les résultats et discussions concernant Cs_2BaZnH_6 . Finalement, nous concluons sur les aspects clés de cette recherche et propose des applications potentielles dans le stockage d'hydrogène et les technologies énergétiques vertes.

- [1] G. Oroumi et al. Achieving new insights on rational design and application of double perovskite Y_2CrMnO_6 nanostructures as potential materials for electrochemical hydrogen storage performance *J Energy Storage* (2024)
- [2] S. Bosu et al. Recent advancements in hydrogen storage-Comparative review on methods, operating conditions and challenges *Int J Hydrogen Energy* (2024)
- [3] A.I. Osman et al. Advances in hydrogen storage materials: harnessing innovative technology, from machine learning to computational chemistry, for energy storage solutions *Int J Hydrogen Energy* (2024)
- [4] M.A. Ullah et al. Computational evaluation of $\text{KMgO}_3\text{-xHx}$ as an efficient hydrogen storage material *J Energy Storage* (2023)
- [5] T. Tang et al. First-principles investigations for the structural, optoelectronic and hydrogen storage properties of double perovskite $\text{KNaMg}_2\text{F}_6\text{-xHx}$ and KNaAe_2H_6 (Ae= Be, Mg, Ca) *Int J Hydrogen Energy* (2024)
- [6] W. Azeem et al. Computational insights of double perovskite X_2CaCdH_6 (X= Rb and Cs) hydride materials for hydrogen storage applications: a DFT analysis *Int J Hydrogen Energy* (2024)
- [7] S. Tao et al. Enhancing the dehydriding properties of perovskite-type NaMgH_3 by introducing potassium as dopant *Int J Hydrogen Energy* (2017)
- [8] B. Ahmed et al. First-principles screening of structural, electronic, optical and elastic properties of Cu-based hydrides-perovskites XCuH_3 (X= Ca and Sr) for hydrogen storage applications *Int J Hydrogen Energy* (2024)
- [9] B. Ahmed et al. An Ab-initio simulation of boron-based hydride perovskites XBH_3 (X= Cs and Rb) for advance hydrogen storage system *Comput Theoret Chem* (2023)
- [10] B. Ahmed et al. Unveiling the potential of XInH_3 (X= Rb and Cs): a DFT study for solid state hydrogen storage applications *Chem Phys* (2025)
- [11] B. Ahmed et al. Hydrogen storage potential of XNiH_3 (X= Sr and Ba) compounds: a comprehensive DFT analysis *Phys Lett* (2024)
- [12] B. Ahmed et al. Advanced computational screening of X_2CaH_4 (X= Rb and Cs) for hydrogen storage applications *Int J Hydrogen Energy* (2024)
- [13] T. Tang et al. First-principles investigations for the structural, optoelectronic and hydrogen storage properties of double perovskite $\text{KNaMg}_2\text{F}_6\text{-xHx}$ and KNaAe_2H_6 (Ae= Be, Mg, Ca) *Int J Hydrogen Energy* (2024)
- [14] C. Liu et al. Chemical looping steam reforming of bio-oil for hydrogen-rich syngas production: effect of doping on $\text{LaNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite *Int J Hydrogen Energy* (2020)
- [15] H. Murtaza et al. First-principles analysis to assess the solar water splitting and hydrogen storage capabilities of Cs_2XGaH_6 (X= Al, Na) *Int J Hydrogen Energy* (2024)

- [16] P CLARK, Stewart J., SEGALL, Matthew D., PICKARD, Chris J., et al. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, 2005, vol. 220, no 5-6, p. 567-570.
- [17] A. Ayyaz et al. Lead-free double perovskites $\text{Rb}_2\text{TlSbX}_6$ (X= Cl, Br, and I) as an emerging aspirant for solar cells and green energy applications *Sol Energy* (2024)
- [18] B. Sakintuna et al. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review *Int J Hydrogen Energy* (2007)
- [19] N. Klopčič et al. A review on metal hydride materials for hydrogen storage *J Energy Storage* (2023)

Chapitre I : Rappel sur les doubles pérovskites et leurs applications

I.1 Introduction

De nos jours, avec la rapide évolution des nouvelles technologies, la demande énergétique ne cesse d'augmenter [1]. La hausse significative de la demande énergétique au fil du temps a entraîné l'épuisement considérable des combustibles fossiles, contribuant à la contamination environnementale et au phénomène de réchauffement climatique [2]. À l'ère de la technologie mobile, le stockage de l'énergie est devenu un enjeu crucial en raison de la disponibilité limitée des sources d'énergie [3]. Ces dernières décennies, les efforts se sont concentrés sur le développement et la conception de matériaux à l'état solide possédant une capacité de stockage d'hydrogène exceptionnelle et une stabilité durable [4, 5]. Il est impératif d'identifier et d'améliorer l'utilisation de sources d'énergie alternatives propres grâce aux progrès technologiques. Ainsi, les recherches sur l'utilisation et l'application de l'énergie hydrogène ont suscité une attention considérable, en raison de sa réputation comme l'une des formes d'énergie les plus respectueuses de l'environnement [6]. L'hydrogène est largement considéré comme une source d'énergie rentable et écologique [7,8]. Au cours de la dernière décennie, les hydrures de double pérovskite ont retenu une attention significative, tant sur le plan théorique que pratique, principalement en raison de leur large éventail d'applications, notamment dans les dispositifs de production d'énergie [9–11].

Ce premier chapitre présente l'état de l'art de la famille des matériaux pérovskites, à savoir, la description de la structure, ses conditions de stabilité, les propriétés des matériaux ayant ce genre de structure ainsi que leur domaine d'application, ...etc.

I.2 Généralités sur la structure pérovskite

I.2.1 Historique

La structure pérovskite est l'une des structures les plus courantes dans les composés naturels de formule chimique générale ABX_3 , où A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre ou un halogène.

Le minéral naturel, oxyde de titane de calcium ($CaTiO_3$) est la première structure pérovskite qui a été découvert dans les montagnes de l'Oural de la Russie en 1839 par Gustave Rose [12]. Pour ensuite, le nommer pérovskite en l'honneur du minéralogiste Lev Aleksevich Von Perovski [13].

I.2.2 Formule chimique et ions constitutifs des pérovskites idéales

La structure pérovskite idéale est une structure cubique, de formule chimique ABO_3 . Il faut bien noter que peu de composés pérovskites présentent la structure idéale cubique. L'empilement cubique est construit avec 3 types d'atomes A, B et X où [14] :

1. A : un cation de grand rayon ionique (A : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
2. B : un cation de rayon ionique plus faible (B : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta..) de valence plus grande entourée par six anions comme proches voisins (coordination 6).
3. X : un anion qui peut être oxyde ou fluorure, et dans d'autres cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations de type A et 2 de type B).

Ainsi, les pérovskites peuvent donc être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). La structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites A ou B la plupart des cations métalliques et même très souvent plusieurs cations différents sur le même site [15], donc on peut distinguer deux types de pérovskites :

1. **Les structures pérovskites simples** : Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$).
2. **Les structures pérovskites complexes** : Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$...).

I.2.3 Description de la structure pérovskite

I.2.3.1 Représentation structurale de la pérovskite idéale

La structure pérovskite ABX_3 de plus haute symétrie est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Un motif ABX_3 par maille suffit pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a correspond à la distance B-X-B.

La représentation structurale de la pérovskite peut être effectuée en plaçant l'origine sur un des deux cations A ou B qui correspond principalement à la représentation de Miller et Love [16] (Fig. I.1) :

1. Dans la première représentation (Fig. I.1.a) A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), et les anions X se trouvent au centre de chaque face, dans la position 3c ($0, \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).
2. Dans la deuxième représentation (Fig. I.1.b), l'origine est déplacée d'un vecteur ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), ce qui amène A à occuper la position 1b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), B la position 1a (0, 0, 0) les anions (oxygènes) se trouvant au milieu de chaque arête, dans la position 3d (0, 0, $\frac{1}{2}$).

Ainsi, la structure est idéalement constituée d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres BX₆ (Fig. I.5.a.) (le site B est de coordinence 6) connectés par leurs sommets. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A de coordinence 12 (Fig. I.5.b).

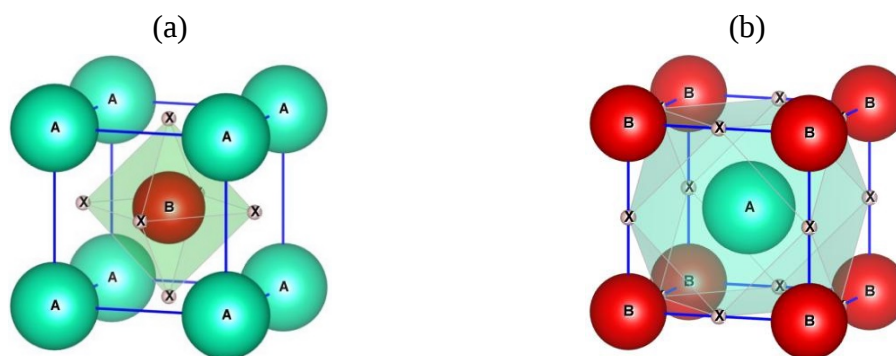


Figure I-1 : Représentations de la structure pérovskite : (a) La maille élémentaire avec B en origine, (b) A en origine

Toutefois beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée nécessitant le choix d'une maille plus grande pour décrire la structure. Plusieurs effets peuvent être à l'origine de ces déformations, entre autres celui dû à la différence des rayons ioniques des cations A et B (désaccord entre les deux sous réseaux AX et BX) ou encore celui dû aux déformations possibles des octaèdres, tel que l'effet Jahn-Teller qui sera détaillé dans ce qui suit.

I.2.3.2 Facteur de tolérance t (Goldschmidt)

Lorsque la structure de la pérovskite présente une déformation de sa structure, cette dernière présente alors une baisse de symétrie. Goldschmidt en 1926 [17] introduit un facteur de tolérance quantitatif permettant de classer les différentes pérovskites en fonction de leurs structures, à partir des rayons ioniques des différents ions A, B et X notés respectivement R_A (en coordinence 12), R_B (en coordinence 6) et R_X . En considérant

chaque constituant comme une sphère dure, chaque ion étant en contact lorsque la structure de l'aristotype est vérifiée, on obtient alors la relation : $a = 2 R_X + 2 R_B = (2 R_X + 2 R_A)/\sqrt{2}$ qui lie le paramètre de maille de la pérovskite cubique ABX_3 aux rayons ioniques.

En comparant les deux termes de l'équation précédente, on obtient le facteur de tolérance de Goldschmidt noté usuellement t :

$$t = \frac{R_X + R_A}{\sqrt{2}(R_X + R_B)}$$

Le facteur t n'est toutefois qu'indicatif et n'est pas autosuffisant dans la détermination d'une structure, mais souvent un encadrement de sa valeur permet tout de même d'avoir une idée de la structure adoptée, comme cela est présenté dans le tableau I.1. Pour une structure idéale, la valeur du facteur de Goldschmidt, t , est l'unité. Expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour : $0,71 \leq t \leq 1,06$. Cet intervalle permet donc de varier les compositions, notamment au niveau des cations utilisés.

Ainsi, en fonction de la valeur de t , des modifications structurales pourront être observées par rapport à la structure idéale cubique :

- Si $t > 1$, l'instabilité est dominée par les sites B : le cation A remplit la cavité cuboctaédrique tandis que le cation B est plus petit que le site octaédrique dans lequel il est localisé. Ce dernier se déplace dans sa cavité afin de réduire la longueur de certaines liaisons B-X et diminuer sa coordinence. Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique. C'est notamment le cas des composés $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$.
- Si $t < 1$, l'instabilité est dominée par les sites A : le cation B remplit la cavité octaédrique tandis que le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Dans ce cas, une rotation des octaèdres pourra être observée, permettant ainsi de minimiser les distances A-X. Le cation A peut alors éventuellement se déplacer hors du centre de sa cavité. C'est le cas de $BiFeO_3$ pour lequel il est observé simultanément une rotation des octaèdres ainsi qu'un déplacement des cations A et B.

Dans les deux cas, la symétrie de la pérovskite est abaissée et une déformation de la structure est observée par rapport à la structure prototype. Trois mécanismes peuvent être à l'origine de ces déformations [18] :

- Déformation des octaèdres (BX6)
- Déplacement des cations (B) dans les octaèdres
- Inclinaison des octaèdres

Tableau I-1 : Structures cristallographiques attendues en fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt

<i>Valeur de t</i>	<i>Structure(s) possible(s)</i>	<i>Explication</i>
>1	Hexagonale	La taille du cation A est trop importante pour que A occupé le site cuboctaédrique.
De 0.9 à 1	Cubique	La taille des ions est idéale.
De 0.71 à 0.9	Orthorhombique, rhomboédrique	La taille du cation A est trop faible pour occuper totalement le site cuboctaédrique
< 0.7	Autres structures	La taille du cation A est similaire au cation B.

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques (ex. Jahn-Teller). Le troisième peut être réalisé par inclinaison (ou « tilting » en anglais) des octaèdres BX₆ rigides, reliés par les sommets (classification de Glazer). Ce type de déformation est observé lorsque le rayon du cation A est faible.

a. L'inclinaison et la rotation octaédrique

Dans de nombreux cas, une légère inclinaison des octaèdres autour des axes de symétrie, est associée à des cations A trop petits pour s'adapter à la structure idéale. L'inclinaison contribue à réduire légèrement la taille de la cavité du site A (mécanisme de compensation d'un décalage dans les longueurs des liaisons A-X=B-X). Elle peut également être envisagée en termes de rotations le long des axes x, y, et z (Fig. I.2) :

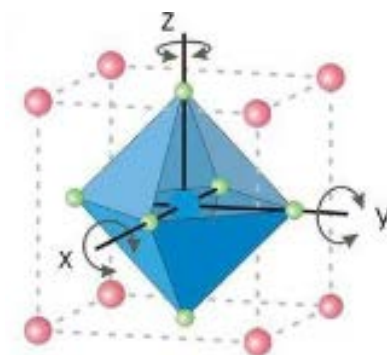


Figure I-2 : Les axes de basculement des octaèdres.

b. Distorsion octaédrique

La déformation structurale peut être due à l'élongation ou la compression des octaèdres BX₆. Cet effet appelé effet Jahn-Teller. Ces derniers ont énoncé en 1937 leur théorie:

“Toute molécule non linéaire dans un état électronique dégénéré se déforme de manière à diminuer sa symétrie, lever sa dégénérescence et minimiser son énergie” [19]. Cela implique que les pérovskites contenant des ions avec certaines configurations d'électrons « d » auront une stabilité accrue lorsqu'elles sont situées dans un environnement octaédrique déformé [20].

c. Le déplacement de cation B dans l'octaèdre

Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$ les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B.

Le déplacement de cation métallique (B) du barycentre de l'octaèdre est attribué à l'effet Jahn-Teller de second ordre. Ce déplacement influence fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-X), ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite.

I.2.3.3 Facteur Octaédrique :

Il est également possible de définir le facteur octaédrique « μ », correspondant au rapport des rayons ioniques du cation B et de l'anion X ($\mu = \frac{R_B}{R_X}$), et permettant de rendre compte de la stabilité de l'octaèdre BX_6 . Afin que l'octaèdre reste stable, ce facteur doit être compris entre 0.414 et 0.732 [21].

I.2.4 Les types des pérovskites

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BX_6 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. La figure I.3 présente la relation entre quelques symétries qui décrivent les pérovskites.

I.2.4.1 Structure pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à $1.86 \text{ \AA}$, quatre oxygènes à $2.00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2.17 \text{ \AA}$). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à $2.80 \text{ \AA}$, quatre à $2.83 \text{ \AA}$ et quatre autres à $2.88 \text{ \AA}$.

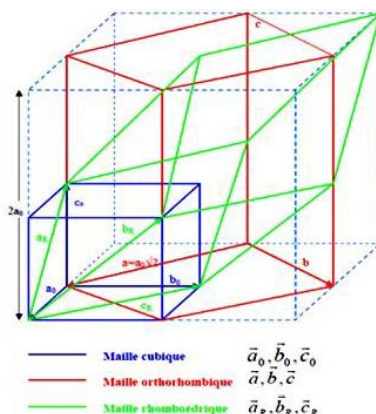


Figure I-3 : Relation entre les maille cubique, orthorhombique et rhomboédrique des pérovskites.

I.2.4.2 Structure pérovskite orthorhombique

Dans le cas de la structure orthorhombique due à la distorsion de la structure cubique idéale le long de la diagonale de la face du cube, on aboutit à une maille élémentaire contenant quatre unités formulaires ABX_3 et qui peut être décrite dans le groupe d'espace Pbnm comme un parallélépipède de dimension $a=b=\sqrt{2} a_c$ et $c \approx 2a_c$, a_c étant le paramètre de la maille cubique [22].

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations $(8 + 4)$. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$.

I.2.4.3 Structure pérovskite rhomboédrique

La structure rhomboédrique résulte de la distorsion de la structure cubique idéale ABX_3 le long de la diagonale du cube. C'est une maille élémentaire contenant deux unités formulaires ABX_3 [22]. Elle est caractérisée par trois paramètres de longueurs égales, $a = b = c$, et trois angles α , β , γ égaux, mais différents de (90°) et (120°) . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$.

I.2.4.4 Structure pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires monocliniques ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) ou tricliniques ($AgCuF_3$ et $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans

d'autres cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple, par exemple, les phases de type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [23].

I.1.4.5 Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 (Fig. I.16) et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique $\leftrightarrow$ orthorhombique $\leftrightarrow$ tétragonale $\leftrightarrow$ cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [24].

I.3 Les Doubles Pérovskites

Maintenant, non seulement les composés ABX_3 simples sont inclus sous le nom de pérovskite, mais aussi différentes séries de composés contenant des cations mélangés, par exemple $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ appelé double pérovskite, cette structure dérivée de la pérovskite ABX_3 lorsque la moitié des octaèdres BX_6 est remplacée par d'autres octaèdres $\text{B}'\text{X}_6$ appropriés aux cations B' .

I.3.1 Description de la structure

La double pérovskite idéale montre également une symétrie cubique dont le paramètre du réseau est le double de celui du l'aristotype cubique simple ABX_3 , qui est étudié par Lavat et Baran [25-26].

La différence entre une double et une simple pérovskite est la disposition des cations aux coins de la maille cristalline, tel qu'illustré dans la figure I.4. Une simple pérovskite aura le même cation dans tous ses coins, alors qu'une double pérovskite en aura deux différents en alternance, suivant les trois axes cristallins définie par les arêtes du cube.

Selon l'arrangement des octaèdres ($\text{BO}_6/\text{B}'\text{O}_6$) dans le cristal, on peut distinguer trois situations : arrangement aléatoire, arrangement ordonné par couches alternées $\text{BO}_6 / \text{B}'\text{O}_6 / \text{BO}_6$ et arrangement ordonné par une alternance tridimensionnelle : chaque octaèdre BO_6 n'ayant pour voisins que des octaèdres $\text{B}'\text{O}_6$ et réciproquement.

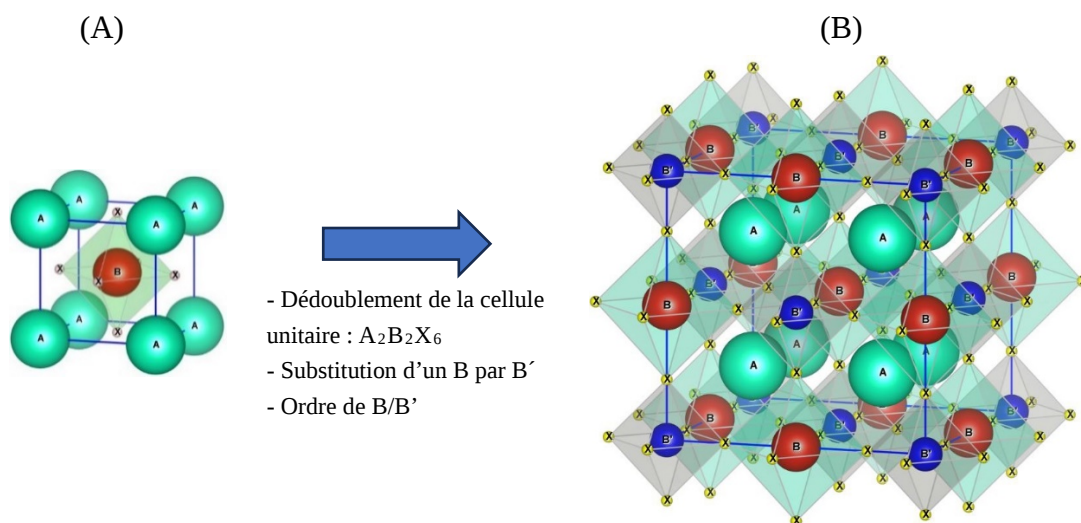


Figure I-4 : Représentation de la structure double pérovskite (B) dérivée de la structure pérovskite simple (A).

Les pérovskites doubles ($A_2BB'X_6$) peuvent adopter une structure cubique avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225), les atomes A occupent la position Wyckoff 8c (1/4,1/4,1/4), les atomes B occupent la position Wyckoff 4b (1/2,1/2,1/2), les atomes B' occupent la position Wyckoff 4a (0,0,0) et les atomes X occupent la position Wyckoff 24e (x, 0, 0) [27].

I.3.2 Facteur de tolérance et facteur octaédrique

En théorie, la structure de la pérovskite double $A_2BB'X_6$ peut être vérifiée par le facteur de tolérance « t », qui est défini à l'aide de la formule suivante [28]:

$$t = \frac{R_X + R_A}{\sqrt{2}(R_X + \bar{R}_{BB'})}$$

Où $\bar{R}_{BB'}$ est le rayon ionique moyen des cations B et B' [$\bar{R}_{BB'} = \frac{R_B + R_{B'}}{2}$]

Le facteur octaédrique ($\mu = \frac{\bar{R}_{BB'}}{R_X}$) est un critère complémentaire au facteur de tolérance (t) pour évaluer la stabilité des pérovskites. Il quantifie l'adaptation des ions B (ici Ba^{2+} et Zn^{2+}) dans leur site octaédrique formé par les anions X (ici H^-).

I.4 Les doubles pérovskites : propriétés et applications

Les doubles pérovskites ($A_2BB'X_6$) constituent une famille de matériaux prometteurs en raison de leurs propriétés optoélectroniques, magnétiques et catalytiques. Leurs applications potentielles couvrent un large spectre, incluant les cellules solaires, les

détecteurs optiques, les dispositifs de mémoire, les piles à combustible et la spintronique [29-30].

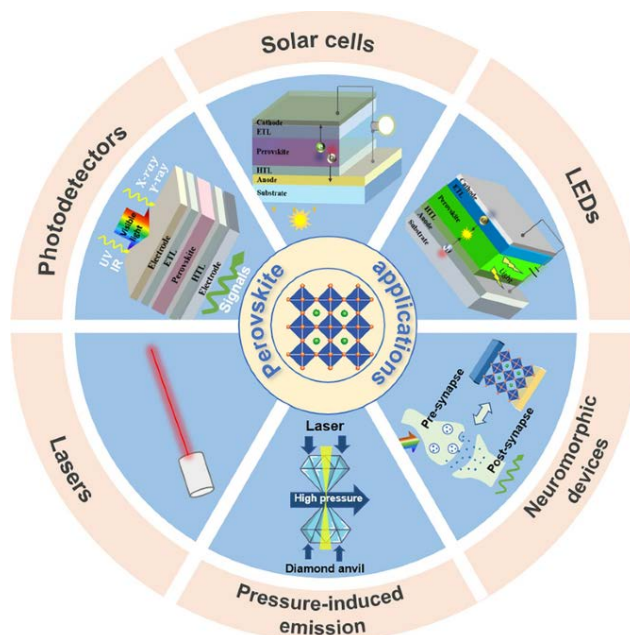


Figure I-5 : Les applications des doubles pérovskites.

Applications spécifiques

1. Cellules solaires

Les doubles pérovskites présentent un potentiel élevé pour des cellules photovoltaïques à haut rendement et à faible coût, grâce à leur bande interdite ajustable et à leurs propriétés efficaces d'absorption de la lumière [31]. Des études récentes ont démontré des rendements dépassant 10 % pour des pérovskites sans plomb, ouvrant la voie à des alternatives durables aux pérovskites hybrides [32].

2. Détecteurs optiques

Leurs excellentes propriétés optiques, notamment une forte absorption et une faible énergie de liaison des excitons, en font des candidats idéaux pour les photodétecteurs [33]. Certaines compositions présentent également une réponse rapide aux photons, essentielle pour les applications en imagerie et en communication optique [34].

3. Dispositifs de mémoire

Les doubles pérovskites sont étudiées pour leurs propriétés de résistance commutable (RS), pertinentes pour la mémoire resistive (ReRAM). Leur capacité à

basculer entre états haute et basse résistance en fait des matériaux prometteurs pour l'électronique non volatile [35].

4. Applications énergétiques

Dans le domaine de l'énergie, ces matériaux sont explorés comme catalyseurs pour les réactions d'oxydo-réduction dans les piles à combustible [36]. Leur structure cristalline permet une activité catalytique comparable à celle des oxydes métalliques nobles, mais à un coût réduit.

5. Spintronique

Certaines doubles pérovskites, comme les composés à base de ruthénium ou de manganèse, présentent des propriétés magnétiques intéressantes pour les dispositifs spintroniques [37]. Leur couplage spin-orbite et leur ordre magnétique en font des candidats pour les mémoires magnétiques et les capteurs.

Facteurs clés de développement

- **Stabilité**

La dégradation sous humidité et les contraintes thermiques restent des défis majeurs. Des approches telles que l'encapsulation et la substitution cationique ont été proposées pour améliorer leur durabilité [38].

- **Synthèse et caractérisation**

Les méthodes de dépôt (solution, vapor-phase) influencent fortement les propriétés des matériaux. Des techniques avancées de caractérisation (DRX, spectroscopie Raman, microscopie électronique) sont essentielles pour optimiser leurs performances [39].

- **Propriétés optiques et électroniques**

La compréhension des mécanismes de transport de charge et de recombinaison des excitons est cruciale pour améliorer l'efficacité des dispositifs [40].

Les doubles pérovskites représentent un domaine de recherche dynamique, avec des applications potentielles dans l'énergie renouvelable, l'optoélectronique et les technologies de l'information. Leurs performances dépendent toutefois de progrès en matière de stabilité et de procédés de fabrication.

I.5 Problématique et motivations

De nombreux hydrures de pérovskite ont été documentés pour leur avantage élevé en stockage d'hydrogène. Les hydrures KSnH_3 et LiSnH_3 présentent des capacités de stockage gravimétrique de 1,88 % en masse et 2,35 % en masse, respectivement, ce qui en fait des matériaux privilégiés pour le stockage d'hydrogène [41]. L'hydrure MgFeH_3 affiche une capacité gravimétrique de 3,64 % en masse [42]. Les hydrures KCaH_3 et KSrH_3 présentent des rapports gravimétriques de 3,55 % en masse et 2,028 % en masse [43]. Les hydrures CsBH_3 et RbBH_3 affichent des rapports gravimétriques de 2,19 % en masse et 3,01 % en masse [44]. L'hydrure BeAlH_3 présente la plus haute capacité de stockage d'hydrogène parmi BeGaH_3 et BeInH_3 , ce qui en fait un candidat viable pour les applications de piles à combustible [45]. Les hydrures de pérovskite tels que MgFeH_3 et MgCoH_3 [46], LiBaH_3 , LiSrH_3 et LiCsH_3 [47], XAlH_3 ($X = \text{Na}, \text{K}$) [48], et ZSiH_3 ($Z = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Mg}$) [49] présentent une aptitude au stockage d'hydrogène. Pour l'hydrure ZrNiH_3 , les calculs *ab initio* offrent des applications pratiques améliorées pour le stockage d'hydrogène sous différentes contraintes uniaxiales et biaxiales [50]. La pérovskite à base de sodium NaMnH_3 présente la plus haute capacité de stockage d'hydrogène parmi NaMnH_3 et KMnH_3 [51]. Les hydrures de pérovskite ZVH_3 ($Z = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$) présentent des caractéristiques significatives en matière de stockage d'hydrogène [52]. Plusieurs doubles pérovskites, comme les composés X_2FeH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}$), ont également montré une capacité de stockage d'hydrogène prometteuse, jouant un rôle important dans l'avancée prospective des matériaux de stockage d'hydrogène métallique [53]. Les hydrures à base de potassium $\text{KNaMg}_2\text{F}_{6-x}\text{H}_x$ affichent une capacité de stockage d'hydrogène de 5,19 % en masse pour $x = 6$, tandis que le matériau KNaBe_2H_6 démontre la capacité de stockage la plus élevée, atteignant 8,57 % en masse [54]. Les études susmentionnées soulignent le potentiel significatif de K_2NaAlH_6 comme matériau pour le stockage d'hydrogène [55]. Les rapports gravimétriques pour CaTiH_6 , $\text{Cs}_2\text{SrTiH}_6$ et $\text{Cs}_2\text{BaTiH}_6$ sont respectivement de 1,78 %, 1,61 % et 1,53 %, leurs propriétés métalliques les rendant adaptés aux piles à combustible à hydrogène [56]. Par ailleurs, les caractéristiques de stockage d'hydrogène de $\text{BaScO}_3\text{H}_{0,5}$ ont été examinées, révélant un Cwt% de 0,22 % en masse et une température de désorption T_d déterminée à 1769,70 K [57]. Pour l'hydrure à base de sodium $\text{NaMgF}_{3-x}\text{H}_x$, les valeurs observées de la capacité de stockage d'hydrogène varient de 0,30 % à 1,87 %, suggérant que le matériau considéré présente une efficacité élevée à la fois dans les applications optoélectroniques et de stockage d'hydrogène [58].

Ces travaux nous ont motivé pour explorer les potentielles capacités et applications du composé hypothétique $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$ à travers l'étude de ses propriétés structurales, élastiques, dynamiques et électroniques.

Références :

- [12] Site web : fr.wikipedia.org/wiki/Gustav-Rose
- [13] F.C. Hawthorne et R.B. Ferguson, *The Canadian Mineralogist*, 15, 36 (1977).
- [14] BENAÏSSA CHERIF Youcef « Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe », thèse de doctorat en science, Université de Mostaganem, 2018.
- [15] C. Lecat-Tillier et al. *Européen Polymer Journal*, 5, 437 (1980).
- [16] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups*, (1967).
- [17] V. M. Goldschmidt, "Die gesetze der krystallochemie," *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485.
- [18] Cécile Autret "Études de pérovskite de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale » thèse de doctorat de l'université de Caen, 2002.
- [19] H. A. Jahn, *Proc. Roy. Soc. A* 161(1937) 220.
- [20] K. KI and D.I.Khomskii. The jahn-tellere effect and magnetism: transition metal compounds. *Sov. Phys.Usp*, 25:231,1982.
- [21] Z.L. Wang and Z.C. Kang, *Functional and Smart Materials* (Springer US, Boston, MA, 1998).
- [22] Fatma ISSAOUI « Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (A₂BO₄) et monocristaux (RMX₅) », Thèse de doctorat de l'université de Grenoble, 2012.
- [23]: C.Y. Benaïssa, (2018), Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe, Thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.
- [24] K. Adaïka, « Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes LaCr_{1-x}Cu_xO₃ », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider-Biskra (2015).
- [25] V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, ed. 2. Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [26] Lavat, A. E.; Baran, E. J. *Vib* 32(2).167-174. (2003).
- [27] Yang Jian HUI, Fan Qiang " Promising electronic structure of double perovskite Sr₂TiMoO₆ : Spin-polarized DFT+U approach" *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 382 (2018) 022025
- [28] V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 1926, 14, 477.
- [29] SAPAROV, Bayrammurad et MITZI, David B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design. *Chemical reviews*, 2016, vol. 116, no 7, p. 4558-4596.

- [30] SLAVNEY, Adam H., LEPPERT, Linn, BARTESAGHI, Davide, *et al.* Defect-induced band-edge reconstruction of a bismuth-halide double perovskite for visible-light absorption. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, vol. 139, no 14, p. 5015-5018.
- [31] ZHAO, Xin-Gang, YANG, Dongwen, REN, Ji-Chang, *et al.* Rational design of halide double perovskites for optoelectronic applications. *Joule*, 2018, vol. 2, no 9, p. 1662-1673.
- [32] WANG, Baoning, LI, Na, YANG, Lin, *et al.* Organic dye/Cs₂AgBiBr₆ double perovskite heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, vol. 143, no 36, p. 14877-14883.
- [33] LI, Ying, SHI, Zhifeng, LEI, Lingzhi, *et al.* Ultrastable lead-free double perovskite photodetectors with imaging capability. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, vol. 6, no 10, p. 1900188.
- [34] ZHANG, Zheng, CAO, Da, HUANG, Zhengjie, *et al.* Gamma-ray detection using Bi-poor Cs₂AgBiBr₆ double perovskite single crystals. *Advanced Optical Materials*, 2021, vol. 9, no 8, p. 2001575.
- [35] CHEN, Yu-Li, HO, Mon-Shu, LEE, Wen-Jay, *et al.* The mechanism underlying silicon oxide based resistive random-access memory (ReRAM). *Nanotechnology*, 2020, vol. 31, no 14, p. 145709.
- [36] ZHU, Yunmin, ZHANG, Lei, ZHAO, Bote, *et al.* Improving the activity for oxygen evolution reaction by tailoring oxygen defects in double perovskite oxides. *Advanced Functional Materials*, 2019, vol. 29, no 34, p. 1901783.
- [37] SAHA-DASGUPTA, Tanusri. Double perovskites with 3d and 4d/5d transition metals: compounds with promises. *Materials Research Express*, 2020, vol. 7, no 1, p. 014003.
- [38] SRIVASTAVA, Abhishek et SHIRAGE, Parasharam M. Possible Perovskite Substitutes, Advances, and Future Prospects. *Perovskite Solar Cells: Fundamental Approaches and Materials Processing for Sustainable Future*, 2024, p. 141-175.
- [39] KRIEG, Franziska, OCHSENBEIN, Stefan T., YAKUNIN, Sergii, *et al.* Colloidal CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) nanocrystals 2.0: Zwitterionic capping ligands for improved durability and stability. *ACS energy letters*, 2018, vol. 3, no 3, p. 641-646.
- [40] JOHNSTON, Michael B. et HERZ, Laura M. Hybrid perovskites for photovoltaics: charge-carrier recombination, diffusion, and radiative efficiencies. *Accounts of chemical research*, 2016, vol. 49, no 1, p. 146-154.
- [41] M. Tahir, et al., A first-principles study to investigate the physical properties of Sn-based hydride perovskites XSnH₃ (X=K, Li) for hydrogen storage application, *Int. J. Hydrogen Energy* 50 (2024) 845–853.
- [42] H.H. Raza, et al., Structural, phonon, thermodynamic, and electronic properties of MgFeH₃ at different pressures: DFT study, *Comp. Theor. Chem.* 1221 (2023) 114030.

- [43] C. Kurkcu, S. Al, C. Yamcicier, Investigation of mechanical properties of KCaH_3 and KSrH_3 orthorhombic perovskite hydrides under high pressure for hydrogen storage applications, *Eur. Phys. J. B* 95 (11) (2022) 180.
- [44] B. Ahmed, et al., An Ab-initio simulation of boron-based hydride perovskites XBH_3 ($\text{X}=\text{Cs}$ and Rb) for advance hydrogen storage system, *Comp. Theor. Chem.* (2023) 114173.
- [45] W. Khan, Computational screening of BeXH_3 ($\text{X}=\text{Al}$, Ga , and In) for optoelectronics and hydrogen storage applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 174 (2024) 108221.
- [46] A. Candan, M. Kurban, Electronic structure, elastic and phonon properties of perovskite-type hydrides MgXH_3 ($\text{X}=\text{Fe}$, Co) for hydrogen storage, *Solid State Commun.* 281 (2018) 38–43.
- [47] H.H. Raza, G. Murtaza, R.M.A. Khalil, Optoelectronic and thermal properties of LiXH_3 ($\text{X}=\text{Ba}$, Sr and Cs) for hydrogen storage materials: a first principle study, *Solid State Commun.* 299 (2019) 113659.
- [48] N. Xu, et al., First-principles study on hydrogen storage properties of the new hydride perovskite XAlH_3 ($\text{X}=\text{Na}$, K), *Int. J. Hydrogen Energy* 60 (2024) 434–440.
- [49] A. Mera, M.A. Rehman, First-principles investigation for the hydrogen storage properties of AeSiH_3 ($\text{Ae}=\text{Li}$, K , Na , Mg) perovskite-type hydrides, *Int. J. Hydrogen Energy* 50 (2024) 1435–1447.
- [50] M. Rkhis, et al., Engineering the hydrogen storage properties of the perovskite hydride ZrNiH_3 by uniaxial/biaxial strain, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (5) (2022) 3022–3032.
- [51] R. Song, et al., First-principles investigation for the hydrogen storage, mechanical, electronic, optical, dynamic, and thermodynamic properties of XMnH_3 ($\text{X}=\text{Na}$, K , Rb) perovskites for hydrogen storage applications, *Vacuum* 222 (2024) 113007.
- [52] N. Xu, et al., First-principles investigations for the hydrogen storage properties of XVH_3 ($\text{X}=\text{Na}$, K , Rb , Cs) perovskite type hydrides, *J. Mater. Res. Technol.* 26 (2023) 4825–4834.
- [53] B. Ahmed, et al., DFT insights on structural, electronic, optical and mechanical properties of double perovskites X_2FeH_6 ($\text{X}=\text{Ca}$ and Sr) for hydrogen-storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 50 (2024) 316–323.
- [54] T. Tang, Y. Tang, First-principles investigations for the structural, optoelectronic and hydrogen storage properties of double perovskite $\text{KNaMg}_2\text{F}_6\text{-xH}_x$ and KNaAe_2H_6 ($\text{Ae}=\text{Be}$, Mg , Ca), *Int. J. Hydrogen Energy* 61 (2024) 13–24.
- [55] M. Baadi, et al., The effect of strain on hydrogen Storage Characteristics in K_2NaAlH_6 double perovskite hydride through first-principles method, *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* (2023).
- [56] M.S. Hayat, R.A. Khalil, Ab-initio exploration of unique and substantial computational properties of double hydrides $\text{Cs}_2\text{CaTiH}_6$, $\text{Cs}_2\text{SrTiH}_6$, & $\text{Cs}_2\text{BaTiH}_6$, for

the computational manufacturing of hydrogen fuel cell: a DFT study, *J. Mol. Graph. Model.* 125 (2023) 108600.

[57] A. Gencer, G. Surucu, Density functional theory (DFT) study of BaScO₃H_{0.5} compound and its hydrogen storage properties, *Can. J. Phys.* 97 (11) (2019) 1191–1199.

[58] M. Rizwan, et al., Effect of electronic alteration on hydrogen storage and optical response in NaMgF₃ using DFT approach, *Int. J. Hydrogen Energy* (2023).

Chapitre II : Théorie et méthode de calculs

II.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les fondements mathématiques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) et ses domaines d'application. Nous introduirons brièvement les problèmes rencontrés en mécanique quantique, ainsi que la solution formellement exacte apportée par la formulation de Kohn-Sham de la *DFT*. Celle-ci se caractérise par l'utilisation de fonctionnelles de la densité électronique et constitue l'une des méthodes les plus populaires et polyvalentes en physique de la matière condensée. Nous aborderons également la méthode des pseudo-potentiels en ondes planes pour effectuer les calculs *DFT*. Les techniques *ab initio*, comme celles implémentées dans le code CASTEP, visent à résoudre les équations de la mécanique quantique pour des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs milliers d'atomes. En pratique, la résolution exacte de ces équations représente un problème analytique insoluble, ce qui impose le recours à plusieurs approximations. Ces approximations sont décrites et justifiées dans la présentation du code CASTEP.

La modélisation des matériaux à l'échelle atomique à l'échelle atomique sont devenues un sujet interdisciplinaire à la croisée de la physique, de la chimie, de la biologie et de la géophysique. L'un des problèmes fondamentaux en physique et chimie théoriques consiste à décrire la structure et la dynamique des systèmes à plusieurs électrons. Ces systèmes englobent les atomes individuels (briques élémentaires de la matière ordinaire), toutes sortes de molécules (allant des dimères aux protéines), ainsi que des systèmes mésoscopiques (tels que les amas ou les boîtes quantiques) et les solides (y compris les structures lamellaires, les surfaces et les quasi-cristaux) [1].

La fonction d'onde quantique contient en principe toute l'information sur un système donné. Dans le cas d'un potentiel carré 2D simple ou même d'un atome d'hydrogène, nous pouvons résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour obtenir la fonction d'onde du système et déterminer ses états énergétiques permis. Malheureusement, il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à N corps. De toute évidence, nous devons introduire certaines approximations pour rendre le problème soluble, bien que délicat.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) fournit un outil puissant pour calculer l'état quantique des atomes, des molécules et des solides, ainsi que pour effectuer de la dynamique moléculaire *ab initio*. Sa version initiale, naïve et approximative, a été conçue par Thomas et Fermi dès 1927, peu après la fondation de la mécanique quantique. Au milieu des années soixante, Hohenberg, Kohn et Sham ont établi d'une part une théorie rigoureuse de la fonctionnelle de la densité pour l'état fondamental quantique, basée sur la mécanique quantique, et introduit d'autre part une théorie explicite approximative appelée

approximation de la densité locale (*LDA*). Cette approche s'est avérée supérieure aux théories de Thomas-Fermi et Hartree-Fock pour le calcul des états fondamentaux des systèmes à plusieurs particules. Depuis lors, la *DFT* a gagné en popularité, conduisant à une explosion des travaux de simulations numériques en physique moléculaire et du solide.

Motivés par ses succès, les chercheurs ont constamment cherché à élargir les domaines d'application de la *DFT*. Ces développements ont mis en lumière certains points restés obscurs dans la théorie de base, conduisant dans les années 1980 à un approfondissement de ses fondements logiques, principalement grâce aux travaux de Levy et Lieb. Ce dernier a finalement donné à la théorie de base une rigueur mathématique définitive. Cependant, comme ce traitement repose sur les outils de l'analyse fonctionnelle convexe moderne, ses implications ne sont devenues accessibles que progressivement à la communauté des utilisateurs de la *DFT* [2].

La *DFT* initiale a été généralisée pour traiter de nombreuses situations différentes tel que les systèmes à spin polarisé, systèmes multicomposants (tels que les noyaux atomiques et les gouttelettes électron-trou), supraconducteurs avec mécanismes d'appariement électronique, électrons relativistes, phénomènes dépendants du temps et états excités, dynamique moléculaire

Cette adaptabilité remarquable fait de la *DFT* l'une des méthodes les plus polyvalentes et largement utilisées dans le domaine de la simulation et modélisation en sciences des matériaux.

II.2 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger a été découverte en 1926 par Erwin Schrödinger. C'est une équation importante et fondamentale pour la mécanique quantique. La plupart des phénomènes physiques et chimiques qui nous entourent sont régis par cette équation. En effet, l'équation de Schrödinger peut être considérée comme une forme d'équation d'onde appliquée aux ondes de matière.

L'équation de Schrödinger existe sous deux « formes » : une où le temps apparaît explicitement, décrivant ainsi comment la fonction d'onde d'une particule évolue dans le temps. Généralement, la fonction d'onde se comporte comme une onde, ce qui explique pourquoi cette équation est souvent appelée équation de Schrödinger dépendante du temps. L'autre forme est une équation où la dépendance temporelle a été « supprimée », connue sous le nom d'équation de Schrödinger indépendante du temps, qui permet notamment de déterminer les niveaux d'énergie permis pour la particule. Il ne s'agit pas de deux équations séparées et indépendantes - l'équation indépendante du temps peut être facilement dérivée de l'équation dépendante du temps.

L'équation fondamentale qui régit un système quantique est l'équation de Schrödinger dépendante du temps [4] :

$$\hat{H}\hat{\psi}(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(r, t) \quad (\text{II.1})$$

où i est l'unité imaginaire, $\hbar$ représente la constante de Planck divisée par 2π , le symbole $\partial/\partial t$ désigne une dérivée partielle par rapport au temps t , $\hat{\psi}$ correspond à la fonction d'onde du système quantique, et $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien.

Un cas particulier très important de l'équation de Schrödinger se présente lorsque le terme d'énergie potentielle ne dépend pas du temps. Comme son nom l'indique, cette situation se produit lorsque le potentiel ne dépend que de la position (elle n'est utilisée que lorsque l'hamiltonien lui-même est indépendant du temps). L'équation de Schrödinger indépendante du temps décrit les états stationnaires (les fonctions d'onde peuvent former des ondes stationnaires, appelées orbitales, comme dans les orbitales atomiques ou moléculaires).

Les propriétés de tout système quantique indépendant du temps peuvent être déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger [5] :

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad \text{II.2}$$

Où $\hat{H}$, $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ et E représentent respectivement l'hamiltonien, la fonction d'onde à N corps et l'énergie totale du système. La matière est constituée d'électrons et de noyaux en interaction coulombienne mutuelle, par conséquent l'hamiltonien pour un tel système s'exprime par :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_{Z_i}} \nabla_{R_i}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} - \\ & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

où M et N représentent respectivement le nombre de noyaux et d'électrons dans le système, m_Z , Z et R correspondent à la masse, la charge et la position des noyaux, m_e et e désignent la masse et la charge d'un électron, et r indique la position des électrons.

Les deux premiers termes de l'équation (II.3) correspondent aux contributions d'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement, tandis que les termes restants représentent les énergies potentielles coulombiennes résultant respectivement de : la répulsion ion-ion, l'attraction ion-électron et la répulsion électron-électron.

Bien qu'en principe tous ces termes soient exactement connus, l'équation de Schrödinger (II.2) avec cet hamiltonien est tout simplement trop complexe à résoudre directement. Par conséquent, le problème quantique à N corps se concentre sur la recherche d'approximations intelligentes de l'hamiltonien (II.3) et de la fonction d'onde à N corps ψ , qui conservent la physique correcte tout en restant calculables numériquement.

II.3 Cadre théorique

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [6] constitue une méthode pour simplifier l'équation de Schrödinger complexe d'une molécule. Les noyaux et les électrons s'attirent mutuellement avec une charge électrique de même magnitude, exerçant ainsi des forces et quantités de mouvement égales en valeur absolue.

Cependant, bien qu'ils génèrent la même quantité de mouvement, le noyau - dont la masse est considérablement plus élevée que celle des électrons - acquiert une vitesse tellement faible qu'elle peut être considérée comme négligeable. Born et Oppenheimer exploitent ce phénomène en postulant que, la masse nucléaire étant bien supérieure à celle des électrons, le mouvement des noyaux peut être ignoré lors de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. On considère ainsi les noyaux comme fixes, tandis que les électrons se déplacent autour d'eux.

Cette approximation permet de séparer les mouvements nucléaires et électroniques, autorisant ainsi une résolution indépendante des problèmes électronique et nucléaire au moyen de fonctions d'onde distinctes.

Grâce à cette approximation, la fonction d'onde totale peut être décomposée en deux parties distinctes : une première partie $\psi_{\text{électrons}}$ décrivant le système électronique et une seconde partie ψ_{noyaux} concernant uniquement la description des noyaux. Cette séparation permet de traiter indépendamment les dynamiques électronique et nucléaire, simplifiant ainsi considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$\psi_{\text{système}} = \psi_{\text{électrons}} \otimes \psi_{\text{noyaux}}$$

Cette approche repose sur les hypothèses fondamentales suivantes : d'une part, la fonction d'onde électronique dépend des positions nucléaires mais non de leurs vitesses, ce qui traduit le fait que le mouvement nucléaire est suffisamment lent par rapport au mouvement électronique pour que les noyaux puissent être considérés comme fixes ; d'autre part, les noyaux en mouvement (qu'il s'agisse de rotation ou de vibration) perçoivent un

potentiel effectif créé par la distribution électronique instantanée résultant du mouvement rapide des électrons.

Grâce à cette approximation, la complexité de l'hamiltonien complet à N corps (II.3) se réduit à celle d'un hamiltonien électronique simplifié :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.4})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est certainement pas universellement valide. Il est bien connu qu'elle cesse d'être applicable lorsque plusieurs surfaces d'énergie potentielle sont proches en énergie ou se croisent (comme dans le cas de l'adsorption dissociative des molécules sur des surfaces métalliques). Une plus grande prudence s'impose lorsqu'on traite des systèmes similaires à ceux mentionnés dans les références [7-9].

L'élaboration de schémas précis pour approximer les problèmes à plusieurs électrons a constitué un objectif majeur depuis les débuts de la mécanique quantique au début du XXe siècle. Des avancées notables ont été réalisées : dans les années 1920, Thomas et Fermi (*TF*) ont proposé de décrire les atomes comme des électrons uniformément distribués autour des noyaux dans un espace des phases à six dimensions (coordonnées et impulsions). Il s'agit là d'une simplification considérable du véritable problème à N corps. Il est instructif d'examiner les principes fondamentaux de l'approximation *TF* avant d'introduire la théorie plus élaborée qu'est la *DFT*

Dans les années 1930 est apparue la théorie de Hartree-Fock [10,11] qui s'appuie sur l'approximation à particule unique proposée antérieurement par Hartree [12]. Un bond significatif dans la théorie de la structure électronique a été accompli en 1964 avec les remarquables théorèmes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), démontrés par Hohenberg et Kohn [13]. La *DFT* permet de déterminer exactement les propriétés de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons à travers la densité électronique $n(r)$, et donc de manière numériquement réalisable. Cependant, la *DFT* ne constitue qu'une preuve d'existence et ne précise pas comment y parvenir en pratique.

En 1965, Kohn et Sham [14] ont conçu un schéma pratique ingénieux à particule unique pour effectuer des calculs *DFT*, qui reste en principe exact. Le compromis à accepter pour bénéficier des avantages de la *DFT* de Kohn-Sham est que l'hamiltonien à particule unique n'est que partiellement connu en pratique - des approximations doivent être faites pour une composante inconnue qui rend compte des effets à plusieurs corps des électrons, connus sous le nom d'échange et corrélation.

II.3.2 Théorie de Thomas Fermi

La théorie de Thomas-Fermi représente un changement d'approche par rapport aux théories de Hartree et Hartree-Fock, car elle fut la première méthode à proposer d'utiliser la densité de charge électronique comme variable fondamentale, plutôt que la fonction d'onde. Elle constitue ainsi la première forme de théorie de la fonctionnelle de la densité. Bien que la densité de charge corresponde à celle d'un gaz d'électrons non uniforme, le nombre d'électrons dans un élément donné, dr , peut être exprimé comme $n(r)dr$, où $n(r)$ représente la densité de charge pour un gaz d'électrons uniforme en ce point. Il devient alors possible d'exprimer l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle $E^{TF}[n(r)]$ [15-16].

$$E^{TF}[n(r)] = A_k \int n(r)^{5/3} dr + \int n(r) v_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (II.5)$$

La fonctionnelle d'énergie de Thomas-Fermi se compose de trois termes. Le premier terme correspond à l'énergie cinétique électronique associée à un système d'électrons sans interactions dans un gaz d'électrons homogène. Cette expression est obtenue en intégrant la densité d'énergie cinétique $t_0[n(r)]$ d'un gaz d'électrons homogène [17-18].

$$T^{TF}[n(r)] = \int t_0[n(r)] dr \quad (II.6)$$

Où $t_0[n(r)]$ est obtenu en sommant tous les états d'énergie $\varepsilon = \frac{k^2}{2}$ des électrons libres, jusqu'au vecteur d'onde de Fermi $k_F = (3\pi^2 n(r))^{1/3}$,

$$t_0[n(r)] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{k^2}{2} n_k dk = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^4 dk \quad (II.7)$$

Où n_k représente la densité d'états permis dans l'espace réciproque, et où le coefficient $A_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$. La dépendance en loi de puissance de la densité peut également être établie sur des bases dimensionnelles [19].

Le second terme correspond à l'énergie électrostatique classique d'attraction entre les noyaux et les électrons, où $v_{ext}(r)$ désigne le potentiel coulombien statique engendré par les noyaux,

$$v_{ext}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \frac{Z_j e}{|r-R_j|} \quad (II.8)$$

Le troisième terme de l'équation (II.5) représente les interactions électron-électron du système, et dans ce cas est approché par la répulsion coulombienne classique entre électrons, connue sous le nom d'énergie de Hartree.

Pour obtenir la densité et l'énergie de l'état fondamental d'un système, l'équation de Thomas-Fermi (II.5) doit être minimisée sous la contrainte de conservation du nombre d'électrons. Ce type de problème de minimisation sous contrainte, qui apparaît fréquemment dans les méthodes à N corps, peut être résolu en utilisant la technique des multiplicateurs de Lagrange. De manière générale, la minimisation d'une fonctionnelle $F[f]$ sous la contrainte $C[f]$ conduit à la condition stationnaire suivante :

$$\delta(F[f] - \mu C[f]) = 0 \quad (\text{II.9})$$

μ est une constante appelée paramètre de Lagrange. L'intégration de ce paramètre dans l'équation (II.6) conduit aux équations de Thomas-Fermi qui peuvent être résolues directement pour obtenir la densité de l'état fondamental.

$$\frac{5}{3} A_k n(r)^{\frac{2}{3}} + v_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' - \mu = 0 \quad (\text{II.10})$$

Cette approche est extrêmement simple et donne des résultats qualitativement corrects pour les atomes. Cependant, elle ne permet pas d'obtenir une énergie de liaison pour les molécules, et sa démonstration manque de rigueur [20-22]. Pour résoudre ces limitations, il est nécessaire de se tourner vers les travaux de Hohenberg, Kohn et Sham.

II.3.3 Théorie de Hartree-Fock

Hartree fut l'un des premiers scientifiques à tenter de résoudre ce problème en le simplifiant par une hypothèse fondamentale [12] : la fonction d'onde à N électrons ψ peut s'exprimer comme le produit de N orbitales à une particule $\psi_i(r_i s_i)$, qui prendraient la forme d'ondes planes simples dans un système homogène :

$$\psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \dots \psi_N(r_N s_N) \quad (\text{II.11})$$

Où $\psi_i(r_i s_i)$ se compose d'une fonction spatiale $\phi_i(r_i)$ et d'une fonction de spin électronique $\sigma(s_i)$ de tel sorte que :

$$\psi_i(r_i s_i) = \phi_i(r_i) \sigma(s_i) \quad (\text{II.12})$$

et où $\sigma = \alpha, \beta$ représentent respectivement les électrons de spin up et de spin down. Cependant, l'approximation de Hartree ne prend pas en compte les interactions d'échange car (II.12) ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli [23] :

$$\psi(r_1 s_1, \dots, r_i s_i, \dots, r_j s_j, \dots, r_N s_N) = -\psi(r_1 s_1, \dots, r_j s_j, \dots, r_i s_i, \dots, r_N s_N) \quad (\text{II.13})$$

Malheureusement, l'approximation de Hartree ne fournit pas de résultats particulièrement satisfaisants, car elle prédit par exemple que dans un système uniforme neutre, aucune énergie de liaison ne maintient les électrons dans le solide.

Une amélioration par rapport au cadre de Hartree est l'approche de Hartree-Fock (HF) [10-12], dans laquelle la fonction d'onde à N électrons est construite à partir de fonctions d'onde monoélectroniques devant être antisymétriques.

La fonction d'onde de Hartree-Fock ψ_{HF} équivaut à une combinaison linéaire des termes de (II.12), incluant toutes les permutations des coordonnées électroniques avec les poids correspondants ± 1 , c'est-à-dire :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \dots \psi_N(r_N s_N) - \psi_1(r_2 s_2) \psi_2(r_1 s_1) \dots \psi_N(r_N s_N) \dots] \quad (\text{II.14})$$

Plutôt que d'utiliser une simple fonction d'onde produit, un déterminant de Slater [11] est employé,

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1 s_1) & \dots & \dots & \psi_1(r_N s_N) \\ \vdots & & & \vdots \\ \psi_N(r_1 s_1) & \dots & \dots & \psi_N(r_N s_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

où les orbitales sont soumises à une contrainte d'orthonormalité,

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{II.16})$$

Le déterminant de Slater peut également s'écrire sous forme abrégée comme suit :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \dots \dots \psi_N(r_N s_N)] \quad (\text{II.18})$$

Grâce à cette nouvelle hypothèse, l'équation hamiltonienne (II.4) pour le système peut être déduite par le principe variationnel :

$$\begin{aligned} \psi_{HF} = & \sum_i^N \int \psi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(r) \right) \psi_i(r) dr + \\ & \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint \frac{|\psi_i(r)|^2 |\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} dr dr' - \\ & \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint \frac{\psi_i^*(r) \psi_i(r') \psi_j^*(r) \psi_j(r')}{|r-r'|} \delta_{s_i s_j} dr dr' \end{aligned} \quad (II.18)$$

Ce terme final présente un intérêt théorique majeur car il émerge directement de l'antisymétrie fondamentale de la fonction d'onde de Hartree-Fock. Son annihilation systématique lorsque $s_i \neq s_j$ constitue une manifestation directe du principe d'exclusion de Pauli.

L'approximation de Hartree-Fock repose sur une représentation monoélectronique conventionnelle de la structure électronique, où la distribution des N électrons se réduit à une simple superposition de densités monoélectroniques $|\psi|^2$. Cependant, cette approximation (qui suppose que les électrons se comportent indépendamment les uns des autres) ne fonctionne pas pour tous les matériaux. Dans certains cas, il faut utiliser des théories plus élaborées pour décrire correctement les électrons.

En se limitant à une description par déterminant unique, la théorie de Hartree-Fock ignore les corrélations électroniques essentielles. Les électrons y évoluent dans un potentiel effectif non local moyen, approximation qui peut s'avérer insuffisante pour décrire fidèlement la structure électronique réelle. Bien que fournissant des résultats qualitativement satisfaisants pour de nombreux matériaux, cette approche montre des carences notables lorsqu'il s'agit de prédictions quantitatives précises.

II.3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Ces dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) est devenue la méthode la plus utilisée en chimie quantique, représentant environ 90 % des calculs actuels. Cette préférence s'explique par le coût de calcul extrêmement élevé requis pour atteindre une précision chimique avec les méthodes à déterminants multiples. Cette différence de rapidité est accentuée par le fait que les calculs à déterminants multiples nécessitent des ensembles de base très larges, avec des fonctions de base à haut moment, alors que la *DFT* peut produire des résultats précis avec des ensembles de base relativement petits.

La *DFT* est principalement une théorie de la structure électronique de l'état fondamental, formulée en termes de distribution de densité électronique $n(r)$. Elle est devenue de plus en plus utile pour comprendre et calculer la densité de l'état fondamental $n(r)$ et l'énergie E de molécules, de clusters, de solides, ou de tout système composé de noyaux et d'électrons, avec ou sans perturbations statiques appliquées. Elle constitue une

approche alternative et complémentaire aux méthodes traditionnelles de chimie quantique, qui reposent sur la fonction d'onde à plusieurs électrons $\psi(r_1, \dots, r_N)$.

Une première version de la *DFT* a été proposée par Thomas et Fermi. Cette théorie considérait l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique, mais, à l'instar des méthodes de Hartree et Hartree-Fock, elle ne prenait en compte les interactions électron-électron que via un potentiel de champ moyen : elle négligeait ainsi à la fois l'échange et la corrélation. Une proposition ultérieure de Dirac [26], visant à formuler l'énergie d'échange en fonction de la densité électronique, n'a pas permis d'améliorer significativement la méthode. Les approches de Thomas-Fermi et de Hartree-Fock-Slater peuvent être considérées comme les ancêtres de la *DFT* moderne. Cependant, contrairement à ces théories qui sont intrinsèquement approximatives, la *DFT* moderne est, en principe, exacte.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) est probablement la méthode la plus utilisée pour des prédictions quantitatives en physique de la matière condensée. Initialement développée par Hohenberg et Kohn, cette théorie présente l'avantage de ne pas nécessiter de paramètres ajustables issus d'expériences : en principe, seules des constantes fondamentales (comme la vitesse de la lumière dans le vide, la constante de Planck, la charge de l'électron, etc.) sont utilisées. La *DFT* permet de calculer les propriétés de l'état fondamental des matériaux : énergie totale, paramètres de maille à l'état fondamental, structure électronique, etc. Des discussions approfondies et exhaustives sur la *DFT* sont disponibles dans de nombreux articles de synthèse [24-25] et ouvrages de référence [26-27].

II.3.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) moderne est née en 1964 avec l'article de Hohenberg et Kohn [13]. Les deux résultats clés de ce travail sont : (i) l'établissement d'une correspondance biunivoque entre le potentiel externe et la densité électronique ; (ii) la démonstration que la densité de l'état fondamental peut être déterminée via un principe variationnel.

Théorème 1 :

Le théorème de Hohenberg-Kohn [13] stipule que, pour N électrons en interaction évoluant dans un potentiel externe $v_{ext}(r)$, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(r)$. Ainsi, la densité électronique de l'état fondamental suffit à construire l'opérateur hamiltonien complet et, en principe, à calculer toute propriété de l'état fondamental du système, sans recourir à la fonction d'onde à N

électrons. Autrement dit, toute propriété de l'état fondamental peut être exprimée en fonction de la densité électronique $n(r)$.

La fonctionnelle d'énergie $E[n(r)]$, évoquée dans le premier théorème de Hohenberg-Kohn, peut être exprimée en termes du potentiel externe $v_{ext}(r)$ de la manière suivante :

$$E[n(r)] = \int n(r)v_{ext}(r)dr + F[n(r)] \quad (\text{II.19})$$

où $F[n(r)]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique $n(r)$ uniquement, et la valeur minimale de la fonctionnelle E est E_0 , l'énergie électronique exacte de l'état fondamental. De même, un hamiltonien du système peut être écrit tel que la fonction d'onde électronique ψ qui minimise la valeur moyenne donne l'énergie de l'état fondamental (en supposant un état fondamental non dégénéré).

$$E[n(r)] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (\text{II.20})$$

Ainsi, l'opérateur hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.21})$$

où $\hat{F}$ est l'opérateur hamiltonien électronique, composé d'un opérateur d'énergie cinétique $\hat{T}$ et d'un opérateur d'interaction électron-électron $\hat{V}_{ee}$, soit :

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.22})$$

L'opérateur électronique $\hat{F}$ est identique pour tous les systèmes à N électrons. Par conséquent, l'hamiltonien $\hat{H}$, et donc les états fondamentaux, sont entièrement déterminés par le nombre d'électrons N et le potentiel externe $v_{ext}(r)$.

Démonstration par l'absurde : Supposons qu'un deuxième potentiel externe $v'_{ext}(r)$ produise la même densité électronique $n_0(r)$. Les hamiltoniens correspondants et les énergies de l'état fondamental pour les fonctions d'onde ψ et ψ' sont alors $\hat{H}$ et $\hat{H}'$, avec E et E' , respectivement. C'est à ce stade que les théorèmes de Hohenberg-Kohn, et donc la *DFT* (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité), s'appliquent rigoureusement uniquement à l'état fondamental. Comme ψ' n'est pas l'état fondamental de $\hat{H}$, on peut affirmer que [28] :

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \widehat{H'} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \widehat{H'} | \psi' \rangle = E' + \int n_0(r) [v_{ext}(r) - v'_{ext}(r)] dr \quad (II.23)$$

Ainsi, nous avons :

$$E < E' + \int n_0(r) [v_{ext}(r) - v'_{ext}(r)] dr \quad (II.24)$$

Si les indices non primés et primés sont inversés, nous obtenons également :

$$E' < E + \int n_0(r) [v'_{ext}(r) - v_{ext}(r)] dr \quad (II.25)$$

L'addition des équations (II.24) et (II.25) conduit au résultat :

$$E + E' < E' + E$$

Ce qui est une contradiction. Par conséquent, la densité de l'état fondamental $n_0(r)$ détermine de manière unique le potentiel externe $v_{ext}(r)$.

Théorème 2 :

L'énergie totale d'un système, qui est une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental via le premier théorème, est minimisée pour l'énergie exacte de l'état fondamental.

La démonstration du second théorème est également directe : comme précédemment montré, $n(r)$ détermine $v_{ext}(r)$, et N et $v_{ext}(r)$ déterminent $\hat{H}$, donc ψ . Cela signifie finalement que ψ est une fonctionnelle de $n(r)$, et par conséquent, la valeur moyenne de $\hat{F}$ est aussi une fonctionnelle de $n(r)$, c'est-à-dire :

$$F[n(r)] = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle \quad (II.26)$$

Une densité correspondant à l'état fondamental d'un potentiel externe est dite v -représentable. À partir de cela, une fonctionnelle d'énergie v -représentable $E_v[n(r)]$ peut être définie, où le potentiel externe $v(r)$ n'est pas lié à une autre densité $n'(r)$, soit :

$$E_v[n(r)] = \int n'(r) v_{ext}(r) dr + F[n'(r)] \quad (II.27)$$

Ainsi, d'après le principe variationnel, il découle que :

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{F} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle > \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (II.28)$$

où ψ est la fonction d'onde associée à la densité exacte de l'état fondamental $n(r)$. Cela conduit à :

$$\int n'(r)v_{ext}(r)dr + F[n'(r)] > \int n(r)v_{ext}(r)dr + F[n(r)] \quad (\text{II.29})$$

Par conséquent, le principe variationnel du second théorème de Hohenberg-Kohn est obtenu :

$$E_v[n'(r)] > E_v[n(r)] \quad (\text{II.30})$$

Ainsi, la fonctionnelle d'énergie totale ne donne l'énergie exacte de l'état fondamental que pour la densité électronique exacte de l'état fondamental. Si la fonctionnelle universelle $F[n(r)]$ est connue, l'énergie totale peut être minimisée par rapport à $n(r)$, permettant de retrouver la densité électronique exacte de l'état fondamental et l'énergie totale correspondante. Bien que puissants et élégants, les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne fournissent pas de méthode pour construire les fonctionnelles ou calculer la densité de l'état fondamental.

II.3.4.2 Formulation de Kohn-Sham

Presque exactement un an après la publication des théorèmes de Hohenberg-Kohn, Kohn et Sham ont proposé [14] une approche qui rend la DFT applicable. L'ansatz de Kohn-Sham postule que la densité exacte de l'état fondamental peut être exprimée comme la densité d'un système fictif de particules sans interaction. Cela conduit à un ensemble d'équations de particules indépendantes, résolubles numériquement. Grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn, ces équations possèdent leur propre fonctionnelle d'énergie de l'état fondamental. Le problème variationnel pour la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn s'écrit alors en introduisant un multiplicateur de Lagrange μ pour fixer le nombre d'électrons N :

$$\delta(F[n(r)] + \int n(r)v_{ext}(r)dr - \mu(\int n(r)dr - N)) = 0 \quad (\text{II.31})$$

$$\text{ce qui implique : } \mu = \frac{\delta F[n(r)]}{\delta n(r)} + v_{ext}(r)$$

Kohn et Sham ont décomposé $F[n(r)]$ en trois parties distinctes : les deux premières sont connues avec exactitude et représentent la majeure partie de l'énergie, tandis que la troisième est une petite quantité inconnue,

$$F[n] = T_s[n] + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n] \quad (\text{II.32})$$

Sous forme condensée, l'équation (II.25) s'exprime comme :

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (\text{II.33})$$

Où $T_s[n(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non interagissant de densité $n(r)$, $E_H[n(r)]$ est l'énergie électrostatique classique (Hartree) des électrons, $E_{xc}[n(r)]$ est une définition implicite de l'énergie d'échange-corrélation, incluant l'énergie d'interaction électrostatique non classique et la différence entre les énergies cinétiques du système interagissant et non interagissant.

Cette séparation permet de traiter simplement les deux premiers termes, tandis que le dernier terme (contenant les effets complexes) ne représente qu'une petite fraction de l'énergie totale.

Par conséquent, l'équation (II.26) peut être réécrite :

$$\mu = \frac{\delta T_s[n(r)]}{\delta n(r)} + v_{KS}(r) \quad (\text{II.34})$$

où :

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{XC}(r) \quad (\text{II.35})$$

et :

$$v_H(r) = \frac{\delta E_H[n(r)]}{\delta n(r)} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.36})$$

Le potentiel d'échange-corrélation $v_{XC}(r)$ est défini par :

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.37})$$

Il est crucial de noter qu'un gaz d'électrons non interagissant évoluant dans un potentiel externe $v_{KS}(r)$ conduirait à la même équation (II.26). Pour déterminer l'énergie de l'état fondamental $E_0(r)$ et la densité de l'état fondamental $n_0(r)$, il faut résoudre l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(r)\right)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{II.38})$$

où les ε_i sont des multiplicateurs de Lagrange associés à l'orthonormalité des N états à particules uniques $\psi_i(r)$.

Cette équation doit être résolue de manière auto-cohérente avec :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.39})$$

ainsi qu'avec les équations (II.34) et (II.37). Une résolution auto-cohérente est nécessaire en raison de la dépendance de $v_{KS}(r)$ vis-à-vis de $n(r)$.

L'énergie cinétique non interagissante $T_s[n(r)]$ est alors donnée par :

$$T_s[n(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (\text{II.40})$$

Une définition implicite de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[n(r)]$ peut être obtenue via (II.34) :

$$E_{XC}[n(r)] = T[n(r)] - T_s[n(r)] + E_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)] \quad (\text{II.41})$$

où $T[n(r)]$ et $E_{ee}[n(r)]$ sont respectivement l'énergie cinétique exacte et l'énergie d'interaction électron-électron exacte.

Étant donné que $v_{KS}(r)$ dépend de la densité via le potentiel d'échange-corrélation, les relations (II.37), (II.40) et (II.41), appelées équations de Kohn-Sham, doivent être résolues de manière auto-cohérente, comme dans le schéma Hartree-Fock [1].

La méthode du champ auto-cohérent utilisée pour résoudre ce système consiste à introduire une certaine densité de départ n_0 pour construire un hamiltonien $\hat{H}_{KS1}$. Une première résolution de l'équation aux valeurs propres est effectuée avec une fonction d'onde $\psi_1(\vec{r})$ et donc densité n_1 . Généralement n_1 est différent de n_0 . On refait alors la même procédure avec n_1 au lieu de n_0 pour construire $\hat{H}_{KS2}$, ce qui donnera un n_2 , etc. L'organigramme suivant illustre cette procédure. A la fin de chaque cycle, on réalise le test de convergence si $n_n = n_{n-1}$, au quel cas la procédure est arrêtée.

Durant cette démarche, on remarque que l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[n(r)]$ est inconnue et donc en réalité on ne peut pas calculer $\hat{H}_{KS}$.

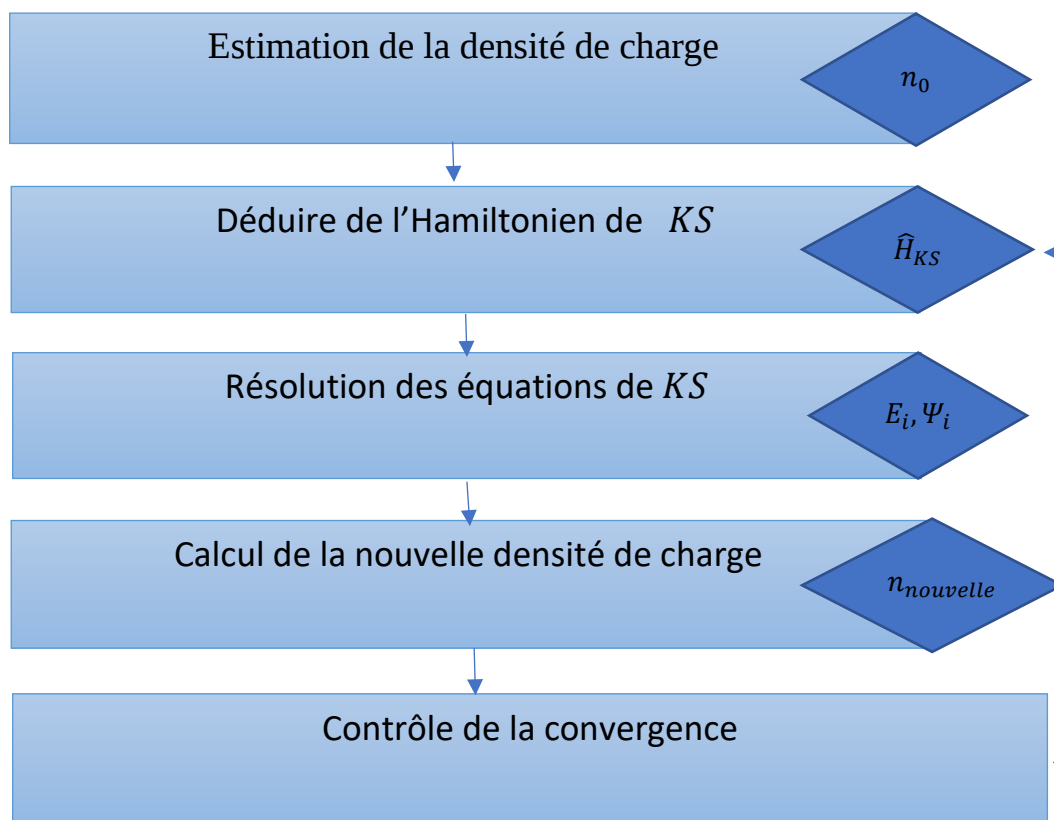


Figure II.1 : schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Ces équations fournissent, en théorie, une méthode exacte pour déterminer l'énergie de l'état fondamental d'un système interagissant, à condition de connaître la forme de $E_{XC}[n(r)]$. Malheureusement, la forme exacte de $E_{XC}[n(r)]$ reste inconnue dans le cas général, et sa valeur exacte n'a été calculée que pour quelques systèmes très simples. Dans les calculs de structure électronique, $E_{XC}[n(r)]$ est le plus souvent approximée via l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.3.4.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation

« En principe, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est exacte ! Mais, en pratique, des approximations doivent être utilisées. »

W. Kohn

Pour appliquer les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de connaître la forme de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[n(r)]$. Cependant, sa forme exacte reste inconnue et pourrait ne jamais être déterminée. Ainsi, depuis l'émergence de la DFT, des approximations pour E_{XC} sont systématiquement employées. À ce jour, il existe une

liste presque infinie d'approximations, avec des niveaux de complexité variables. Récemment, une méthode utile pour classer les nombreuses fonctionnelles d'échange-corrélation E_{XC} a été proposée par Perdew [29]. Dans ce schéma, les fonctionnelles sont regroupées selon leur complexité sur des échelons d'une échelle allant de l'approximation de Hartree à la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte. Une brève discussion des premiers échelons de cette échelle permet d'introduire certains types courants de fonctionnelles d'échange-corrélation :

II.3.4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

La plus simple approximation suppose que la densité peut être traitée localement comme un gaz d'électrons uniforme : l'énergie d'échange-corrélation en chaque point du système est identique à celle d'un gaz d'électrons uniforme de même densité. Cette approximation, initialement introduite par Kohn et Sham [13], est valable pour des densités variantes lentement. La *LDA* ne dépend que de la densité locale, et l'énergie totale s'écrit généralement :

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \epsilon_{XC}[n(r)] dr \quad (\text{II.42})$$

Le potentiel d'échange-corrélation $v_{XC}^{LDA}[n(r)]$ prend alors la forme :

$$v_{XC}^{LDA}[n(r)] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[n(r)]}{\delta n(r)} = \epsilon_{XC}[n(r)] + n(r) \left. \frac{\partial \epsilon_{XC}[n]}{\partial n} \right|_{n=n(r)} \quad (\text{II.43})$$

où $\epsilon_{XC}[n(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de densité $n(r)$. L'énergie d'échange-corrélation peut être décomposée en contributions d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{XC}[n(r)] = \epsilon_X[n(r)] + \epsilon_C[n(r)]$$

$\epsilon_X[n(r)]$ est donnée par la fonctionnelle de Dirac :

$$\epsilon_X[n(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(r) \quad (\text{II.44})$$

Tandis que $\epsilon_C[n(r)]$ est déterminée à partir de formules d'interpolation [30,31] reliant les formes limites connues de $\epsilon_C[n(r)]$ dans les régimes de haute [32] et de faible densité [33]. Une formule de corrélation couramment utilisée est celle de Perdew et Zunger

[30], qui s'appuie sur des calculs Monte Carlo quantiques (*QMC*) précis du gaz d'électrons homogène.

La *LDA* est souvent étonnamment précise et donne de très bons résultats pour les systèmes à densité de charge variant lentement. Son utilisation est justifiée a posteriori par son succès surprenant dans la prédiction des propriétés physiques de systèmes réels. Cependant, les limites de *LDA* sont désormais bien établies : elle favorise les systèmes homogènes et surestime la stabilité des molécules et des solides.

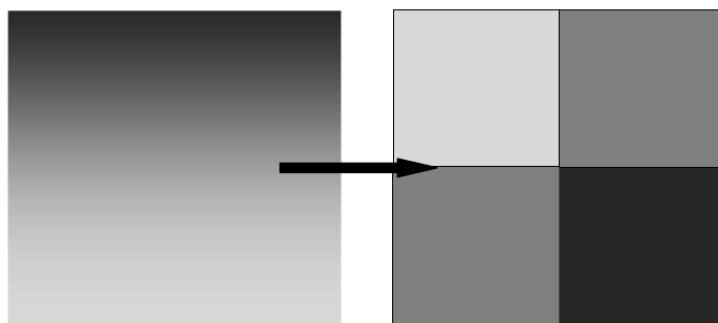


Figure II.2. Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite) d'après Lee [34]

II.3.4.3.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'Approximation de la Densité Locale (*LDA*), qui approche l'énergie de la densité réelle par celle d'une densité constante locale, échoue dans les situations où la densité subit des variations rapides, comme dans les molécules. Une amélioration peut être apportée en prenant en compte le gradient de la densité électronique, appelée Approximation du Gradient Généralisé (*GGA*). Celle-ci est actuellement la fonctionnelle d'échange-corrélation la plus utilisée en physique de la matière condensée. Symboliquement, cela s'écrit :

$$E_{XC} = E_{XC}[n(r), \nabla n(r)] \quad (\text{II.45})$$

Les étapes clés menant à la *GGA* ont été principalement établies par Perdew et ses collaborateurs [29], qui ont introduit une procédure de coupure (*cutoff*). Grâce à cette procédure, la *GGA* peut être commodément exprimée en termes d'une fonction analytique appelée facteur d'amélioration $F_{XC}[n(r), \nabla n(r)]$, qui modifie directement la densité d'énergie *LDA* :

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int n(r) \epsilon_{XC}^{hom}[n(r)] F_{XC}[n(r), \nabla n(r)] dr \quad (\text{II.46})$$

Malgré la simplicité de la procédure de coupure dans l'espace réel, la *GGA* a apporté des améliorations significatives par rapport à la *LDA* dans plusieurs cas. Le résultat le plus notable est la réduction importante de l'erreur de surestimation des forces de liaisons (overbinding) de la *LDA* pour les solides et les molécules.

Bien qu'il n'existe qu'une seule *LDA*, il existe plusieurs paramétrisations de la *GGA*. Certaines sont semi-empiriques (utilisant des données expérimentales), d'autres sont entièrement dérivées des principes premiers. Une fonctionnelle couramment utilisée est la fonctionnelle *PBE*, développée par *Perdew, Burke et Ernzerhof* [35].

Les *GGA* sont des fonctionnelles « semi-locales », incluant des corrections à la *LDA* tout en respectant les règles de somme (sum rules) connues. Pour de nombreuses propriétés, comme les géométries ou les énergies de l'état fondamental des molécules, les *GGA* fournissent des résultats plus précis que les *LDA*. Cependant, pour les propriétés des métaux et de leurs surfaces, les résultats de la *GGA* ne sont pas systématiquement supérieurs à ceux de la *LDA*.

La *GGA-PBE* utilise un facteur d'amélioration d'échange simplifié de la forme :

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (\text{II.47})$$

où $\mu = 0.21951$ et $\kappa = 0.804$. Le *PBE* a été conçu pour offrir une forme fonctionnelle plus simple en ne conservant que les conditions énergétiquement les plus importantes.

La *PBEsol* [36] est une variante de *PBE* spécialement conçue pour les matériaux cristallins avec une précision accrue pour les paramètres de maille et modules de compressibilité. Elle modifie deux paramètres clés :

Échange : Réintègre la limite du gradient à l'ordre 2 avec $\mu = 10/81 \approx 0.123$ (vs 0.21951 pour *PBE*).

Corrélation : Ajustée pour reproduire les énergies de surface du jellium et les propriétés volumiques des solides.

II.3.4.3 Les méta-GGA (MGGA) :

Ces fonctionnelles de troisième génération exploitent la dérivée seconde de la densité, $\nabla^2 n(r)$, et/ou les densités d'énergie cinétique comme degrés de liberté

supplémentaires. Dans les études de propriétés moléculaires en phase gazeuse, les méta-GGA [37] ont montré une amélioration significative par rapport aux *LDA* et *GGA*. Cependant, en dehors de quelques études de référence sur les matériaux massifs, ces fonctionnelles n'ont pas encore été largement exploitées dans l'état solide.

Les fonctionnelles méta-GGA SCAN (Strongly Constrained and Appropriately Normed) et RSCAN (Regularized SCAN) [38] améliorent la DFT en incorporant le gradient de densité ($\nabla\rho$) et l'énergie cinétique (τ). SCAN suit 17 contraintes physiques pour une haute précision dans les systèmes corrélés et les liaisons faibles, mais présente des instabilités numériques dans les limites $\alpha \rightarrow 0$ ou $\alpha \rightarrow \infty$. RSCAN régularise ces singularités via des fonctions lissantes, conservant la précision de SCAN tout en garantissant une stabilité numérique robuste. Ces fonctionnelles sont essentielles pour les calculs de matériaux et de chimie quantique d'haute-fidélité.

II.3.4.3.4 Les fonctionnelles hybrides :

Ces fonctionnelles de quatrième génération ajoutent l'« échange exact » issu de la théorie de Hartree-Fock à un traitement conventionnel de l'échange et de la corrélation en *DFT*. La plus utilisée, notamment en chimie quantique, est *B3LYP* [39, 41].

II.4 Ondes planes et pseudopotentiels

L'une des méthodes d'implémentation de la formulation de Kohn-Sham en *DFT* est la méthode des pseudopotentiels d'ondes planes. Comme pour les méthodes basées sur la fonction d'onde, l'application pratique de la *DFT* nécessite de considérer des aspects tels que les ensembles de base (basis sets). Pour les calculs de solides ou de matière condensée, l'ensemble de base d'ondes planes est un choix très courant. Dans de nombreux cas, cette approche est combinée à la méthode des pseudopotentiels pour traiter les interactions fortes entre les électrons de cœur et les noyaux.

II.4.1 Théorème de Bloch

Jusqu'à présent, les approches quantiques pour résoudre les problèmes à N corps ont été discutées. Cependant, la nature corrélée des électrons dans un solide n'est pas le seul obstacle à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de matière condensée : il faut également tenir compte du nombre effectivement infini d'électrons dans un solide. Le théorème de Bloch [42] permet de contourner ce problème.

Le théorème de Bloch montre que la fonction d'onde d'un électron $\psi_{j,k}$ dans un potentiel périodique peut s'exprimer comme une combinaison d'une partie périodique du réseau $u_j(r)$ et d'une partie ondulatoire $e^{ik \cdot r}$, soit :

$$\psi_{j,k}(r) = u_j(r)e^{ik \cdot r} \quad (\text{II.48})$$

où l'indice j désigne l'indice de bande et k est un vecteur d'onde continu confiné à la première zone de Brillouin du réseau réciproque [42]. Cela nous conduit à choisir une base d'ondes planes pour décrire la fonction d'onde dans la cellule périodique. Étant donné que $u_j(r)$ est une fonction périodique, elle peut être développée en série de Fourier :

$$u_j(r) = \sum_G c_j G e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.49})$$

où G représente les vecteurs du réseau réciproque définis par $G \cdot R = 2\pi m$ (m étant un entier, R un vecteur du réseau réel), et c_j , G sont les coefficients du développement en ondes planes. Les fonctions d'onde électroniques peuvent ainsi s'écrire comme une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\psi_{j,k}(r) = \sum_G c_{j,k} \cdot G e^{i(G+k) \cdot r} \quad (\text{II.50})$$

Le théorème de Bloch permet de considérer un système infini tout en ne calculant qu'un nombre fini de fonctions d'onde électroniques. En pratique, il suffit de sélectionner un échantillon de points k , car la fonction d'onde varie lentement dans de petites régions de l'espace des k . Les fonctions d'onde associées à des points k proches sont presque identiques. Une région de l'espace des k peut donc être représentée par la fonction d'onde en un seul point k . Des méthodes efficaces d'échantillonnage des points k , comme celle proposée par Monkhorst et Pack [43], ont été développées. La symétrie du réseau permet de réduire le nombre de points k nécessaires. La zone de Brillouin peut être rendue irréductible en appliquant les symétries ponctuelles du réseau, éliminant ainsi les points k liés par symétrie.

Les ondes planes constituent une manière simple de représenter les fonctions d'onde électroniques. Elles offrent une base complète, indépendante du type de cristal et traitant toutes les régions de l'espace de manière équivalente.

II.4.2 Approche des pseudopotentiel

Il est établi que la plupart des propriétés physiques intéressantes des solides sont déterminées par les électrons de valence plutôt que par les électrons de cœur. Cependant, la description des électrons de cœur fortement liés dans une base d'ondes planes nécessite un nombre considérable de fonctions de base, ce qui entraîne une contradiction : les

électrons de cœur, moins pertinents, consomment une part importante des ressources de calcul. Pour pallier ce problème, l'approximation du pseudopotentiel [44-47] remplace le potentiel ionique fort par un pseudopotentiel plus faible.

En général, le formalisme des pseudopotentiels poursuit deux objectifs principaux. Premièrement, remplacer les électrons de cœur, dont le potentiel profond nécessite un grand nombre de fonctions de base d'ondes planes pour leur description, par un pseudopotentiel beaucoup plus faible. Deuxièmement, éliminer les oscillations rapides de la fonction d'onde des électrons de valence dans la région du cœur atomique. Ces oscillations entraînent des énergies cinétiques élevées, ce qui impose d'utiliser un nombre important d'ondes planes. Par ailleurs, un grand nombre d'ondes planes sont également nécessaires pour décrire les états de cœur fortement liés [48]. Ces problématiques sont illustrées sur la Figure II.1.

D'après cette figure, l'approximation du pseudopotentiel substitue le potentiel ionique fort $V_{ion}^{AE}(r)$ dans la région du cœur par un pseudopotentiel $V_{ion}^{PS}(r)$ plus faible. L'ensemble des fonctions d'onde pseudopotentielles $\psi^{PS}(r)$ et des fonctions d'onde « toutes électrons » $\psi^{AE}(r)$ sont identiques en dehors d'un rayon de coupure r_c choisi, et présentent donc les mêmes propriétés de diffusion. Cependant, $\psi^{PS}(r)$ ne possède pas la structure nodale responsable des oscillations à l'intérieur de r_c . Cela permet désormais de les décrire avec un nombre raisonnable d'ondes planes.

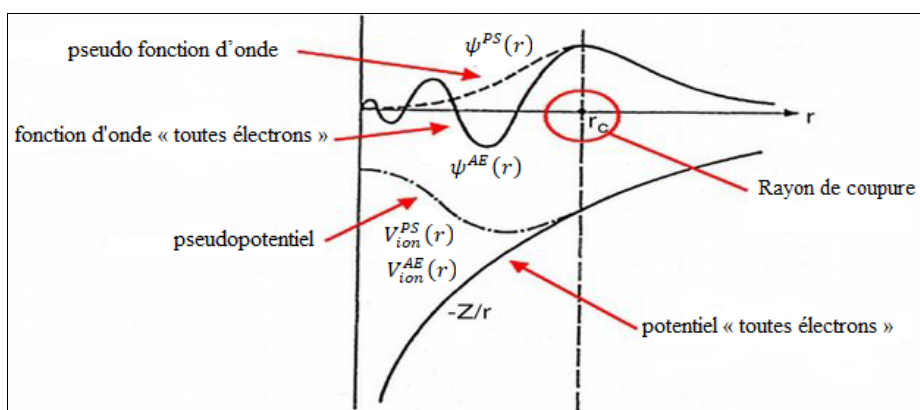


Figure II-3 La figure montre la fonction d'onde électronique complète et les potentiels. Les lignes discontinues représentent la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel. Il est important de noter que, au-delà d'un certain rayon de coupure, les deux coïncident.

Pour garantir qu'un calcul de pseudopotentiel reproduise les mêmes différences d'énergie qu'un calcul « tous électrons », il est nécessaire que les pseudo-fonctions d'onde coïncident avec les fonctions d'onde « tous électrons » en dehors de la région du cœur atomique. Cette condition est appelée *conservation de la norme*.

Plusieurs méthodes existent pour générer des pseudopotentiels. Les deux approches les plus répandues sont la méthode *norm-conserving* de Kleinman et Bylander [49] et la méthode *ultrasouple* de Vanderbilt [50]. La conservation de la norme impose que la charge contenue dans le rayon de cœur du système réel soit égale à celle de la pseudo-fonction d'onde dans ce même rayon. Avec les pseudopotentiels ultrasouples, cette contrainte est assouplie, permettant de choisir un pseudopotentiel variant plus lentement, ce qui réduit encore davantage le nombre d'ondes planes nécessaires. Les pseudopotentiels ultrasouples présentent également une meilleure *transférabilité* entre différents systèmes de matière condensée [50].

II.4.2.1 Pseudopotentiels ultrasouples (USP)

L'idée des pseudopotentiels ultrasouples (USP), proposée par Vanderbilt [50], repose sur l'assouplissement de la condition de conservation de la norme pour générer des potentiels bien plus réguliers (« mous »). Ainsi, les pseudo-fonctions d'onde peuvent être rendues aussi « molles » que possible dans la région du cœur atomique, ce qui permet de réduire drastiquement l'énergie de coupure. La densité de valence totale $n(r)$ est divisée en contributions dites « dures » et « molles » :

$$n(r) = \sum_n |\phi(n(r))|^2 + \sum_{ij} Q_{ij}(r) \langle \phi_n | \beta_j \rangle \langle \beta_i | \phi_n \rangle \quad (\text{II.51})$$

où β_i sont des fonctions projectrices dépendant des positions ioniques, et la fonction d'augmentation $Q_{ij}(r)$ est définie par :

$$Q_{ij}(r) = \psi_i^*(r) \psi_j(r) - \phi_i^*(r) \phi_j(r) \quad (\text{II.52})$$

Ici, $\psi_j(r)$ représentent les fonctions d'onde « tous électrons », tandis que $\phi_j(r)$ sont des fonctions d'onde ultrasouples construites sans respecter la condition de conservation de la norme.

En pratique, l'énergie de coupure E_{cut} utilisée avec les pseudopotentiels ultrasouples est environ deux fois moindre que celle des pseudopotentiels norm-conserving conventionnels. Le nombre d'ondes planes requis évoluant comme $E_{cut}^{3/2}$, cela réduit d'environ un tiers le nombre de fonctions de base nécessaires pour un calcul donné.

II.4.2.2 Pseudopotentiels norm-conserving

La principale exigence de l'approche pseudopotentiel est de reproduire la densité de charge de valence associée aux liaisons chimiques. Il a été démontré [51] que, pour que

les fonctions d'onde pseudo et « tous électrons » coïncident au-delà du rayon de cœur r_c , les intégrales des carrés de leurs amplitudes doivent être identiques. Cela équivaut à imposer une conservation de la norme pour les pseudo-fonctions d'onde, c'est-à-dire que chacune doit porter exactement un électron. Cette condition garantit une reproduction correcte des propriétés de diffusion du pseudopotentiel.

Les pseudopotentiels de Kleinman-Bylander sont norm-conserving : en dehors du cœur, les fonctions d'onde réelles et pseudo génèrent la même densité de charge. Cela s'exprime formellement par :

$$\int_0^{r_c} \psi_{AE}^*(r) \psi_{AE}(r) dr = \int_0^{r_c} \psi_{ps}^*(r) \psi_{ps}(r) dr \quad (\text{II.53})$$

où $\psi_{AE}(r)$ est la fonction d'onde « tous électrons » (i.e., l'orbitale de Kohn-Sham obtenue dans un calcul incluant tous les électrons), et $\psi_{ps}(r)$ est la pseudo-fonction d'onde [52].

L'assouplissement de la condition de conservation de la norme conduit aux pseudopotentiels ultrasouples de Vanderbilt [50]. À la place, un formalisme aux valeurs propres généralisées est adopté. Un opérateur de recouvrement non local S est défini par :

$$S = \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{II.54})$$

où β_i sont des fonctions projectrices dépendant des positions ioniques, et les éléments Q_{ij} sont donnés par :

$$Q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{II.55})$$

Ici, ψ désignent les fonctions d'onde « tous électrons », tandis que ϕ sont les pseudo-fonctions d'onde. La conservation de la norme est retrouvée lorsque $Q_{ij} = 0$. Le potentiel non local peut alors s'écrire :

$$V_{non-local} = \sum_{ij} (B_{ij} + \epsilon_i Q_{ij}) |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{II.56})$$

où B est une matrice dont les éléments sont

$$B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle \quad (\text{II.57})$$

et χ est une fonction d'onde locale. Les ϕ_i sont alors solutions du problème aux valeurs propres généralisé :

$$(H - \epsilon_i S)|\phi_j\rangle = 0 \quad (\text{II.58})$$

Ainsi,

$$\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle = \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (\text{II.59})$$

ce qui garantit que les amplitudes des fonctions d'onde pseudo et « tous électrons » coïncident au-delà du rayon de coupure. L'assouplissement de la condition de conservation de la norme permet d'obtenir des fonctions d'onde plus régulières, donc des énergies de coupure plus faibles. Cela réduit la taille de la base d'ondes planes, ce qui explique pourquoi les pseudopotentiels ultrasouples de Vanderbilt sont largement utilisés en physique de la matière condensée.

II.4.3 Génération des pseudopotentiels

Les pseudopotentiels sont généralement générés à partir de calculs « tous électrons » en résolvant de manière auto-cohérente l'équation de Schrödinger « tous électrons » :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right)\psi_l^{AE} = \epsilon_l \psi_l^{AE} \quad (\text{II.60})$$

où ψ_l^{AE} est la fonction d'onde « tous électrons » associée au nombre quantique de moment angulaire l . Les valeurs propres de valence résultantes sont ensuite réintroduites dans l'équation de Schrödinger, mais avec une fonction d'onde pseudo paramétrée. L'inversion des équations de Kohn-Sham avec cette pseudo-fonction d'onde permet d'obtenir le pseudopotentiel.

Le pseudopotentiel n'est pas unique, mais il doit satisfaire certains critères :

- La pseudo-fonction d'onde doit coïncider avec la fonction d'onde « tous électrons » au-delà d'un rayon r_{cut} .
- La charge de cœur produite par les deux ensembles de fonctions d'onde doit être identique. Cette condition de conservation de la norme peut être assouplie, comme discuté précédemment.
- La pseudo-fonction d'onde et ses dérivées première et seconde doivent être continues au rayon de coupure.
- Les valeurs propres de valence « tous électrons » et pseudo doivent être égales.

II.5 Physique computationnelle : Méthodes empiriques versus *ab initio*

Pour étudier théoriquement des systèmes complexes comme les cristaux moléculaires, il est nécessaire de modéliser les interactions avec la plus grande précision possible, tout en garantissant la faisabilité des calculs. Les approches les plus simples reposent sur l'utilisation de potentiels empiriques, ajustés pour reproduire des propriétés expérimentales comme la constante de réseau ou le module de compressibilité. Cependant, bien que pratiques, ces potentiels sont limités par la qualité de leur paramétrisation et leur transférabilité à d'autres environnements est souvent médiocre. De plus, un potentiel empirique optimisé pour une propriété spécifique (ex. paramètre de maille) peut se révéler inadéquat pour d'autres (ex. propriétés dynamiques du réseau), posant des problèmes de généralisation.

La construction d'un potentiel empirique suppose généralement une connaissance *a priori* de la structure électronique et des mécanismes de liaison du système étudié. Pour modéliser des interactions sans hypothèse préalable, des méthodes *ab initio* (ou *first principles*) sont nécessaires. Ces méthodes, basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger décrivant la dynamique électronique, exploitent principalement la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Bien que plus coûteuses en calcul, elles offrent une transférabilité totale, ne nécessitant que la spécification des constituants atomiques du système. Cette approche est donc intellectuellement attrayante et permet d'étudier des systèmes pour lesquels aucune donnée expérimentale n'existe.

La résolution de la structure électronique permet non seulement de mieux comprendre le comportement du système, mais aussi de calculer diverses propriétés (géométries d'équilibre, propriétés thermodynamiques, équations d'état) sans recourir à des données expérimentales. Les résultats de calculs *ab initio* de haute qualité peuvent également servir à paramétrer des potentiels classiques, contournant ainsi les limitations calculatoires des méthodes *ab initio*. Ces raisons justifient le choix d'une approche *ab initio* dans ce travail, plutôt qu'empirique.

II.5.1 Le code CASTEP

CASTEP [53-54] est un logiciel de calcul *ab initio* dédié aux simulations de structures électroniques. Basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), il permet de modéliser une large gamme de matériaux : solides cristallins, surfaces, molécules, liquides, matériaux amorphes, etc. Les seules limites sont les capacités de calcul des ordinateurs utilisés. Cette approche ambitieuse repose exclusivement sur la mécanique quantique, sans recourir à des données empiriques.

Les calculs et méthodes développés dans cette thèse ont été réalisés avec CASTEP (*C*Ambridge *S*erial *T*otal *E*nergy *P*ackage). Ce code utilise des pseudopotentiels ultrasouples (Vanderbilt), une base d'ondes planes, et le formalisme GGA pour l'énergie d'échange-corrélation. Il emploie un échantillonnage de points k spéciaux pour l'intégration dans la zone de Brillouin, des transformées de Fourier rapides (FFT) pour évaluer les éléments matriciels, et une symétrisation des fonctions d'onde pour les cristaux de symétrie supérieure à $P1$. Pour les systèmes métalliques, CASTEP introduit des occupations partielles pour les niveaux proches du niveau de Fermi (de Vita, 1992).

II.5.2 Fonctionnalités de CASTEP

CASTEP offre les fonctionnalités suivantes :

- Résoudre les équations de la DFT pour une structure donnée.
- Calculer les forces atomiques et le tenseur de contrainte.
- Optimiser la géométrie d'un système, y compris la relaxation de la maille.
- Déterminer la structure électronique (densité d'états, dispersion le long de directions de haute symétrie).
- Simuler les propriétés optiques liées aux transitions électroniques inter-bandes.
- Générer des cartes de différence de densité électronique.
- Visualiser des isosurfaces 3D ou des courbes de contour pour la densité, la densité de différence, le potentiel électrostatique, les orbitales, etc.

CASTEP traite aussi bien les métaux, semi-conducteurs qu'isolants, et permet d'étudier des systèmes chargés ou de réaliser des calculs spin-polarisés.

II.6 Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un outil efficace et peu biaisé pour calculer l'énergie de l'état fondamental de modèles réalistes de matériaux massifs et de leurs surfaces. La fiabilité des calculs dépend des approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Des progrès significatifs ont été réalisés ces dernières années, notamment avec l'introduction de fonctionnelles dépendantes des gradients de densité locale (GGA) ou des termes non locaux.

L'approximation de la densité locale (LDA) reste simple et étonnamment fiable pour prédire la structure, les modules élastiques ou la stabilité de phase de nombreux matériaux, mais elle est moins précise pour les énergies de liaison ou les détails de la surface d'énergie hors équilibre. La GGA est aujourd'hui la fonctionnelle de référence en physique de la matière condensée.

CASTEP est un code de premier plan pour le calcul *ab initio* des propriétés des matériaux. Basé sur la DFT, il simule une large gamme de propriétés (énergie, structure

atomique, réponse vibrationnelle, propriétés électroniques) et génère des résultats directement comparables à l'expérience, comme les spectres infrarouge, Raman, RMN ou les spectres de niveaux de cœur.

Références

- [1] H. Eschrig., The Fundamentals of Density Functional Theory, Edt am Gutenbergplatz, pp 8, 2003.
- [2] E. Engel, R. M. Dreizler, Density Functional Theory, Theoretical and Mathematical Physics, An Advanced Course, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011 pp 2.
- [3] D. Sholl, J. Steckel, density functional theory a practical introduction , john wiley & sons, inc., pp1-7, 2009.
- [4] E. Schrödinger. Ann. Physik, 79:361, 1926.
- [5] R. Shankar, Principles of Quantum Mechanics, 2nd edition, Kluwer Academic Plenum Publishers, New York, 1994.
- [6] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys. (Leipzig) 84 (20), 457, 1927
- [7] J. Behler, B. Delley, S. Lorenz, K. Reuter, and M. Sche_er, Phys. Rev. Lett. 94, 036104, 7, 2005.
- [8] J. Behler, K. Reuter, and M. Sche_er, Phys. Rev. B 77, 115421,7, 2008
- [9] A. C. Luntz, M. Persson, and G. O. Sitz, J. Chem. Phys. 124, 091101,2006
- [10] V. Fock. Z. Phys., 61:126, 1930.
- [11] J. C. Slater. Phys. Rev., 81:385, 1951.
- [12] D. R. Hartree. Proc. R. Soc. London, A113:621, 1928.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136:864B, 1964.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140:1133A, 1965.
- [15] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc., 23:542, 1927.
- [16] E. Fermi. Z. Phys., 48:73, 1928.
- [17] R. O. Jones and O. Gunnarsson. Rev. Mod. Phys., 61:689, 1989.
- [18] G. D. Mahan. Many-Particle Physics. Plenum Press, New York and London, 1990.
- [19] R. G. Parr and W. Yang. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, New York, 1989.
- [20] E. Teller. Rev. Mod. Phys., 34:627, 1962.
- [21] N. Balázs. Phys. Rev., 156:42, 1967.
- [22] E. H. Lieb and F. Y. Wu. Phys. Rev. Lett., 31:681, 1968.
- [23] W. Pauli, Z. Physik. 31, 765, 1925.
- [24] T. Ziegler, Chem. Rev. 91, 651, 22, 1991.
- [25] P. Geerlings, F. D. Proft, and W. Langenaeker, Chem. Rev. 103, 1793, 22, 2003

- [26] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 22, 1989).
- [27] M. R. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer, Berlin, 1990). 22
- [28] L. I. Schiff. *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, 1986.
- [29] J. P. Perdew and K. Schmidt, in *Density Functional Theory and Its Application to Materials*, edited by V. Van Doren (AIP Press, Melville, New York, 2001). 2, 26
- [30] J. Hubbard. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 243:336, 1957.
- [31] D. Pines and P. Nozières. Benjamin, Reading, Mass., 1966.
- [32] W. J. Carr and A. A. Maradudin. *Phys. Rev.*, 133:A371, 1964
- [33] E. Wigner. *Phys. Rev.*, 46:1002, 1934.
- [34] Lee J G, *Computational Materials Science*, (CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-4398-3616-3 2012).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [36] Perdew, Ruzsinszky et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [37] A. D. Becke and M .R. Roussel. *Phys. Rev. A*, 39:3761, 1989.
- [38] BARTÓK, Albert P. et YATES, Jonathan R. Regularized SCAN functional. *The Journal of chemical physics*, 2019, vol. 150, no 16.
- [39] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993). 27, 75
- [40] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988). 27, 75
- [41] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Saunders, Philadelphia, p. 113 (1976).
- [42] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, 1976
- [43] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [44] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 112, 685, 1958.
- [45] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287, 1959.
- [46] M. L. Cohen and V. Heine, *Solid State Physics* 24, 37, 1970.
- [47] W. E. Pickett. *Pseudopotential methods in condensed matter applications*, *Comp. Phys. Rep.* 9 (3), 115, 1989
- [48] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045, 1992.
- [49] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425 (1982).
- [50] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [51] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494, 1979.
- [52] L. Kleinman and D. M. Bylander *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425, 1982.

[53] Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C.: First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J. Phys. Cond. Matter.* 14, 2717–2744, 2002.

[54] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos J. D.: Iterative minimization techniques for abinitio total energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045–1097, 1992.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction

La première étape d'un calcul de premier principe pour un matériau donné consiste à déterminer deux paramètres techniques cruciaux qui influent directement sur la convergence, le temps de calcul et la précision des résultats. Ces paramètres sont : la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin, déterminée par le choix du nombre de points- k dans l'espace réciproque, et la taille de la base d'ondes planes, définie par l'énergie de coupure (cutoff energy).

On considère que la taille de la base d'ondes planes est suffisante - et donc que le calcul converge par rapport à cette base - lorsque l'énergie totale en fonction du cut-off atteint un plateau pour une valeur d'énergie suffisamment basse. Dans la pratique, comme la densité électronique varie très rapidement au voisinage des atomes en raison de la forte localisation des électrons de cœur, il est nécessaire d'utiliser des pseudopotentiels pour réduire la taille de la base d'ondes planes et ainsi assurer la convergence de l'énergie totale E_{tot} . Nous avons constaté que l'utilisation de pseudopotentiels ultrasoft permet de diminuer significativement l'énergie de cutoff requise, offrant ainsi un compromis optimal entre la précision des résultats et le coût computationnel, contrairement aux pseudopotentiels à norme conservée.

Le nombre de points- k est un paramètre qui dépend étroitement de la taille et de la symétrie de la structure étudiée. Pour choisir ce nombre, il faut trouver un équilibre entre le temps de calcul et un nombre de points k suffisant pour obtenir une valeur convergée de l'énergie totale. En pratique, les calculs sont effectués avec un nombre fini de points k , choisi le plus petit possible tout en assurant un échantillonnage représentatif de la zone de Brillouin. Le code CASTEP utilise la méthode d'échantillonnage de Monkhorst-Pack [1], qui permet d'obtenir une répartition uniforme des points k le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système permet par ailleurs de réduire le nombre de points k nécessaires dans la cellule primitive.

La formulation Plane-Wave Pseudo-Potential (PW-PP) de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sous conditions aux limites périodiques (PBCs) a été employée avec la version académique du code CASTEP. L'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof et révisée pour les solides (PBEsol) [2] a été utilisée pour traiter l'interaction d'échange-corrélation électronique pour les calculs des propriétés structurales, élastiques et dynamiques. Pour une meilleure description des propriétés électroniques et optiques nous avons utilisé la version régularisée (rSCAN) du la fonctionnel méta-GGA SCAN [3,4].

Les électrons de cœur ont été décrits par un ensemble de pseudopotentiels ultrasouples générés dynamiquement, tandis que les fonctions d'onde électroniques ont été définies à l'aide d'une base d'ondes planes avec une énergie de coupure cinétique de 450 eV. Pour maintenir un espacement constant en k de $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ dans l'échantillonnage des points k , la zone de Brillouin a été construite selon le schéma de Monkhorst-Pack, avec une grille de $6 \times 6 \times 6$ points k adaptée à la maille élémentaire de $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$. La structure a été soigneusement relaxée à pression nulle pour minimiser les forces atomiques résiduelles en utilisant la méthode de minimisation BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [5]. Les critères de convergence pour la variation de l'énergie totale, les forces de Hellmann-Feynman, la contrainte externe, le déplacement maximal et le champ auto-cohérent (SCF) ont été fixés respectivement à $1 \times 10^{-8} \text{ eV/atome}$, $1 \times 10^{-5} \text{ eV/\AA}$, $0,0001 \text{ GPa}$, $1 \times 10^{-6} \text{ \AA}$ et $1 \times 10^{-8} \text{ eV/atome}$. Pour le calcul des constantes élastiques, une approche systématique a été adoptée avec six pas pour chaque déformation, l'amplitude maximale de déformation étant limitée à 0.003.

III.2 Propriétés structurales et de stockage d'hydrogène

Les pérovskites doubles correspondent à des matériaux de formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ [6]. Leur architecture cristallographique présente un site A typiquement occupé par un cation volumineux, généralement un métal alcalin ou alcalino-terreux, tandis que les sites B et B' accueillent des cations de plus petite taille, souvent des métaux de transition variés [7]. Le site X est quant à lui habituellement peuplé par des anions oxyde ou halogène.

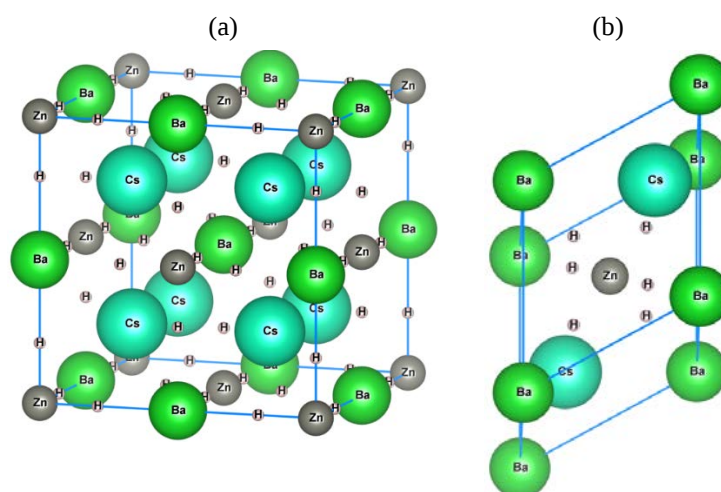


Figure III-1 : La maille cristalline conventionnelle et primitive de $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$

Dans le cas spécifique du cristal $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$, la structure adopte une symétrie cubique appartenant au groupe d'espace Fm-3m (225). La maille conventionnelle intègre 40 atomes répartis selon les positions cristallographiques suivantes : les atomes de Césium occupent la position de Wyckoff 8c aux coordonnées (0.25,0.25,0.25), les atomes de Baryum se situent en 4b (0.5,0.5,0.5), les atomes de Zinc en 4a (0,0,0), et les atomes d'hydrogène en 24e (x,0,0). La figure III-1 illustre la maille cristalline conventionnelle et primitive de $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$, générées à l'aide du logiciel VESTA.

L'optimisation des paramètres structuraux, étape cruciale en science des matériaux computationnelle, a été systématiquement réalisée. Celle-ci a été effectuée en utilisant la méthode de minimisation BFGS premièrement pour une optimisation complète des paramètres structuraux et deuxièmement à volume constant pour différents volumes. Le résultat de la seconde, étant différentes pressions et énergies pour différents volumes, peuvent être analysés par ajustement par rapport aux équations d'états de Birch-Murnaghan $E(V)$ et $P(V)$ [8].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] \quad \text{III-1}$$

Où E_0 , V_0 , B et B' correspondent à l'énergie totale d'équilibre, le volume d'équilibre, le module de compressibilité isotherme et sa dérivée par rapport à la pression, respectivement.

En effet, la courbe E-V présentée dans la Figure III-2 a été obtenue en reportant le volume de la cellule unitaire en fonction des énergies totales représentées par des points. L'ajustement de ces données a été effectué au moyen de l'équation d'état $E(V)$ de Birch-Murnaghan telle que définie par l'équation III-1, la ligne continue illustrant la qualité de l'ajustement obtenu avec cette modélisation.

Le point d'énergie minimale sur cette courbe correspond à l'état d'équilibre fondamental du système, représentant la configuration la plus stable par rapport à la déformation isotrope pour le composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$. Cet état d'équilibre caractérise la géométrie cristalline optimale où les paramètres structuraux atteignent leur configuration énergétique la plus favorable. L'application de l'équation de Birch-Murnaghan permet la détermination des paramètres mécaniques essentiels voir tableau III-1, à savoir le volume d'équilibre, le module de compressibilité isotherme et sa dérivée par rapport à la pression.

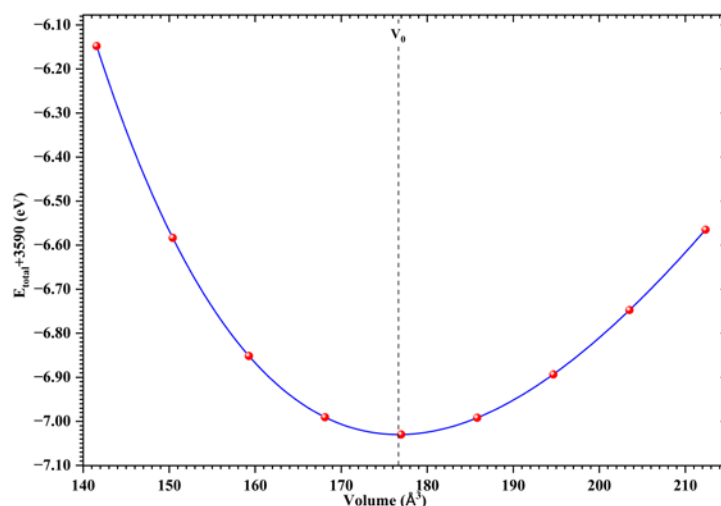


Figure III-2 : L'évolution de l'énergie en fonction du volume de la maille élémentaire

D'un autre côté, la courbe P-V présentée dans la Figure III-3 a été obtenue en traçant l'évolution de la pression en fonction du volume de la maille élémentaire, les points représentant les valeurs calculées. L'ajustement de ces données a été réalisé à l'aide de la formulation $P(V)$ de l'équation d'état de Birch-Murnaghan, telle que définie par l'équation III-2.

$$P(V) = \frac{3B}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad \text{III-2}$$

La courbe continue matérialise l'excellent accord entre le modèle théorique et les résultats numériques. L'analyse de cette dépendance pression-volume nous permet d'évaluer notamment le module de compressibilité isotherme et son évolution avec la pression appliquée tableau III-1.

Les positions relaxées des atomes non fixées par symétrie à savoir celles des atomes d'hydrogène sont 24e (0.209474,0,0). La longueur des liaisons moyenne pour Zn-H, Cs-H and Ba-H est 1.87 Å, 3.17 Å and 2.59 Å, respectivement.

Les valeurs du facteur de tolérance t et du facteur octaédrique μ calculées à partir des rayons ioniques de Cs (1.67 Å), Ba (1.35 Å), Zn (0.74 Å) et H (1.54 Å) [9,10] données dans le tableau III-1 suggère que notre composé adopte la structure orthorhombique (Pnma) avec rotations d'octaèdres, alors que le calcul DFT confirme une structure cubique idéale

où la position de H ($x \approx 0.209$) indique une légère asymétrie dans les octaèdres $[\text{BH}_6]$, mais insuffisante pour briser la symétrie cubique.

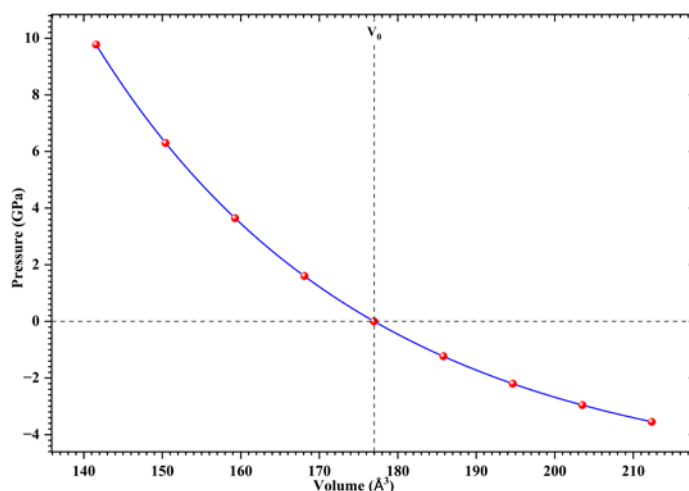


Figure III-3 : L'évolution de la pression en fonction du volume de la maille élémentaire

Vraisemblablement la covalence Zn–H réduit le rayon apparent de H^- (≈ 1.2), augmentant artificiellement t (≈ 0.92), stabilisant ainsi la structure cubique, et μ (≈ 0.87), proche de la limite supérieure (0.90), expliquant l'absence de distorsion majeure. D'autre part, les résultats obtenus par les trois méthodes sont presque identiques témoignant de la fiabilité de la méthode et des paramètres de calcul.

Tableau III-1 : Paramètre de maille a (Å), Volume d'équilibre V_0 (Å³), l'énergie totale d'équilibre E_0 (eV), Module de compressibilité isotherme B (GPa) et sa dérivée par rapport à la pression B' , Facteur de tolérance t et facteur octaédrique μ .

Composé	a (Å)	V_0 (Å³)	E_0 (eV)	B (GPa)	B'	t	μ
$\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$						0.88	0.68
	8.907 ^a	706.67 ^a	-14388.1 ^a	28.11 ^a	3.99 ^a		
	8.913 ^b	707.97 ^b		27.97 ^b	4.00 ^b		
	8.912 ^c	707.84 ^c				0.92 ^c	0.87 ^c

^aBirch-Murnaghan E(V)

^bBirch-Murnaghan P(V)

^cOptimisation complète BFGS

L'Hydruure double pérovskite à base de césium, $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$, peut être synthétisé par la réaction de trois molécules d'hydrogène (H_2) avec deux atomes de césium (Cs), ainsi

qu'un atome de zinc (Zn) et un atome de baryum (Ba). Cette synthèse peut être représentée par l'équation de formation suivante :



L'enthalpie de cette réaction qui correspond à l'énergie de formation du composé, évalue la stabilité chimique et influence la chaleur des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation. C'est pourquoi l'enthalpie de réaction est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta H_f(Cs_2BaZnH_6) = E_{tot}(Cs_2BaZnH_6) - 2E_{tot}(Cs) - E_{tot}(Ba) - E_{tot}(Zn) - 3E_{tot}(H_2) \quad \text{III-4}$$

Le composé présente une valeur d'énergie de formation négative comme donné dans le tableau III-2, attestant de leur stabilité chimique. Une énergie de formation négative indique que notre composé est potentiellement synthétisable.

L'un des principaux défis dans l'utilisation de l'hydrogène pour le stockage réside dans le développement de matériaux offrant des capacités gravimétriques adaptées. Trois propriétés essentielles pour évaluer leur potentiel sont la capacité de stockage gravimétrique et volumétrique, et la température de désorption de l'hydrogène. La capacité gravimétrique de stockage d'hydrogène ($C_g\%$) représente la masse d'hydrogène (H_2) stockée par rapport à la masse totale du système de stockage, exprimée en pourcentage massique (wt%). [11, 12]. Tandis que la capacité volumétrique de stockage d'hydrogène (ρ_v) représente la masse d'hydrogène stockée par rapport au volume du système de stockage, exprimée en (kg/m^3). Ces deux capacités ont été estimées par les formule III-5 et III-6 respectivement.

$$C_g \% = \frac{6m_H}{2m_{Cs} + m_{Ba} + m_{Zn} + 6m_H} \quad \text{III-5}$$

Où m_H , m_{Cs} , m_{Ba} et m_{Zn} sont les masses atomiques de l'Hydrogène, le Césium, le Baryum et le Zinc respectivement.

$$\rho_v = \frac{6m_H}{N_A \times V} \quad \text{III-6}$$

Où N_A et V sont le nombre d'Avogadro et le volume de la maille élémentaire respectivement.

D'après les principes fondamentaux de la thermodynamique, la température de décomposition de notre composé peut être calculée à partir de la variation d'énergie libre standard (ΔG) en utilisant l'équation suivante [13] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{III-7}$$

À l'état d'équilibre, la température de désorption T_d est donnée par l'expression suivante :

$$T_d = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \text{III-8}$$

Où ΔS est l'entropie standard de l'hydrogène, égale à $-130.7 \text{ J/mole} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{K}$ [14] et ΔH correspond à l'énergie de formation de l'expression III-4.

Tableau III-2 : Energie de formation (ΔH_f), Capacité gravimétrique en masse ($C_g\%$), Capacité volumétrique de stockage d'Hydrogène (ρ_v) et la température de désorption (T_d).

ΔH_f (eV/atome)	$C_g\%$ (wt%)	ρ_v (kg/m ³)	T_d (K)
-0.283	1.28	14.22	700

Les performances prédites de $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$ de stockage d'hydrogène soulignent un écart majeur avec les cibles du DOE (U.S. Department of Energy). Sa faible capacité gravimétrique (1.28 wt%) le disqualifie pour les véhicules légers, où un minimum de 5.5 wt% est requis pour garantir une autonomie compétitive. De plus, sa capacité volumétrique (14.22 kg/m³) est inadaptée aux réservoirs compacts, nécessitant au moins 40 kg/m³ pour des applications stationnaires. Le principal défi réside dans sa stabilité thermodynamique excessive, exigeant des températures de désorption proches de 427°C pour libérer l'hydrogène. Cette propriété le rend incompatible avec les systèmes PEM (membranes échangeuses de protons), qui opèrent typiquement entre 60–80°C. Bien que sa stabilité puisse être un atout pour un stockage à long terme, l'énergie requise pour extraire l'hydrogène annule tout avantage pratique.

III.3 Propriétés mécaniques et dynamiques

La stabilité élastique d'un matériau influence directement ses performances. Il est donc essentiel d'évaluer la réponse cristalline du matériau aux différentes contraintes via l'analyse de ses propriétés élastiques [15]. Ces propriétés caractérisent la capacité du matériau à se déformer sous contrainte puis à retrouver sa configuration initiale [16]. Les caractéristiques mécaniques des pérovskites doubles dépendent de multiples paramètres incluant leur composition chimique, leur arrangement cristallin et leurs procédés de

synthèse. Leur durabilité exceptionnelle se traduit par une résistance accrue à l'endommagement et à l'usure, avec des modules élastiques élevés permettant de supporter des charges importantes sans déformation permanente.

Les matériaux de structure cubique présentent trois constantes élastiques distinctes (C_{11} , C_{12} et C_{44}) intimement liées à leur comportement mécanique [17]. Le calcul de ces constantes s'effectue par la méthode contrainte-déformation [18]. L'ensemble des propriétés mécaniques du composé étudié est présenté dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Constantes d'élasticité C_{11} (GPa), C_{12} (GPa) et C_{44} (GPa); module de compressibilité B (GPa), module de young E (GPa), module de cisaillement G (GPa), facteur d'anisotropie A , rapport de Pugh B/G , coefficient de Poisson ν et la pression de Cauchy C_p

C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G	A	B/G	ν	C_p
49.20	16.84	17.68	27.63	42.46	17.07	1.09	1.62	0.24	-0.84

Les valeurs des constantes élastiques obtenues vérifient bien les critères de stabilité mécanique [19] confirmant la stabilité mécanique de notre composé.

La résistance aux pressions externes est quantifiée par le module de compressibilité B [20]. Ce module est lié aux constantes élastiques par $B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3}$. La comparaison avec les valeurs de B du tableau III-1 montre que les différentes approches méthodologiques employées conduisent à des résultats concordants, ce qui valide à la fois la robustesse de la méthodologie utilisée et la pertinence des paramètres numériques sélectionnés pour les calculs.

Le module de Young E , paramètre clé évaluant la résistance à la traction sous charge longitudinale [21], donné par $E = \frac{9GB}{3B+G}$ reflète également la rigidité du matériau - des valeurs élevées correspondant à une rigidité accrue. Le module de cisaillement quantifie quant à lui la résistance aux forces de torsion ou aux déformations parallèles à la surface [22], Exprimer par $G = \frac{G_V+G_R}{2}$ avec $G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5}$ et $G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})}$. Une valeur élevée de ce module, observées pour notre composé, traduisent une faible déformabilité sous contraintes de cisaillement.

Le facteur d'anisotropie élastique $A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}}$, dont la valeur unitaire caractérise les matériaux isotropes, révèle le degré d'anisotropie cristalline [23]. La valeur supérieure à l'unité obtenues pour le composé confirment son comportement anisotrope. La ductilité des matériaux est évaluée via le rapport de Pugh (B/G) : un seuil de 1,75 distinguant les matériaux ductiles (supérieur) des fragiles (inférieur) [24]. Le rapport calculé classe sans ambiguïté notre composé dans la catégorie des matériaux fragiles. Cette fragilité est

corroborée par le faible coefficient de Poisson (0,24), inférieur au seuil de ductilité de 0,26 [25], et par les pressions de Cauchy négatives [26].

La stabilité mécanique est cruciale pour maintenir l'intégrité structurale lors des cycles de désorption/absorption d'hydrogène. Les hydrures instables mécaniquement subissent une dégradation progressive entraînant une baisse d'efficacité. Les modules élastiques élevés de notre composé suggèrent une bonne conservation volumique durant ces cycles, favorable au stockage hydrogène.

Les calculs de dispersion des phonons par des méthodes de premiers principes, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent de prédire les spectres phononiques et facilitent la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés souhaitées pour des applications dans des domaines comme le stockage d'énergie et la thermoélectricité. L'étude des phonons est essentielle pour comprendre les propriétés vibrationnelles des matériaux, en particulier la dispersion des vibrations du réseau cristallin. Elle permet également d'évaluer la stabilité des matériaux, d'identifier les transitions de phase et de caractériser leur comportement thermique [27].

La figure III-4 illustre la dispersion des phonons pour le composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$ calculée le long du chemin k-points $\text{W-L-}\Gamma\text{-X-W-K}$ dans la zone de Brillouin (BZ). Comme on peut l'observer, aucune branche pour les fréquences négative n'a été détectée pour notre composé, ce qui confirme sa stabilité dynamique. Les matériaux dynamiquement stables sont plus susceptibles de présenter un comportement réversible d'absorption et de désorption de l'hydrogène, permettant un stockage cyclique sans dégradation significative ou perte de performance. Dans le domaine du stockage de H_2 , l'analyse des propriétés vibrationnelles est indispensable pour élucider les interactions complexes entre les atomes d'hydrogène et le matériau hôte.

Pour un matériau tridimensionnel contenant N atomes dans sa maille élémentaire, le nombre total de branches phononiques s'élève à $3N$, chaque atome contribuant par trois degrés de liberté correspondant aux directions spatiales x , y et z [27,28]. Dans un réseau cristallin 3D, le nombre de branches acoustiques est directement lié au nombre de degrés de liberté du système [27]. Pour notre hydrure, dont la maille unitaire comporte 10 atomes, on obtient 30 branches de fréquences phononiques. Parmi celles-ci, trois correspondent à des modes acoustiques de basse fréquence, tandis que les 27 autres représentent des modes optiques situés à des fréquences plus ou moins élevées.

La répartition entre modes acoustiques et optiques influence considérablement les propriétés physiques du matériau, notamment ses comportements thermique, électrique et optique. De manière caractéristique, les modes acoustiques de faible fréquence sont généralement associés aux vibrations des atomes les plus lourds (tels que Cs, Ba et Zn),

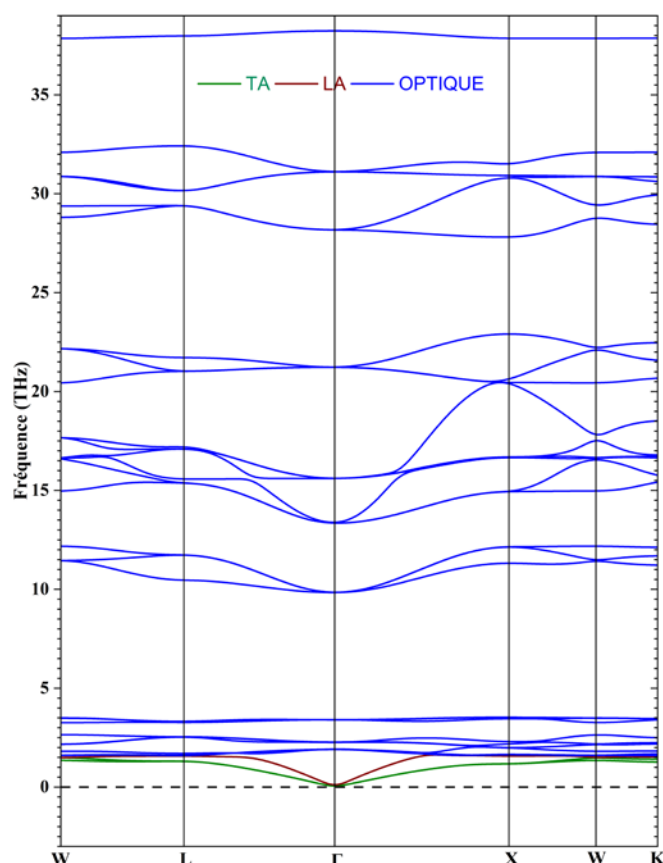


Figure III-4 : la dispersion des phonons pour le composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$

alors que les modes optiques de haute fréquence proviennent principalement des vibrations des atomes légers, en l'occurrence l'hydrogène [29].

Une analyse plus approfondie de la dynamique phononique a été réalisée par le calcul des densités d'états phononiques totales (T-DOPS) et partielles (P-DOPS). La figure III-5 présente ces distributions pour le composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$. Les résultats montrent clairement que les atomes de Cs, Ba et Zn contribuent majoritairement à la densité d'états phononiques dans la gamme de fréquences 0-4 THz. En revanche, au-delà de 9 THz, la contribution principale provient essentiellement des atomes d'hydrogène.

Le tableau III-4 présente les charges partielles effectives des éléments dans le composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$, basées sur l'analyse de Hirshfeld [30]. La diminution de ces charges s'explique par la combinaison d'interactions covalentes et ioniques présentes au sein de ces structures. D'un point de vue physique, les valeurs de population de liaison basées sur l'analyse de population de Mulliken [31] apportent des informations essentielles sur les caractéristiques de la liaison chimique. Des valeurs positives de population de liaison, telles qu'observées pour les liaisons H-Ba et H-Zn, traduisent une composante covalente forte.

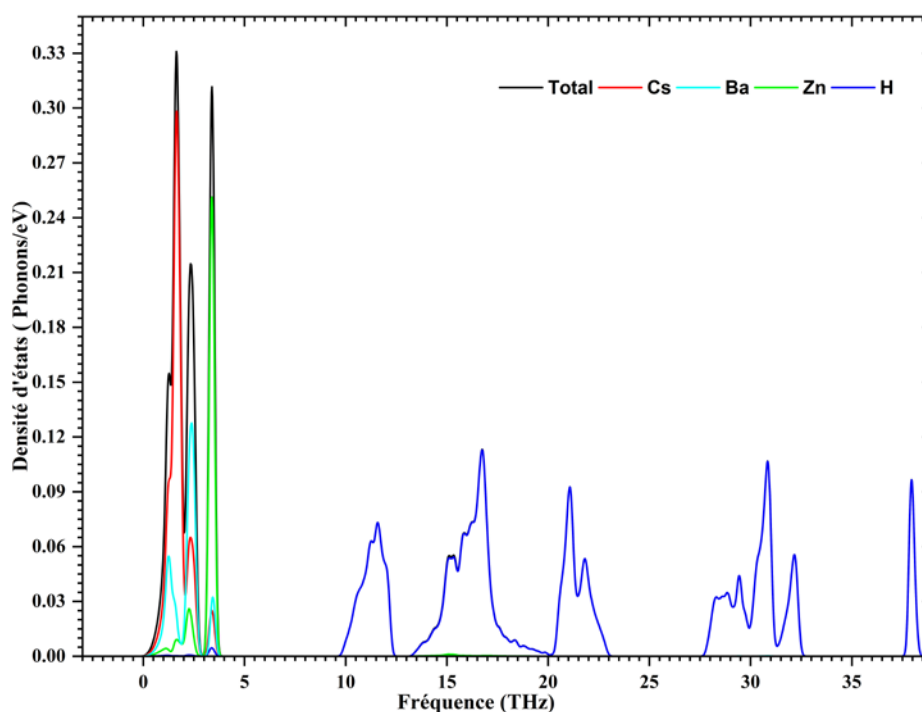


Figure III-5 : Densités d'états totale et partielles des phonons du composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$

Cela indique que, bien que les composés montrent principalement un caractère ionique, les interactions covalentes entre l'hydrogène, le Baryum et le Zinc jouent un rôle important dans leur stabilité.

Tableau III-4 : Analyse de charges et de populations

Elément	Charge	Liaison	Population	Longueur
Cs	0.35	-	-	-
Ba	0.18	H-Ba	0.34	2.59023
Zn	0.21	H-Zn	0.60	1.86522
H	-0.18	H-H	-0.04	2.63781

En revanche, les valeurs de population de liaison pour les interactions H-H et H-Cs sont négatives et négligeable respectivement, ce qui reflète des interactions ioniques plus faibles ou des interactions non liantes. Les longueurs de liaison viennent corroborer cette analyse. Des longueurs de liaison courtes, comme celles observées pour la liaison H-Zn (1.87 Å), sont corrélées avec des interactions covalentes plus fortes, tandis que des longueurs de

liaison plus grandes, telles que celle de la liaison H–Ba (2.59 Å), sont représentatives de liaisons plus faibles ou d’interactions typiques de systèmes ioniques. En résumé, l’ensemble des résultats issus de l’analyse de la distribution des charges, de la population des liaisons et des longueurs de liaison met en évidence la nature mixte des liaisons dans le composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$, les interactions covalentes ayant un rôle déterminant dans leurs propriétés structurales et électroniques.

III.4 Propriétés électroniques

La structure de bandes du composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$ figure III-5. Les bandes sont tracées le long du chemin (W–L– Γ –X–W–K) de haute symétrie dans la zone de Brillouin, ce qui permet de visualiser comment les niveaux d’énergie varient selon la direction dans le cristal. Elle révèle une organisation électronique typique d’un matériau semi-conducteur, avec une séparation claire entre les états électroniques occupés, la bande de valence et les états non occupés, la bande de conduction. Cette séparation correspond à un gap énergétique, c’est-à-dire une zone interdite où aucun état électronique n’est disponible pour le transport, estimer ici à environ 1.88 eV.

Ce gap est indirect, ce qui signifie que la transition électronique la plus favorable ne se produit pas entre des niveaux d’énergie situés au même point dans l’espace des vecteurs d’onde (c’est-à-dire qu’elle nécessite un changement de moment cristallin). En d’autres termes, pour qu’un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, il doit non seulement recevoir une énergie égale ou supérieure à 1.88 eV, mais aussi satisfaire une condition de conservation du moment linéaire dans le réseau cristallin. Ce type de comportement affecte directement la mobilité électronique et influence les propriétés optiques et électriques du matériau.

En examinant les bandes elles-mêmes, on observe une bande de valence riche en structures fines, reflétant une forte densité d’états liants, tandis que la bande de conduction montre une dispersion progressive, indiquant une participation active des états électroniques dans les processus de transport.

L’analyse détaillée des densités d’états électroniques totales et partielles de $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$, figure III-6, issue des calculs DFT, révèle une organisation stratifiée et complexe de la bande de valence, qui peut être divisée en plusieurs régions énergétiques distinctes, chacune reflétant des contributions atomiques et orbitales spécifiques. Ces contributions varient non seulement en amplitude mais aussi en nature selon la zone considérée, permettant d’identifier des zones dominées par des interactions ioniques ou influencées par des liaisons covalentes localisées. Dans la région la plus basse de la bande de valence, située autour de -8.0 eV à -6.5 eV, la densité d’états est globalement modérée, avec une contribution

principale des orbitaux s de l'hydrogène (H-s). À ces énergies très basses, on observe également des états liants associés aux cations

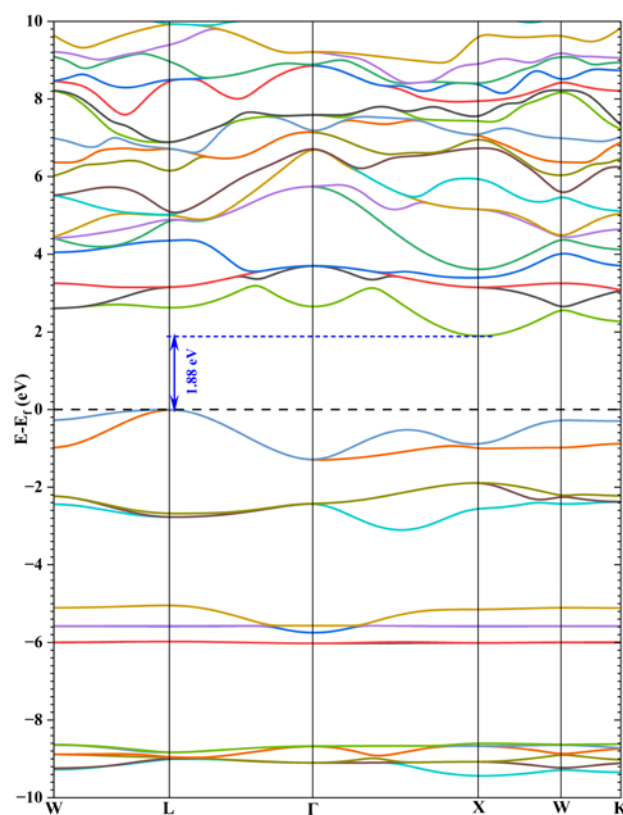


Figure III-5 : Structure de bande électronique du composé $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$

métalliques, notamment via leurs orbitaux p (Ba-p et Cs-p), bien que leurs amplitudes soient limitées sur l'échelle respective des PDOS. Les orbitaux d du zinc (Zn-d) montrent ici une densité relativement faible, indiquant un rôle mineur dans cette partie profonde de la bande de valence. Ces contributions traduisent une stabilisation énergétique forte, typique des liaisons chimiques fortes, souvent impliquant des transferts de charge ou des hybridations directionnelles.

La région suivante, entre -6.5 eV et -4.0 eV, se distingue par une densité d'états particulièrement élevée, marquant le cœur des interactions électroniques dans ce matériau. On y observe des pics extrêmement prononcés des orbitaux d du zinc (Zn-d), atteignant localement environ 50 états/eV, ce qui souligne leur implication essentielle dans la formation des liaisons chimiques. Ces états sont étroitement superposés avec ceux des orbitaux s de l'hydrogène, indiquant une hybridation H(s)–Zn(d) claire et intense, typique d'une covalence locale entre ces deux éléments. Cette interaction est fondamentale pour comprendre la stabilité structurale du réseau cristallin, car elle correspond à des liaisons directionnelles et fortement liantes. C'est donc dans cette région que l'on trouve la signature la plus nette d'un caractère partiellement covalent, malgré un contexte global largement influencé par l'ionique.

En remontant vers la partie supérieure de la bande de valence (-4.0 eV à -1.5 eV), on assiste à une transition progressive où les contributions des cations métalliques (Ba et Cs) deviennent plus

visibles. Leurs orbitaux p montrent une présence accrue, reflétant une stabilisation électrostatique croissante, probablement liée au transfert de charge vers l'hydrogène. Bien que les effets covalents restent présents, notamment via les interactions persistantes entre H(s) et Zn(d), cette région marque l'apparition d'un caractère ionique plus marqué, lié à la présence des cations Cs^+ et Ba^{2+} , qui jouent un rôle structural majeur. Ce type de comportement est courant dans les hydrures alcalins ou alcalino-terreux, où les interactions ioniques dominent la structure globale, tout en étant complétées localement par des liaisons covalentes.

Enfin, la région supérieure de la bande de valence (-1.5 eV à 0 eV) représente la zone la plus critique en termes de propriétés électroniques, puisqu'elle influence directement les états proches du niveau de Fermi. Ici, les orbitaux d du zinc (Zn-d) continuent de dominer, avec une densité dispersée mais significative, montrant une participation active à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les contributions des cations métalliques, via leurs orbitaux p, deviennent encore plus notables, en particulier vers 0 eV, indiquant une influence croissante du réseau ionique dans les propriétés de transport électronique. L'hydrogène reste présent, mais ses contributions s'atténuent progressivement, reflétant un passage des états liants aux états semi-liants ou anti-liants. Au-delà de 0 eV commence la bande de conduction, dont l'analyse montre une densité d'états qui augmente progressivement, avec une contribution dominante des orbitaux d du zinc (Zn-d), toujours très actifs dans cette région. Des contributions dispersées issues des orbitaux p des cations métalliques (Ba-p, Cs-p) apparaissent également, indiquant une influence indirecte de ces éléments sur les états de conduction. Ces contributions, bien que moins structurées que celles observées dans la bande de valence, traduisent une participation continue des interactions ioniques dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, les contributions de l'hydrogène diminuent fortement, confirmant son rôle principalement confiné à la bande de valence.

La présence d'un gap indirect de 1.88 eV, combinée à la distribution électronique décrite ci-dessus, classe $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$ comme un semi-conducteur modéré, dont les propriétés de transport sont influencées à la fois par la nature ionique globale du réseau et par des interactions covalentes localisées, en particulier autour des liaisons H-Zn. Cette synergie entre ionique global et covalence locale rend le composé intéressant pour des applications variées, allant de l'optoélectronique aux matériaux thermoélectriques, en passant par le stockage d'hydrogène, grâce à un équilibre fin entre stabilité chimique, mobilité électronique contrôlée et structure cristalline riche en sites d'insertion potentiels.

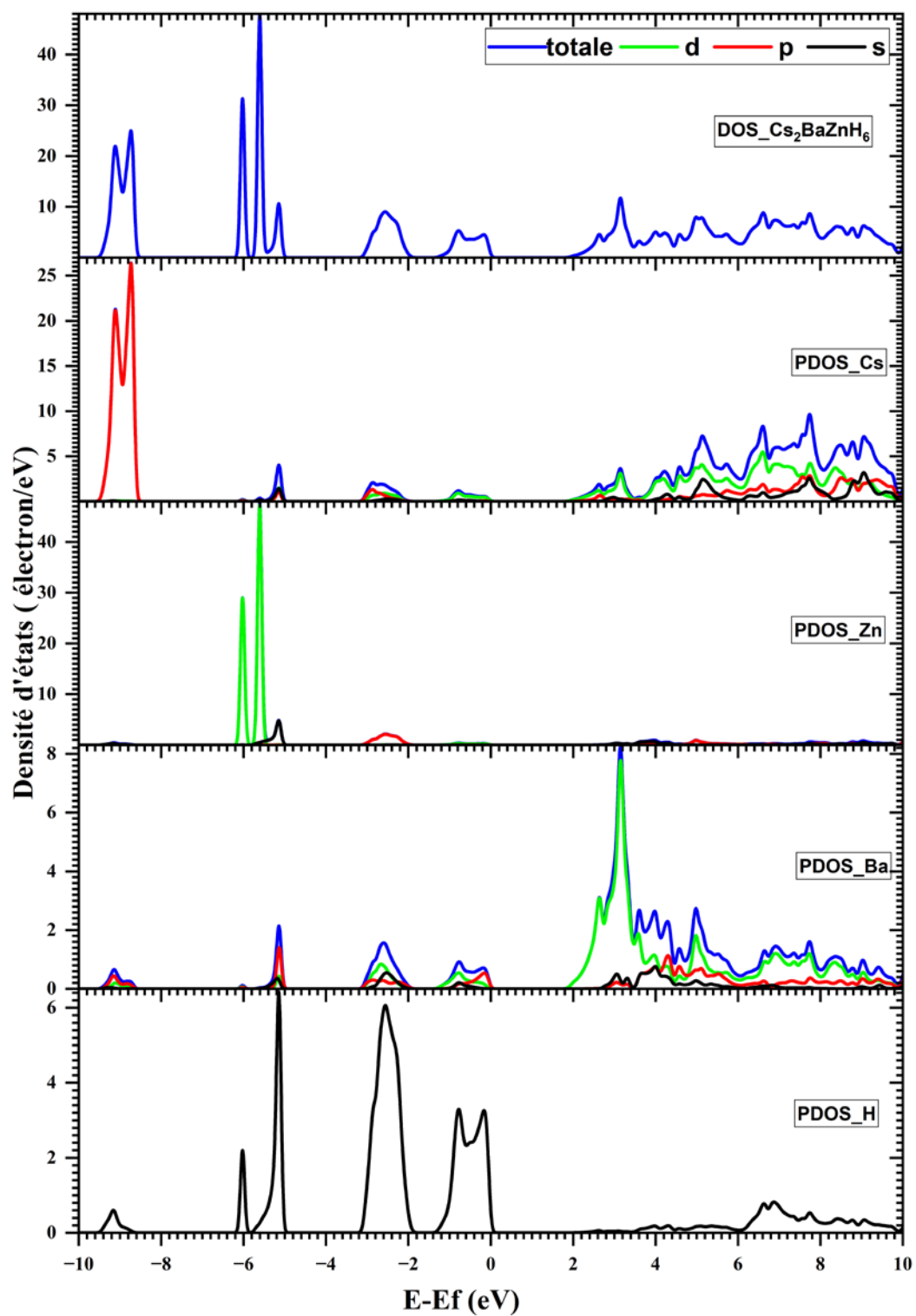


Figure III-6 : Densités d'états électroniques totales et partielles du composés $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$

References

- [1] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B. 1976, 13 (12), 5188.
- [2] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, Phys. Rev. Lett., 2008, 100, 136406–136411.
- [3] BARTÓK, Albert P. et YATES, Jonathan R. Regularized SCAN functional. The Journal of chemical physics, 2019, vol. 150, no 16.
- [4] SUN, Jianwei, RUZSINSZKY, Adrienn, et PERDEW, John P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. Physical review letters, 2015, vol. 115, no 3, p. 036402.
- [5] CLARK, Stewart J., SEGALL, Matthew D., PICKARD, Chris J., et al. First principles methods using CASTEP. Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials, 2005, vol. 220, no 5-6, p. 567-570.
- [6]VASALA, Sami et KARPPINEN, Maarit. A2B' B "O6 perovskites: a review. Progress in solid state chemistry, 2015, vol. 43, no 1-2, p. 1-36.
- [7]SAHA-DASGUPTA, Tanusri. Double perovskites with 3d and 4d/5d transition metals: compounds with promises. Materials Research Express, 2020, vol. 7, no 1, p. 014003.
- [8] BIRCH, Francis. Finite elastic strain of cubic crystals. Physical review, 1947, vol. 71, no 11, p. 809.
- [9]R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.* **A32** 751-767 (1976).
- [10]GREENWOOD, N. N. et EARNSHAW, A. Chemistry of the elements 2nd Edition. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [11] A. Gencer, G. Surucu, Enhancement of hydrogen storage properties of Ca₃CH antiperovskite compound with hydrogen doping, Int. J. Energy Res. 44 (1) (2020) 567–573.
- [12] UR REHMAN, Zia, REHMAN, Muhammad Awais, ALOMAR, Suliman Yousef, et al. Hydrogen storage capacity of lead-free perovskite NaMTH₃ (MT= Sc, Ti, V): a DFT study. International Journal of Energy Research, 2024, vol. 2024, no 1, p. 4009198.
- [13] S. Bahou, H. Labrim, M. Lakhal, M. Bhihi, B. Hartiti, H. Ez-Zahraouy, Magnesium vacancies and hydrogen doping in MgH₂ for improving gravimetric capacity and desorption temperature, Int. J. Hydrog. Energy 46 (2021) 2322-2329.
- [14] T. Tang, and Y. Tang, 'Lithium doping in Na-based double perovskite for hydrogen storage and improving their optoelectronic properties: first-principles investigation', Mater. Chem. Phys., 316, (2024), 129099.
- [15] S.M. Qaid, et al., First-principles investigations on the structural, optoelectronic, mechanical and transport properties of new stable lead-free double perovskites Cs₂BB' I₆ (B=Ag/Rb, B' =Bi/Ga) halides, Mater. Sci. Eng., B 301 (2024) 117176.

- [16] Q. Ain, et al., A promising optoelectronic and thermoelectric response of full Heusler Na₂TlX (X=Bi, Sb) alloys: a DFT approach, *Phys. Scripta* (2023).
- [17] N.R. Kumar, R. Radhakrishnan, Electronic, optical and mechanical properties of lead-free halide double perovskites using first-principles density functional theory, *Mater. Lett.* 227 (2018) 289–291.
- [18] M. Manzoor, et al., DFT study of electronic, optical, and elastic properties of double perovskites Rb₂YAgX₆ (X=Br, I) compounds for opto-electronic device applications, *Phys. Scripta* 98 (3) (2023) 035703.
- [19] F. Mouhat, F.-X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 224104.
- [20] N. Xu, et al., First-principles investigations for the hydrogen storage properties of XVH₃ (X^{1/4}Na, K, Rb, Cs) perovskite type hydrides, *J. Mater. Res. Technol.* 26 (4825) (2023) e4834.
- [21] H. Murtaza, et al., A comprehensive theoretical analysis of the physical attributes of cesium-based Cs₂LiTiCl₆ double perovskites for eco-friendly technologies, *Phys. B Condens. Matter* 677 (2024) 415729.
- [22] H. Rached, et al., Investigation of Iron-based double perovskite oxides on the magnetic phase stability, mechanical, electronic and optical properties via first- principles calculation, *Mater. Chem. Phys.* 193 (2017) 453–469.
- [23] A. Boutramane, et al., Optoelectronic and thermoelectric properties of new lead- free K₂NaSbZ₆ (Z=Br, I) halide double-perovskites for clean energy applications: a DFT study, *Opt. Quant. Electron.* 56 (3) (2024) 417.
- [24] H.A. Alburaih, et al., Opto-electronic and thermoelectric properties of double perovskites Li₂CuGaX₆ (X=Cl, Br, I) for energy conversion applications: DFT calculations, *J. Mater. Res.* (2024) 1–10.
- [25] S. Das, M. Debbarma, S. Chattopadhyaya, First principal calculations for understanding physical properties and possible applications of vacancy ordered double perovskite Cs₂ZrI₆ (CZI), *Comput. Cond. Matter* 38 (2024) e00881.
- [26] I.A. Shah, et al., Revealing structural, elastic, optoelectronic and thermoelectric properties of lead-free Ba₂XTiO₆ (X=Hf, Ce, Te) double perovskite for solar cells applications, *J. Comput. Electron.* (2024) 1–11.
- [27] Yamçıçier Ç., Kürkçü C. Investigation of structural, electronic, elastic, vibrational, thermodynamic, and optical properties of Mg₂NiH₄ and Mg₂RuH₄ compounds used in hydrogen storage. *J Energy Storage* 2024;84:110883.
- [28] Al S, Cavdar N, Arikan N. Computational evaluation of comprehensive properties of MgX₃H₈ (X= Sc, Ti and Zr) as effective solid state hydrogen storage materials. *J Energy Storage* 2024;80:110402.

[29] Yamçıçier Ç. Exploring the structural, elastic, phonon, optoelectronics, and thermoelectric properties of tetragonal complex metal hydride X_2MgH_4 ($X = K, Rb,$ and Cs) compounds for hydrogen storage applications. *Int J Hydrog Energy* 2023;48(100):39930-43.

[30] Hirshfeld, F. L. "Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities", *Theoret. Chim. Acta*, **44**, 129-138 (1977).

[31] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833-1846 (1955).

Conclusions et perspectives

Conclusions :

Les travaux présentés dans cette thèse ont permis d'explorer en profondeur les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et dynamiques de l'hydrure double pérovskite $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$, en combinant des approches théoriques et des simulations numériques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats obtenus mettent en lumière le potentiel de ce matériau pour des applications dans le stockage d'hydrogène, tout en identifiant des limitations majeures liées à sa faible capacité gravimétrique (1.28 wt%) et à sa température de désorption élevée (700 K). Ces caractéristiques le rendent inadapté aux cibles du DOE pour les applications mobiles, mais ouvrent des pistes pour des systèmes de stockage stationnaires ou des matériaux modèles pour des études fondamentales.

Sur le plan méthodologique, l'utilisation de pseudopotentiels ultrasouples et de fonctionnelles avancées (PBEsol, rSCAN) a démontré sa robustesse pour décrire avec précision les propriétés du matériau, notamment sa stabilité dynamique et mécanique. Les calculs des constantes élastiques et des spectres phononiques ont confirmé la stabilité du composé, tandis que l'analyse des densités d'états électroniques a révélé un gap indirect de 1.88 eV, caractéristique d'un semi-conducteur à interactions iono-covalentes. Ces résultats soulignent l'importance des approches ab initio pour guider la conception de matériaux innovants.

Perspectives :

Optimisation des propriétés de stockage : Bien que $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$ ne réponde pas aux exigences pratiques actuelles, des modifications chimiques (substitutions cationiques ou anioniques) pourraient améliorer ses performances. Par exemple, l'introduction d'éléments légers (Li, Mg) sur les sites A ou B' pourrait augmenter la capacité gravimétrique, tandis que des dopages contrôlés pourraient abaisser la température de désorption.

Extensions méthodologiques : L'emploi de fonctionnelles hybrides (ex. HSE06) ou de méthodes GW pourrait affiner la description des propriétés électroniques, notamment pour les états excités. Par ailleurs, des simulations de dynamique moléculaire ab initio permettraient d'étudier les mécanismes de diffusion de l'hydrogène sous conditions réalistes.

Applications alternatives : La stabilité et les propriétés semi-conductrices de $\text{Cs}_2\text{BaZnH}_6$ pourraient être exploitées dans d'autres domaines, tels que l'optoélectronique ou la catalyse. Une exploration systématique d'autres doubles pérovskites hydrures ($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{H}_6$) élargirait le champ des matériaux candidats.

Validation expérimentale : Les prédictions théoriques gagneraient à être confrontées à des synthèses et caractérisations expérimentales (diffraction des rayons X, spectroscopie Raman), afin de valider les modèles et d'identifier d'éventuels effets non pris en compte par la DFT.

En conclusion, cette étude offre un cadre solide pour la compréhension et l'ingénierie des hydrures doubles pérovskites, tout en soulignant la nécessité de poursuivre les recherches pour surmonter les défis actuels. Les avancées futures pourraient combiner approches computationnelles multidisciplinaires (machine learning, high-throughput screening) et collaborations expérimentales pour accélérer la découverte de matériaux optimisés.