

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES**

MEMOIRE DE MASTER

**EN
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

Présenté par :

Melle. Djazia BOUABDALLAH

THÈME

**Etude par les méthodes ab-initio des propriétés
structurales, mécaniques et de stockage d'Hydrogène
dans les composés à bases de Terres Rares $RENi_4Mg$
(RE : Y et La)**

Soutenue le : 02/07/2017 devant le jury :

Mr. Ahmed HOUARI

Mr. Mostafa Kerim BENABADJI

M^{elle}. Souheyr MEZIANE

Professeur

Maître de Conférences

Maître de Conférences

Président

Encadreur

Examineur

C.U. Maghnia Tlemcen

ESGEE- CPST Oran

ESSA-CPST Tlemcen

Année Universitaire 2016 -2017

Remerciements

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.

Je remercie tout d'abord **Mr Ghouti MERAD** Professeur à l'université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire d'Etude et Prédiction des matériaux, de m'avoir accepté au sein de son Laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à **Mr Ahmed HOUARI** Professeur au Centre Universitaire de Maghniya qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime également ma gratitude à **M^{elle} Souheyr MEZIANE** Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées de Tlemcen qui a accepté d'examiner mon travail et de faire partie du ce jury.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à **Mr Mostafa Kerim BENABADJI** Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous mes collègues et amis **Nesrine, Salah, Habib, Boubou, mohamed, Zineb et Ouahiba** pour leur aide précieuse qui m'ont apporté, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près et de loin au bon déroulement et à la réussite de ce travail.

Je dédie ce mémoire à ma famille pour son soutien et encouragement.

A mon neveu Racim et ma nièce Rihene.

A mon meilleur ami, qui a su me supporter et surtout me soutenir dans les moments difficiles.

Et finalement à la mémoire de mon très cher **Papa**, qui m'as toujours épaulé et que sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici.

« S'il n'y avait pas d'hiver, le printemps ne serait pas si agréable : si nous ne goutions pas à l'adversité, la réussite ne serait pas tant appréciée »

Anne Bradstreet

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	08
Chapitre I : Généralités sur les intermétalliques pour le stockage d'Hydrogène	
1. Introduction	11
2. Les types de structures cristallographiques	12
3. Introduction aux phases de Laves	14
3.1.Famille des phases de Laves	14
3.2.Les composés binaires de type AB ₂	15
3.2.1. Structure cubique C15 du type MgCu ₂	16
3.2.2. Structure hexagonale C14 de type MgZn ₂	17
3.2.3. Structure hexagonale C36 de type MgNi ₂	18
3.3.Secteurs d'applications	19
3.4.Les composés binaires AB ₅ (ou ternaires de type AB ₄ C).....	20
3.5.Effet du magnésium sur les propriétés de stockage	21
3.6.Stockage d'hydrogène.....	22
Chapitre II : Etude théorique, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	
Introduction.....	27
1. Rappels théoriques.....	27
1.1. Introduction à la mécanique quantique.....	27
1.2. Méthode de Hartree- Fock.....	29
1.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	30
1.3.1. Principe.....	30
1.3.2. Méthode de Kohn-Sham.....	31
1.3.3. Approximation de la densité locale.....	32
1.3.4. Approximation du gradient généralisé.....	33
2. Codes de calculs utilisés.....	33
2.1. Le code VASP.....	33
2.1.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes.....	35
2.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points « k ».....	35
2.1.3. Densité d'états.....	36
2.1.4. Approximation des pseudopotentiels.....	36
Chapitre III : Résultats et discussions	
1. Composés binaires AB ₂	43
1.1. Propriétés et stabilités structurales	44
1.1.1. Tests de convergence	44
1.1.2. Optimisations structurales des différents composés binaires.....	45
1.1.3. Enthalpie de formation.....	47
2. Les composés ternaires RENi ₄ Mg (RE : Y et La).....	48
2.1. Insertion des atomes d'Hydrogène dans le YNi ₄ Mg et LaNi ₄ Mg.....	48
2.2. Tests de convergences	49
2.3. Propriétés structurales	51
2.3.1. Enthalpies de formations	52
2.4. Etude des propriétés électroniques	53
2.4.1. Densités d'états électroniques	53
2.4.2. Densités de charges électroniques	55
2.5. Etude des propriétés élastiques	57
2.5.1. La structure cubique	60
2.5.2. La structure orthorhombique	61
Conclusion générale	67

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur les intermétalliques pour le stockage d'Hydrogène	
Tableau 1 : Comparaison entre couts et capacités de stockage de l'Hydrogène	15
Tableau 2 : Données cristallographiques de la structure type MgCu ₂	17
Tableau 3 : Données cristallographiques de la structure type MgZn ₂	18
Tableau 4 : Données cristallographiques de la structure type MgNi ₂	19
Tableau 5 : Données cristallographiques de la structure cubique C15 _b type MgCu ₄ Sn.	20
Tableau 6 : Données cristallographiques de la structure orthorhombique de G.S. :Pmn2 ₁	22
Chapitre III : Résultats et discussions	
Tableau 1 : Rayons atomiques des éléments constituant les composés XNi ₂ (X : Y, La et Mg), ainsi que les rapports des rayons atomiques r_X/r_{Ni}	43
Tableau 2 : calcul des paramètres de structures des différents éléments (a, b, c en Å) et les modules de compressions estimés en GPa, les références expérimentales sont citées entre parenthèses	46
Tableau 3 : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B ₀ et sa dérivée B' ₀ . Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.	46
Tableau 4 : Enthalpies de formation des composés binaires MgNi ₂ , LaNi ₂ et YNi ₂ cristallisant dans les trois structures C14, C15 et C36.	48
Tableau 5 : tableau récapitulatifs des différents paramètres de structures des deux composés RENi ₄ Mg (RE : Y et La) et de leurs hydrures	52
Tableau 6 : Enthalpie de formation des composés ternaires purs RENi ₄ Mg (RE : Y et La) et leurs hydrures.	53
Tableau 7 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique. Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles. En calculant la constante de cisaillement tétragonale, C ₁₁ -C ₁₂ , et en utilisant la formule $B=(1/3)(C_{11}+2C_{12})$, il est possible d'extraire C ₁₁ et C ₁₂ .	59
Tableau 8 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure orthorhombique de type CeCu ₂ . Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles.	59
Tableau 9 : Constantes élastiques C _{ij} en GPa de l'ensemble des composés étudiés	60
Tableau 10 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G.	62
Tableau 11 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), facteur d'anisotropie A, coefficient de Poisson ν et rapport B/G des différents composés cités cristallisant dans les phases cubiques.	63

Liste des Figures

Chapitre I : Généralités sur les intermétalliques pour le stockage d'Hydrogène	
Figure I.1 : La structure cubique centrée CsCl (B_2)	12
Figure I.2 : Environnement de l'atome A dans les phases de Laves	16
Figure I.3 : Structure type $MgCu_2$ (C15)	17
Figure I.4 : Structure type $MgZn_2$ (C14)	18
Figure I.5 : Structure type $MgNi_2$ (C36)	19
Figure I.6 : La structure cubique C15 _b	20
Figure I.7 : structure de type $LaNi_4MgH_4$ (orthorhombique)	22
Figure I.8 : Exemple d'un moteur de voiture hybride, et une tendeuse à gazon électrique	23
Chapitre II : Chapitre II : Etude théorique, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	
Figure II .1 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.	34
Figure II .2 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c= 3.2$ u.a.).	38
Chapitre III : Résultats et discussions	
Figure III .1 : Les structures cristallines des trois différentes phases de Laves, (a) C15, (b) C14 et (c) C36.	43
Figure III .2 : Tests de convergences des énergies de coupures E_{cut}	44
Figure III .3 : Nombre de points spéciaux « k »	45
Figure III .4 : Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés $LaNi_2$, $MgNi_2$ et YNi_2 dans les structures C14, C15, C36.	47
Figure III.5 : Variation de l'énergie totale des deux composés en fonction du nombre d'atomes	48
Figure III.6 : les différentes morphologies des deux composés $RENi_4Mg$ (RE : Y et La), pures et en présence de l'Hydrogène, (a) structure cubique C15 _b , (b) cubique α -H, (c) orthorhombique β -H ₄ et (d) cubique γ -H ₇	49
Figure III.7 : Test de convergence des nombre de points spéciaux « k »	50
Figure III.8 : Test de convergence de l'énergie de coupure E_{cut} délimitant le nombre de fonction d'ondes planes	50
Figure III.9 : les optimisations des énergies en fonction des différents volumes et deux composés pures et de leurs hydrures	51
Figure III.10 : La densité d'états électroniques totale calculée pour YNi_4Mg et $LaNi_4Mg$ cristallisant dans la phase cubique C15 _b , accompagné par les DOS des constituants Y, La, Ni et Mg	54

Figure III.11 : La densité d'états électroniques totale calculée pour les hydrures des deux ternaires à savoir le YNi ₄ MgH, YNi ₄ MgH ₇ et LaNi ₄ MgH et LaNi ₄ MgH ₇ cristallisant dans la phase cubique, accompagné par les DOS des constituants Y, La, Ni, Mg et H	54
Figure III.12 : La densité d'états électroniques totale calculée pour les hydrures des deux ternaires à savoir le YNi ₄ MgH ₄ et LaNi ₄ MgH ₄ cristallisant dans la phase orthorhombique.	55
Figure III.13 : Les contours de densité de charges du : (a) YNi ₄ Mg suivant le plan (0 $\bar{1}$ 0), (b) LaNi ₄ Mg suivant le plan (0 $\bar{1}$ 0).	56
Figure III.14 : Les contours de densité de charges du : (a) et (b) côté gauche RENi ₄ MgH suivant le plan ($\bar{1}$ 0 $\bar{1}$), (a) et (b) du côté droit RENi ₄ MgH ₇ suivant le plan (01 $\bar{1}$).	56
Figure III.15 : Les contours de densité de charges du : (a) YNi ₄ MgH ₄ suivant le plan (0 $\bar{1}$ 0), (b) LaNi ₄ MgH ₄ suivant le plan (010).	57

Introduction Générale

Introduction générale :

L'évolution rapide connue par notre monde actuel est basée sur l'utilisation massive des ressources énergétiques en raréfaction (pétrole, gaz naturel, charbon). De plus, la consommation énorme des énergies fossiles provoque une pollution atmosphérique majeure entraînant une accumulation de CO₂ dans l'atmosphère et ainsi une augmentation du phénomène d'effet de serre.

Dans ce fait, notre société a pour obligation de trouver une solution meilleure pour nous, c'est pour cela que de nouvelles sources d'énergies alternatives, abondantes, peu onéreuses et propres ont été découvertes.

Parmi ces nouvelles sources d'énergie, l'utilisation d'hydrogène pourrait bien constituer un nouveau vecteur d'énergie. Il est l'un des moyens les plus envisageables pour réduire les émissions des gaz à effet de serre. C'est un carburant très abondant, trois fois plus énergétique que le pétrole à masse donnée. Actuellement, il peut être produit par l'électrolyse de l'eau, par reformage du gaz naturel (rejets importants de CO₂), par reformage des bioalcools et de la biomasse,...

Le stockage de l'hydrogène reste aussi une problématique importante à résoudre. A l'heure actuelle, pour des grandes quantités d'hydrogène, deux méthodes sont principalement utilisées. Le stockage à l'état gazeux, à une forte pression (700 bar) se fait dans des bouteilles encore assez lourdes et volumineuses. Le stockage à l'état liquide nécessite une température de 20K et donc des dispositifs coûteux de refroidissement. De plus, il y a alors d'importantes pertes par évaporation (phénomène de boil-off). Ces deux méthodes présentent d'importants problèmes de sécurité, liés d'une part au stockage sous pression, et d'autre part au haut potentiel explosif de l'hydrogène dans l'air (au-dessus de 4% en volume).

Une troisième solution est le stockage solide, présentant d'importants avantages en termes de sécurité et de capacité volumique.

L'objet de cette étude porte notamment sur le stockage solide dans les hydrures métalliques. L'hydrure de magnésium MgH₂ présente actuellement les meilleurs résultats en termes de capacité massique de stockage (7.6% massique) parmi les hydrures métalliques. Les cinétiques d'absorption et de désorption lentes et la stabilité de l'hydrure (d'où une température d'utilisation relativement élevée) constituent ses principaux désavantages.

Les intermétalliques présentent, au contraire, une stabilité réduite, et donc offrent une réversibilité de l'hydruration à des températures plus basses.

Notre étude s'intéresse principalement à l'étude de la stabilité structurale, électronique et à l'évaluation des propriétés mécaniques de ses composés en fonction de la quantité de l'hydrogène stocké, des hydrures de superalliages à bases de terres rares et de nickel riche en magnésium.

Le manuscrit est divisé en trois parties. La première a été dédiée aux composés pour le stockage de l'hydrogène en passant par la description des composés intermétalliques classiques et de type phases de Laves tout en faisant le point sur la classe de composés favorisés à être de bons candidats pour le stockage de ce nouveau carburant à des quantités non négligeables.

Un point subsiste toutefois, ces composés subissent souvent des transformations de phase, notamment vers la structure orthorhombique.

L'évolution des propriétés mécaniques dans ces composés reste très faiblement étudiée vu qu'elle est coûteuse en temps et en moyen de calcul. Dans cette thèse nous présentons une étude par les méthodes *ab initio*, en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui a fait l'objet de notre deuxième chapitre. Le dernier chapitre a été consacré au travail réalisé et l'analyse des résultats, où nous avons commencé par examiner les propriétés structurales et des enthalpies de formation qui renseignent sur la stabilité énergétique des composés binaires YNi_2 , $LaNi_2$ et $MgNi_2$ cristallisant dans les trois phases de Laves (C14, C15 et C36). Après nous sommes intéressé par la suite à l'étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés ternaires à base de terres rares dans leurs états purs $RENi_4Mg$ et hydrures $RENi_4MgH_n$ où $n : 1, 4$ et 7 et $RE : Y$ et La .

Une conclusion générale vient clôturer le manuscrit avec un récapitulatif des principaux résultats obtenus.

Chapitre I :

Généralités sur les intermétalliques pour le stockage d'hydrogène

1. Introduction :

Les métaux et les alliages métalliques présentent un intérêt technologique incontestable. La majeure partie du marché des métaux concerne la construction ou le transport. Bien que moins durs que la plupart des céramiques, ils présentent une propriété essentielle dans ces deux secteurs, à savoir la ductilité. Leur manque de rigidité est pallié par l'addition de différents éléments à des concentrations variables. Une solution intermédiaire pourrait être les intermétalliques [1].

Les composés intermétalliques constituent une large catégorie des matériaux. Formés de deux ou plusieurs éléments métalliques de type métal-métal ou métal-semi métal dont ses structures cristallines sont différentes de celles des métaux constitutifs. Ainsi, ces éléments sont répartis en proportions bien précises formant une solution solide ordonnée continue pour un ordre atomique à longue distance pour certains domaines de concentration [2].

Les familles de composés AB, A_3B , AB_3 sont des intermétalliques à nouvelles phases. Le nom de la phase intermédiaire est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. De façon très restrictive [3].

D'ailleurs, cet état ordonné peut se maintenir ou non jusqu'à la température de fusion du composé. Ces composés sont formés lorsque la force de liaison entre les atomes différents (par exemple A-B) est plus grande que celle entre des atomes de même nature chimique tels que (A-A, B-B). Ces matériaux possèdent des structures cristallines ordonnées. Leur stabilité dépend de différents paramètres, notamment la valence (ou concentration électronique), le rayon atomique des atomes ainsi que le facteur électrochimiques (différence d'électronégativité).

Dans les composés intermétalliques à la différence des métaux ordinaires, la nature non directionnelle de la liaison métallique est partiellement perdue, et les liaisons prennent un caractère mixte, devenant partiellement métallique, partiellement covalente, et partiellement ionique, Cela peut modifier profondément les propriétés physico-chimiques de la nouvelle phase [4].

Il est à noter que ces matériaux ont aussi été adoptés pour combler les lacunes existantes entre les structures des céramiques et celles des alliages métalliques.

En comparaison avec les métaux, les composés intermétalliques présentent des propriétés mécaniques et thermiques extraordinaires, une résistance mécanique élevée à haute température, une température de fusion élevée ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion [5].

2. Les types de structures cristallographiques :

Les composés intermétalliques de formule chimique AB cristallisent dans des structures de type CsCl cubique ou réseau B_2 (figure.1) ou CrB orthorhombique dont le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ ou $Cmcm$ respectivement. Ces intermétalliques voient leurs applications dans le domaine des revêtements thermiques pour des fins mécaniques ainsi que dans le stockage de l'hydrogène car ils forment généralement des hydrures stables à température ambiante.

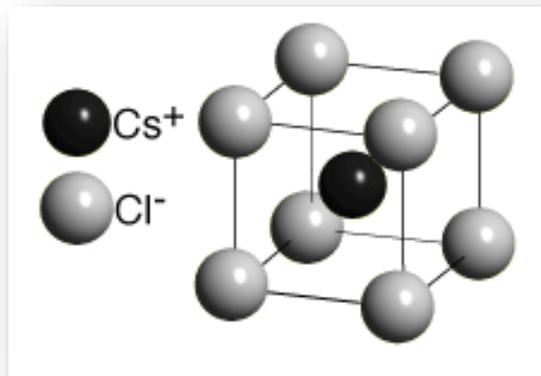


Figure I.1 : La structure cubique centrée CsCl (B_2)

Dans la littérature, on trouve de nombreux articles donnant des perspectives sur ces composés intermétalliques. Parmi ces derniers, citons ceux qui sont à base d'aluminium (FeAl, NiAl, TiAl, ...), qui ont des potentialités thermiques et mécaniques importantes à hautes températures [6].

Les composés intermétalliques présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications.

La recherche intensive des matériaux intermétalliques a commencé au début des années 1970 en vue de l'attente qu'ils peuvent devenir d'excellents candidats pour des applications structurales à haute température, en particulier dans le domaine

d'automobiles, aviation et des applications aérospatiales, et ce en augmentant leurs teneurs thermique et mécanique tout en réduisant leurs masses. Ces deux grandeurs constituent les préoccupations majeures des utilisateurs. D'une part, l'objectif est de minimiser le poids tout en élargissant le domaine d'utilisation afin que les impératifs de résistance mécanique (rigidité, ductilité, dureté, ...) qui s'imposent pour la conception de différents éléments structuraux puissent être satisfaits le plus économiquement possible. D'autre part, l'augmentation de la température du cycle de travail se traduit par un meilleur rendement thermique. L'industrie est donc à la recherche de matériaux « alternatifs » légers ayant une résistance spécifique la plus élevée possible et pouvant travailler à plus hautes températures.

La variété de ces matériaux et le nombre élevé de leurs structures est à l'origine d'une richesse et une diversité considérable de leurs propriétés, à titre d'exemple, l'insertion des composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) est la source de durcissement structural de la plupart des alliages industrielle. Car lorsque les composés intermétalliques sont disséminés dans une matrice métallique pure ou solution, ils freinent le mouvement des dislocations, leurs utilisations comme constituant principal d'alliages à haute température élevé fait l'objet de nombreuses recherches.

Toutefois, la structure B_2 ne possédant pas de système de glissement, la ductilité de ces intermétalliques est donc largement réduite, et ils souffrent de ce fait d'une fragilité importune à la température ambiante.

Une solution intermédiaire pourrait être les intermétalliques cristallisants dans les phases de Laves. En effet, un grand nombre des composés IIA-IIA, IIA-M (où M est un élément de transition ou un métal noble) forment des structures moins compactes que celles ordinairement adoptées par les métaux (cfc ou hcp) mais un peu moins ouvertes que le réseau B_2 . Ces composés sont pour la plupart polaires, favorisant une rigidité intrinsèque, et leurs structures plus compactes C14, C15, C15_b et C36 leur confèrent une ductilité appréciable qui leurs accordent des propriétés mécaniques très intéressantes faisant de ces matériaux de bons candidats pour une éventuelle application dans le domaine de l'aéronautique [4, 5, 7].

3. Introduction aux phases de Laves :

Parmi les composés intermétalliques ordonnés formés par deux éléments métalliques ou plus avec une stœchiométrie précise. Il existe des milliers de ces composés, on trouve ceux de type AB_2 et AB_5 connus aussi sous l'appellation : *phases de Laves* [8]. L'appellation phases de Laves des composés intermétalliques est issue du nom du chimiste cristallographe **Fritz Laves** qui fut le premier à les décrire [9]. Grâce à leurs applications dans différents domaines, ces matériaux ont attiré une très grande attention de la part des expérimentateurs et des théoriciens.

Ces phases de Laves forment le plus grand groupe de phases intermétalliques avec actuellement plus de 1400 combinaisons binaires et plus de 4000 combinaisons ternaires représentant les plus connus [10]. Ils ont été étudiés intensément afin de comprendre les aspects fondamentaux de la stabilité des phases.

D'autre part ces matériaux sont d'un intérêt particulier dans la recherche en métallurgie moderne en raison de leurs singulières propriétés physiques et chimiques, par conséquent, de nombreuses applications hypothétiques ou primitives ont été développées. Cependant, peu de connaissance pratique a été élucidée de l'étude de phase de Laves à ce jour. Un trait caractéristique est que la conductivité électrique presque parfaite. Les intermétalliques polaires de type phases Laves quant à eux présente une bonne dureté, la différence d'électronégativité entre les éléments leurs confèrent une bonne rigidité intrinsèque, et l'arrangement atomique compacte est à l'origine une ductilité appréciable. Par ailleurs, ils ne sont pas plastiquement déformable à température ambiante [11].

3.1. Famille des phases de Laves :

Les composés intermétalliques auxquels nous nous intéressons sont obtenus en combinant deux types d'éléments A et B qui peuvent former des hydrures de stabilité intermédiaire à pression et à température ambiante. Les caractéristiques de ces composés intermétalliques AB_n (l'indice n peut varier entre $n=2$ et $n=5$) vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stœchiométrie du composé.

Ces matériaux sont prometteurs et peuvent être utilisés dans différents domaines, à savoir les constructions mécaniques, les revêtements thermiques ou encore le stockage de l'hydrogène.

A hautes températures, une des classes de ces intermétalliques présente une grande teneur mécanique, une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation, et voie principalement son application dans les turbines des métaux des moteurs d'avion, les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine et ce afin d'améliorer leurs propriétés [12].

Nous ne pouvons pas passer sans citer l'autre domaine d'application qui reste inédit, et d'actualité, qu'est le stockage de l'hydrogène, qui actuellement présente des limites sur la capacité de stockage de ce dernier.

Tableau 1 : Comparaison entre couts et capacités de stockage de l'hydrogène

Objectifs	2010	2015
Capacité massique (% massique)	6	9
Capacité volumique (g/L)	45	81
Cout du système de stockage (\$/kg H ₂)	133	67
Temps de charge (min/5kg H ₂)	3	2,5
Temps de décharge (g/s/kW)	0,02	0,02
Température de fonctionnement (°C)	-30/+50	-40/+60
Nombre de cycle de vie	1000	1500

D'autre part, une solution palliative pourrait être envisagée en étudiant le stockage de l'hydrogène dans les superalliages à base de nickel, qui ont été développés pour répondre à certains critères de duretés et légèretés combinés au stockage de l'hydrogène [13].

3.2. Les composés binaires de type AB₂

Les composés de formules chimiques AB₂ cristallisent dans des structures compactes ordonnées avec un rapport idéal des rayons atomiques $r_A / r_B \approx (3/2)^{1/2}$. Ces phases forment alors un arrangement périodique cristallin à différencier des structures des éléments constitutifs. Ces composés sont classés uniquement sur la base de leurs géométries. Et cristallisent dans trois structures possibles définies comme suit dans la

désignation de Strukturbericht : cubique C15, hexagonale C14, et double- hexagonale C36 [9, 14].

Les deux dernières sont des formes uniques de l'arrangement hexagonal, mais partagent la même structure de base. En général, les atomes B sont ordonnés sous forme de tétraèdres autour des atomes A.

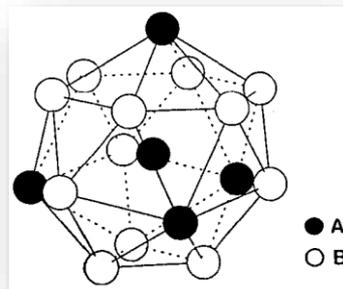


Figure I.2 : Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [15]

Pour la structure cubique, Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets. Les atomes A occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres, formant entre eux un réseau de type diamant.

Ces phases forment une très grande famille de composés purs. De nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont aussi envisagées.

3.2.1. Structure cubique C15 du type $MgCu_2$:

La structure type C15 est de groupe spatial cubique à face centrées (C.F.C). Il y a 8 motifs AB_2 par maille.

Les atomes A occupent les sommets et les centres des faces de la maille formant ainsi un réseau de type diamant. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, joints entre eux par les sommets (Figure 3)

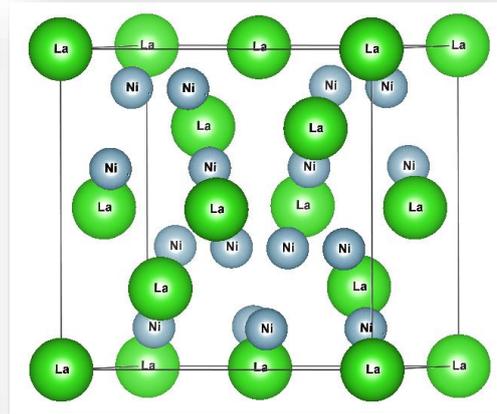


Figure I.3 : Structure type $MgCu_2$ (C15) [16]

Les positions atomiques sont données dans le tableau 2 en description Centro symétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de $1/8, 1/8, 1/8$ par rapport à la figure 3).

Tableau 2 : Données cristallographiques de la structure type $MgCu_2$

Structure type : $MgCu_2$ (C15)				
Paramètre de la maille : $a=b=c= 6.990 \text{ \AA}$				
Groupe d'espace : Fd-3m				
Atome	Sites	x	Y	Z
A	8a	$1/8$	$1/8$	$1/8$
B	16d	$1/2$	$1/2$	$1/2$

3.2.2. Structure hexagonale C14 de type $MgZn_2$:

La structure type C14 forme un réseau hexagonal possédant 4 motifs par maille. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres. Ces derniers sont alternativement joints par les bases et par les sommets (Figure 4). Les positions atomiques idéales correspondant à cette structure sont consignées dans le tableau 3.

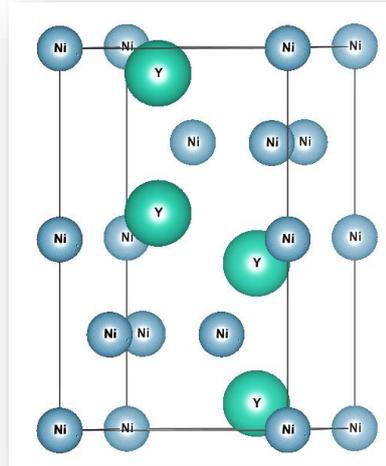


Figure I.4 : Structure type $MgZn_2$ (C14) [17]

Tableau 3 : Données cristallographiques de la structure type $MgZn_2$

Structure type : $MgZn_2$ (C14)				
Paramètre de la maille : $a=b= 5.2 \text{ \AA}$, $c= 8.6 \text{ \AA}$				
Groupe d'espace : $P6_3/mmc$				
Atome	Sites	x	Y	Z
A	4f	1/3	2/3	1/6
B1	2a	0	0	0
B2	6h	-1/6	2/3	1/4

3.2.3. Structure hexagonale C36 de type $MgNi_2$:

Cette structure est une combinaison des deux précédentes. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon l'axe c par rapport à la structure C14. On retrouve les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaînes ne sont pas infinies et sont décalées les unes par rapport aux autres (voir Figure 5).

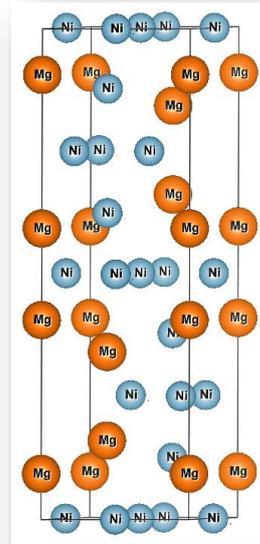


Figure I.5 : Structure type MgNi_2 (C36) [18]

Tableau 4 : Données cristallographiques de la structure type MgNi_2

Structure type : MgNi_2 (C36)				
Paramètre de la maille : $a=b= 4,91146 \text{ \AA}$, $c= 15,2976 \text{ \AA}$				
Groupe d'espace : $P6_3/mmc$				
Atome	Sites	X	Y	z
A1	4^e	0	0	$1/6$
A2	4^f	$1/3$	$2/3$	$-1/6$
B1	4^f	$1/3$	$2/3$	$1/8$
B2	6^g	$1/2$	0	0
B3	6^h	$1/6$	$1/3$	$1/4$

3.3. Secteurs d'applications :

Le champ d'investigation le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [19,20]. Ainsi, ces intermétalliques présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables.

Autre que le stockage de l'hydrogène, les phases de Laves de formule chimique AB_2 présentent de très bonnes propriétés mécaniques [21]. Des recherches en cours visent l'utilisation des couches minces des phases de Laves dans les turbines des métaux des moteurs d'avion, les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine (couches de revêtement) afin d'améliorer leur résistance mécanique [22].

Le revêtement se fait sur des superalliages qui sont des matériaux métalliques destinés à des usages à haute température comme les zones chaudes des turbines à gaz ou des turboréacteurs. Ils permettent notamment des gains de rendement en offrant la possibilité à ces systèmes de fonctionner à des températures plus élevées, ainsi qu'en leur conférant une ductilité appréciable et une rigidité intrinsèque, dû à la polarité des liaisons chimiques existantes.

3.4. Les composés binaires AB_5 (ou ternaires de type AB_4C) :

Les composés intermétalliques binaires et ternaires de type AB_5 , cristallisent dans 34 différents types structuraux, mais la plupart des composés de stœchiométrie AB_5 optent principalement pour deux types de structures : une structure hexagonale de type $CaCu_5$ et une structure cubique de type $AuBe_5$, cette dernière est familièrement appelée $C15_b$ qui est la quatrième phase de Laves de type $SnCu_4Mg$ de groupe spatial $F\bar{4}3m$ [23].

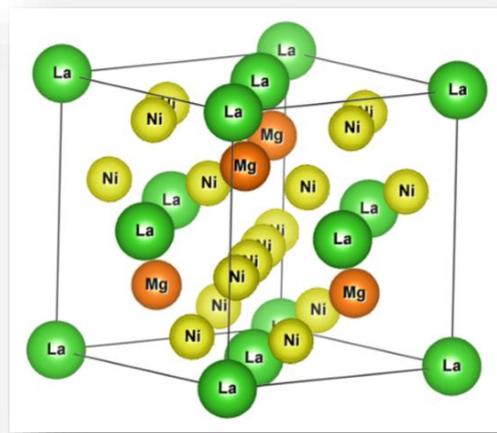


Figure I.6 : La structure cubique $C15_b$

Tableau 5 : Données cristallographiques de la structure cubique $C15_b$ type $MgCu_4Sn$.

Système cristallin : Cubique $C15_b$ ($SnCu_4Mg$)				
Paramètre de la maille : $a=b=c \approx 7 \text{ \AA}$				
Groupe d'espace : $F\bar{4}3m$				
Atome	Sites	X	y	Z
A	4a	0.0	0.0	0.0
B	4c	0.25	0.25	0.25
C	16c	0.6239	0.6239	0.6239

Les terres rares forment une famille de métaux qui regroupe les éléments allant du lanthane au lutécium, auxquels on associe l'yttrium et le scandium.

Malgré leur ancienneté, les terres rares ont longtemps été considérées comme « une curiosité scientifique de par le cas spécial qu'elles représentent dans le tableau de Mendeleïev ». La spécificité des terres rares réside dans le fait qu'elles ont des transitions optiques très fines qui n'ont pas pu être étudiées qu'à partir de 1962, elles présentent des propriétés magnétiques intéressantes pour les applications technologiques (aimants permanents, enregistrement magnétique ; ces métaux sont devenus indispensables, on retrouve ainsi des terres rares dans les batteries électriques et hybrides, dans les LED, les puces de smartphone, les écrans d'ordinateurs portables, les panneaux photovoltaïques, les éoliennes...). L'industrie recourt aussi aux terres rares dans la fabrication de capteurs de radars ou de systèmes d'armes et de ciblage. [24]

De nombreux composés ternaires à bases de terres rares REM_4Mg (R : Rare, E : Earth) riches en métaux de transition cristallisent dans la structure $C15_b$ dérivée de la structure $C15$ de type $MgCu_2$. Les deux composés ternaires YNi_4Mg et $LaNi_4Mg$ présentent des propriétés thermomécaniques et de stockages très intéressants [25], Et ce grâce à la présence des atomes magnésium.

3.5.Effet du magnésium sur les propriétés de stockage :

Le magnésium métallique est un élément léger, abondant sur la planète, peu coûteux et ayant une grande capacité massique d'absorption d'hydrogène (7,6% massique). C'est pourquoi il est, depuis plusieurs décennies, un bon candidat pour le stockage de l'hydrogène (plus de 2300 publications sur ce sujet depuis les années 1960).

Pour le stockage de l'hydrogène, l'utilisation du magnésium est limitée par :

- Sa forte réactivité avec l'air et l'oxygène.
- La forte enthalpie de formation de l'hydrure (*i.e.* -75 kJ/mol H_2) [26]. Ainsi, des températures élevées (environ 330°C) sont nécessaires pour libérer l'hydrogène.
- La cinétique d'absorption lente même à des températures élevées. Par exemple, à 300°C, la réaction d'hydruration est totale après plusieurs heures [27].

De nombreux travaux ont donc montré qu'il est possible d'améliorer les cinétiques d'absorption du magnésium, rendant son temps de décharge et de recharge adapté pour des applications mobiles, et ce quand le magnésium est en liaison directe avec un élément des métaux de transitions ainsi qu'un élément des terres rares, formant ainsi les composés ternaires cités précédemment.

Ces composés ternaires absorbent l'hydrogène de façon réversible à température ambiante et avec de bonnes cinétiques. Seulement, et dans le cas de certains ternaires tels que le YNi_4Mg et le LaNi_4Mg l'hydruration induit une modification structurale. En effet l'hydrure adopte une structure orthorhombique de groupe spatial 2_1 .

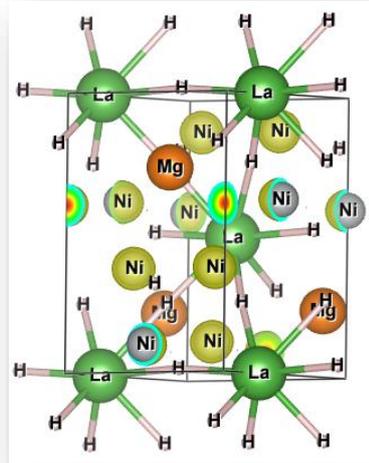


Figure I.7 : structure de type $\text{LaNi}_4\text{MgH}_4$ (orthorhombique)

Tableau 6 : Données cristallographiques de la structure orthorhombique de G.S. : $\text{Pmn}2_1$

Système cristallin : Orthorhombique				
Paramètre de la maille : $a= 5.28$; $b=5.56$; $c=7.99 \text{ \AA}$				
Groupe d'espace : $\text{Pmn}2_1$				
Atome	Sites	X	y	Z
La	2a	0.0000	0.2887	0.0012
Mg	2a	0.0000	0.8083	0.2363
Ni1	2a	0.0000	0.4496	0.6240
Ni2	2a	0.0000	0.9973	0.5994
Ni3	4b	0.7552	0.2343	0.3786
H1	4b	0.7632	0.5158	0.7602
H2	2a	0.0000	0.7221	0.5210
H3	2a	0.0000	0.9256	0.8179

3.6. Stockage d'hydrogène

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants sur terre et sa combustion avec l'oxygène fournit une quantité de chaleur plus de deux fois supérieure aux ressources énergétiques conventionnelles. De plus, sa combustion n'induit aucune émission de CO_2 . Ces avantages le présentent donc comme un vecteur hautement énergétique, propre et renouvelable qui peut être utilisé dans les piles à combustible, les moteurs à combustion interne ou encore dans les

batteries Ni-MH. Toutefois, son utilisation est limitée par des problèmes de production et de stockage.

Le stockage de l'hydrogène est également au centre d'une recherche intense, Il existe trois méthodes pour ce stockage :

- Le stockage à l'état gazeux. L'hydrogène est comprimé à des pressions de 700 bars dans des bouteilles lourdes et volumineuses.

- Le stockage liquide qui nécessite des températures de refroidissement très basses (*i.e.* 20K). Cette méthode induit des coûts de liquéfaction importants et un phénomène d'évaporation appelé boil-off.

- Le stockage solide. L'hydrogène interagit via des liaisons fortes (chimisorption) ou des liaisons faibles (physisorption) avec un solide.

Chacune des trois méthodes présente des avantages et des inconvénients en fonction de l'application visée. Par exemple, les stockages gazeux et liquide sont affectés par une faible capacité volumique de stockage et des problèmes de sécurité. Cependant, ces technologies avancées sont déjà utilisées pour des applications aérospatiales ou encore dans les laboratoires (bouteille). Le stockage solide, étudié plus récemment, présente de gros avantages en termes de capacité volumique et de sécurité.

Trois processus se distinguent pour stocker l'hydrogène à l'état solide :

- l'adsorption du gaz à la surface de matériaux poreux,

- la décomposition réversible d'hydrures chimiques (liaisons iono-covalentes),

- l'insertion d'atomes d'hydrogène au sein d'un réseau métallique (formation d'hydrure métallique).

Parmi les applications du stockage à hydrogène, la batterie à hydrogène qui utilise l'ossature d'un modèle autoporté standard, mais qui est équipée d'un moteur à hydrogène, le protocole a résolu le problème de stockage du carburant en misant sur la forme solide de l'hydrogène. Il offre une autonomie de trois à quatre heures de tonte.



Figure I.8 : Exemple d'un moteur de voiture hybride, et une tondeuse à gazon électrique

Le deuxième exemple sera sur le moteur à hydrogène, si on devrait résumer en une phrase comment fonctionne nous dirons qu'il s'agit d'un moteur électrique qui marche avec du carburant non polluant. Au lieu de recharger une batterie avec une prise on la remplit avec un liquide. C'est pour cela qu'on appelle le système pile à combustible (c'est une pile qui fonctionne avec du combustible qui se consomme et disparaît du réservoir). En fait, la seule différence avec un moteur électrique se situe au niveau de la batterie. Il faut donc noter que la pile se vide de sa substance contrairement à une batterie lithium ou même à plomb.

Référence :

- [1] Alain LE DOUARON, « INTERMÉTALLIQUES COMPOSÉS », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 5 juin 2013. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/composes-intermetalliques/>
- [2] The Laves Phase Structures. nrl.navy.mil. Accessed on 2009-2-26.
- [3] S. S. Chouhan, P. Soni, G. Pagare, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan. *Physica B* 2011; 406: 339-344
- [4] A. M. Russell. Ductility in intermetallic compounds. *Advanced engineering materials* 2003, 3, 5 N°09.
- [5] Yakov N. Berdovsky. *Intermetallics Research Progress*, Nova science publishers 2008: p1-64
- [6] Bernard CHEVALIER et Jean-Louis BOBET, Modification par hydratation des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T=Mn, Ni, Cu ; X=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) ,24/09/2004, N d'ordre : 2849
- [4, 5, 7] Miracle DB, Darolia R. In: Westbrook JA, Fleischer RL, editors. *Intermetallic compounds. Practice*, vol. 2. Wiley; 1994. p. 53.
- [8] F. Laves et H. Witte, *Metallwirt.* 14 (1935) 645.
- [9] (a) J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 3107; (b) J. B. Friauf, *Phys. Rev.* 29 (1927) 34.
- [10] (a) *Theory of Alloy Phases*, American Society of Metallurgists, Cleveland (1956)
- [11] R.P. Elliot, W. Rostocker, *Transactions of American Society for Metal* 50 (1958) 617.
- [12] S. Milenkovic et M. Palm, *Intermetallics* 16, 1212 (2008).
- [13]
- [14] F. Laves, K. Lohberg, *Nachr.Gottinger Akad. Wiss, Math. Phys. Kl. IV Neue Folge* 16 (1932) 59.
- [15] J.M. Joubert, Thèse de doctorat, Université de Paris Sud (1995).

- [16] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met* 90 (1983) 251.
- [17] A.E. Dwight, *Trans. ASM* 53 (1961) 479.
- [18] J.L.C. Daams, P. Villars, J. H. N. Van Vucht, *Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases*, ASM International (1991).
- [19] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, *J. Alloy. Comp.* 469(2009) 406.
- [20] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 1472.
- [21] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podlucky, P. Rogl et M. Marsman, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 054440.
- [22] S. Milenkovic et M. Palm, *Intermetallics* 16 (2008) 1212.
- [23] thèse de doctorat présentée par Samuel Couillaud, synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium, université Bordeaux 1, 2011
- [24] Conférence TED de Kevin Slavin, "How algorithms shape our world", <http://past.is/t>
- [25] thèse de doctorat présentée par Bassem Ourane, Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium. Application au stockage d'hydrogène, université Bordeaux 1, 2014
- [26] J. F. Stampfer, C. E. Holley, J. F. Suttle, *The magnesium-hydrogen system*, *Journal of american chemicals society* 82 (1960) 3504-3508.
- [27] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride*, *Journal of alloys and compounds* 293-295 (1999) 495-500.
- [28] S. Couillaud, *Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium*, Université de Bordeaux, Thèse de doctorat (2011).

Chapitre II :

Etude théorique,
la Théorie de la
Fonctionnelle de la
Densité DFT

Introduction

Les méthodes de type *ab initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvation. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce premier chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées.

1. Rappels théoriques

1.1. Introduction à la mécanique quantique

Le rayonnement du corps noir a été un important sujet de recherche de la fin du XIX^{ème} siècle car il était impossible à interpréter avec les théories existantes à cette époque. En 1900, Planck détermine la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique du corps noir sans en maîtriser l'interprétation physique : l'énergie émise par les atomes entre les états excités est quantifiée alors que la mécanique classique prédit, *a contrario*, un continuum d'états [1]. En 1905, Einstein expose ses théories révolutionnaires sur la nature corpusculaire de la lumière suite à ses études sur l'effet photoélectrique [2]. Il reprend les travaux de Planck et démontre que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. L'effet photoélectrique corrobore ainsi l'hypothèse des quantas énergétiques avancée par Planck quelques années auparavant. Cette dualité onde-corpuscule de la lumière est ensuite généralisée en 1924 par de Broglie à l'ensemble des particules matérielles qui doivent être associées à une onde réelle elle-même reliée à la quantité de mouvement [3]. Cette approche est ensuite généralisée en 1925 par Schrödinger qui introduit alors son équation éponyme [4] :

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\psi(\vec{r}, t)\rangle + \hat{V}(\vec{r}, t) |\psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (1)$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien dépendant du temps, $\psi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde du système dépendante du temps t et de la position \vec{r} de la particule et $\hat{V}(\vec{r}, t)$ le potentiel auquel

elle est soumise. Dans un grand nombre de cas, l'opérateur d'énergie \hat{H} ne dépend pas du temps.

L'équation 1 se réduit donc à :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2)$$

Où E est l'énergie totale du système.

En posant $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \hat{T}$, l'opérateur énergie cinétique, il vient $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ et on obtient ainsi l'équation de Schrödinger sous sa forme réduite :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3)$$

Dans le cas d'un système composé de n électrons en interaction avec N noyaux et décrits par la fonction d'onde poly-électronique $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ d'énergie E , l'hamiltonien total du système est défini en unités atomiques par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H} = -\frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \end{array} \right. \quad (4)$$

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau / électron, électron / électron et noyau / noyau.

$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux,

$\hat{V}_{Ne} = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$ est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux / électrons,

$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ est l'opérateur d'énergie de répulsion électron / électron et

$\hat{V}_{NN} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau.

L'équation 4 peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux [5] :

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{elec} \times \psi_{noyaux} \quad (5)$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons ($M_p = 1836m_e$), on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position des noyaux donnée. Ainsi, pour les deux termes de l'équation 4 ne dépendant que des noyaux, \hat{T}_N peut être négligé et \hat{V}_{NN} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (6)$$

$$\hat{H}_{noyaux} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \approx \hat{V}_{NN} \quad (7)$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin.

1.2. Méthode de Hartree- Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [6]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [7]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [8] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Les spin-orbitales $\phi_i(i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i) \quad (9)$$

Où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (10)$$

$\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons.

$\hat{K}_i(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spin-orbitale ϕ_j .

L'équation 1.1.10 suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde,...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (SCF). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

1.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.3.1. Principe :

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [9]. En 1928, Dirac [10] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les n électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\vec{r})$. Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du

système. Le potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ créé par les N noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [11] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ donné, il ne peut lui être associé qu'une densité électronique $\rho(\vec{r})$ unique. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11)$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Le terme $\hat{T}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{ee}[\rho]$ exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}[\rho]$ et un terme non-classique d'échange –corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

1.3.2. Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [12] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\hat{v}_{eff}(\vec{r})$.

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (12)$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (13)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation 13, permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamentale de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (14)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (15)$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (16)$$

A partir de l'équation 11 on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (17)$$

Où $\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

Soit, toujours d'après l'équation 11 :

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (18)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{xc}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

1.3.3. Approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (19)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (20)$$

Avec : $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [13] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par

Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [14] et par Perdew et Zunger [15] pour finalement obtenir une forme analytique de $E_c^{LDA}(\rho)$.

La plus grande source d'erreur en LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

1.3.4. Approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte de la non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (21)$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (22)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [16] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [17] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [18,19] qui ont été utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

2. Codes de calculs utilisés

2.1. Le code VASP

Le code VASP [20-23] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les

surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résoud par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n (Figure 1). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham (équation 13) permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

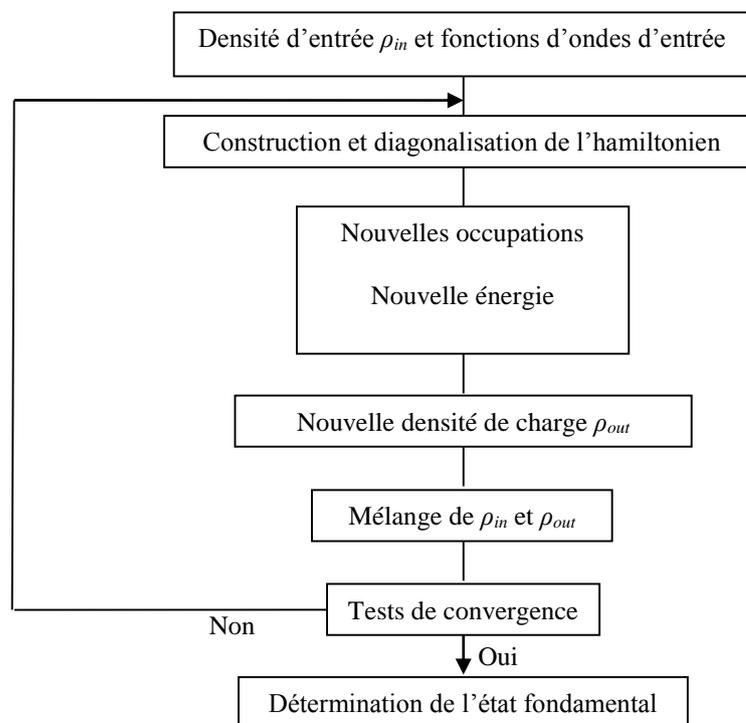


Figure1 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_2 est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc à priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

2.1.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch [24] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (23)$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (24)$$

En remplaçant par cette expression dans l'équation 23 on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (25)$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (26)$$

où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

2.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points « k »

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le

nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [25] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

2.1.3. Densité d'états

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la ZB avec la méthode des tétraèdres [26]. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudopotentiel.

2.1.4. Approximation des pseudopotentiels

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les

composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de coeur, ne participent pas aux liaisons chimiques.

Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul. L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de coeur. La région de coeur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de coeur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 2).

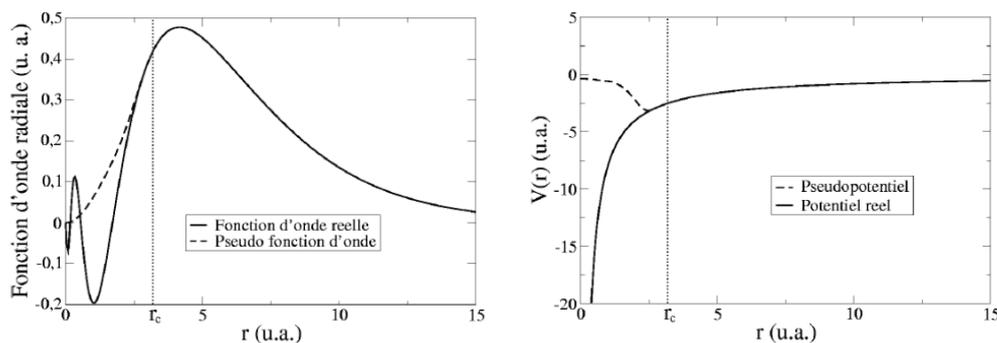


Figure 2 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u.a.).

Il existe plusieurs formalismes de pseudopotentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudopotentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [27], ce sont les pseudopotentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre inférieur d'ondes planes et donc une énergie de coupure (équation 26) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de

programmation accrus. Par la suite, Blöchl [28] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudopotentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudopotentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudopotentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [29]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les noeuds dans la région de coeur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de coeur sont décrits par des fonctions d'ondes avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, la pseudo fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de coeur, on parlera alors de pseudopotentiel « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudopotentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudopotentiel plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

Tous les pseudopotentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Pour plusieurs espèce, les pseudopotentiels qui ont été utilisés tout au long de ce travail sont les pseudopotentiels qui ont été utilisés sont ceux de Perdew–Burke–Ernzerhof (PAW-PBE) en utilisant l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

En ce qui nous concerne, sa mise en oeuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde

Nous examinerons dans le prochain chapitre les propriétés physiques des composés intermétalliques polaires de types phases de Laves $RENi_4Mg$ et leurs hydrures en effectuant des tests de convergence vis-à-vis des différents paramètres entrant en jeu, i.e. la dimension de la base et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin, ainsi de l'énergie de coupure.

Référence :

- [1] M. Planck, Ann. Physik, 4 (1901) 553-563.
- [2] A. Einstein, Ann. Physik 17 (1905) 132-148.
- [3] L. de Broglie, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1924.
- [4] E. Schrödinger, Ann. Physik 79 (1926) 361-376.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927) 457-484.
- [6] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89; *ibid* 24 (1928) 111.
- [7] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148.
- [8] J.-L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [9] (a) L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73-79.
- [10] (a) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A118 (1928) 351-361.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133-1138.

- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* (1980) 566-569.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200-1211.
- [15] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048-5079.
- [16] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.
- [18] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [19] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671-6687.
- [20] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 184 (1996) 680- 692.
- [21] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558-561.
- [22] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251-14269.
- [23] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-50.
- [24] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [25] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.
- [26] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [27] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223-16233.
- [28] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [29] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953-17979.

Chapitre III :

Résultats et discussions

L'objectif de notre travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés intermétalliques à base de terres rares de formule chimique AB_4C . Et l'insertion d'atomes d'hydrogène qui pourrait avoir comme effet sur la morphologie de ces composés. Il s'agit en particulier des deux composés YNi_4Mg et $LaNi_4Mg$.

Les calculs ont été faits en utilisant le code VASP [1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [2]. Les pseudo-potentiels à normes conservés de Perdew et wang (PAW-PBE) [3] ont été utilisés pour évaluer les énergies d'échanges et de corrélations pour toutes les structures examinés.

On a commencé par examiner les propriétés structurales des composés parents binaires à savoir YNi_2 , $MgNi_2$ et $LaNi_2$, qui sont de formule chimique AB_2 faisant partie de la même famille des Laves.

Ces trois composés cristallisent dans trois structures différentes, deux hexagonales (C14 et C36) et une cubique C15, sachant que la configuration électronique des éléments constitutifs de ces composés est $[Kr] 4d^1 5s^2$ pour l'yttrium, $[Ar] 3d^8 4s^2$ pour le nickel, $[Ne] 3s^2$ pour le magnésium et $[Xe] 5d^1 6s^2$ pour lanthane.

Les phases de Laves appartiennent à la classe de Frank-Kasper montrant des structures d'une topologie très condensée. La composition chimique générale est AB_2 avec les plus grands atomes de type A situés dans les centres des polyèdre et ceux de type B, plus petits, dans les centres de icosaèdres.

L'empilement compacte des atomes de type A et B est obtenu pour un rapport des rayons atomiques $r_A/r_B \approx (3/2)^{1/2} = 1.225$ [4]. Il reste bien connu que les effets de chimie quantique peuvent conduire à une «compression chimique» de l'atome A qui est habituellement plus électropositif de sorte que les composés ayant un rayon nominal aussi grand que $r_A / r_B \approx 1.4$ peuvent être stable [5] (tableau 1).

Tableau 1 : Rayons atomiques des éléments constituant les composés XNi_2 (X : Y, La et Mg), ainsi que les rapports des rayons atomiques r_X/r_{Ni} :

Composés	Rayons atomiques des éléments (pm)		Rapports r_X/r_{Ni}
YNi_2	r_Y	212	1.42
	r_{Ni}	149	
$LaNi_2$	r_{La}	195	1.30
	r_{Ni}	149	
$MgNi_2$	r_{Mg}	145	0.97
	r_{Ni}	149	

A partir du tableau 1, on remarque que les rapports des rayons atomiques des différents composés sont en bon accord avec ce qui a été énoncé précédemment, sauf dans le cas du $MgNi_2$ où l'atome le plus électropositif est le magnésium (de petite taille), et le Ni qui est le plus électronégatif (de grande taille) se qui a fait que le rapport des rayons atomiques est de 0.97.

1. Composés binaires AB_2 :

La relaxation structurale et l'optimisation ont été réalisées à partir des configurations ci-dessus. Les énergies de ces phases de Laves AB_2 ont été minimisées afin de déterminer les coordonnées atomiques internes.

Les coordonnées atomiques optimales obtenues à partir de la minimisation de l'énergie sont : Mg (Y et La), $4f$ (0.33, 0.67, 0.062), Ni $2a$ (0, 0, 0) et Ni $6h$ (0.83, 0.66, 0.25) pour la structure C14, Mg (Y et La) $8a$ (0.125, 0.125, 0.125) et Ni $16d$ (0.50, 0.50, 0.50) pour la structure C15, Mg (Y et La) $4e$ (0, 0, 0.093), Mg (Y et La) $4f$ (0.33, 0.67, 0.16), Ni $6g$ (0.50, 0.50, 0.50) et Ni $6h$ (0.16, 0.33, 0.25) pour la structure C36 (voir la figure 1).

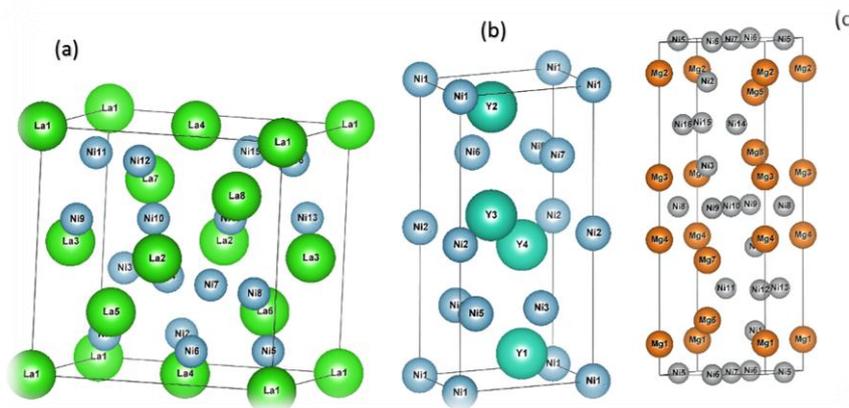


Figure III.1 : Les structures cristallines des trois différentes phases de Laves, (a) C15, (b) C14 et (c) C36.

1.1. Propriétés et stabilités structurales :

1.1.1. Tests de convergence :

Dans notre travail, et afin de pouvoir optimiser les paramètres structuraux des différents composés cristallisants dans différentes phases, on a été ramené à effectuer quelques tests de convergences. Le premier consiste à optimiser l'énergie de coupure E_{cut} minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant notre système et ce pour les trois composés étudiés (MgNi_2 , YNi_2 et LaNi_2).

Après avoir prélevé les E_{cut} des différents composés, on est passé au deuxième test, qui consiste à optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) dans le réseau réciproque.

Les tests de convergences des énergies E_{cut} ainsi que la discrétisation de la première zone de Brillouin sont présentés dans les figures 2 et 3 respectivement.

Pour l'ensemble des trois composés, la convergence a été obtenue pour les structures de types phases de Laves (C14, C15 et C36) à partir d'une mèche de $13 \times 13 \times 13$ pour la structure cubique C15 de type MgCu_2 , $13 \times 13 \times 11$ pour les deux structures hexagonales C14 et C36 de types MgZn_2 et MgNi_2 respectivement, et ce pour une énergie de coupure de : 310 eV.

Le choix de ces paramètres permet un compromis entre précision, gain sur le temps de calcul et la capacité de la mémoire.

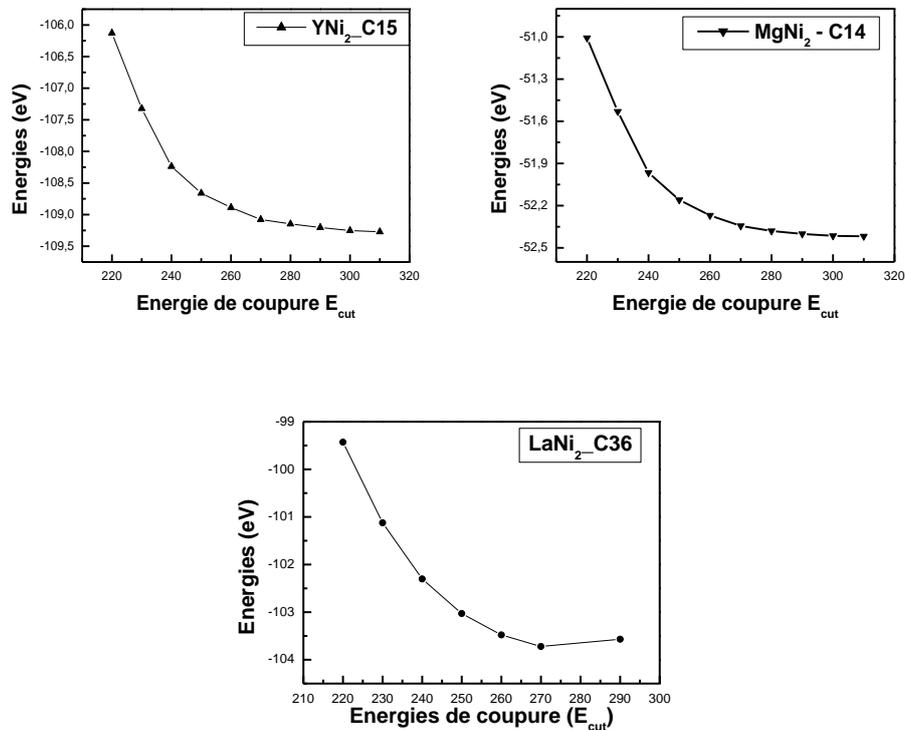


Figure III.2 : Tests de convergences des énergies de coupures E_{cut}

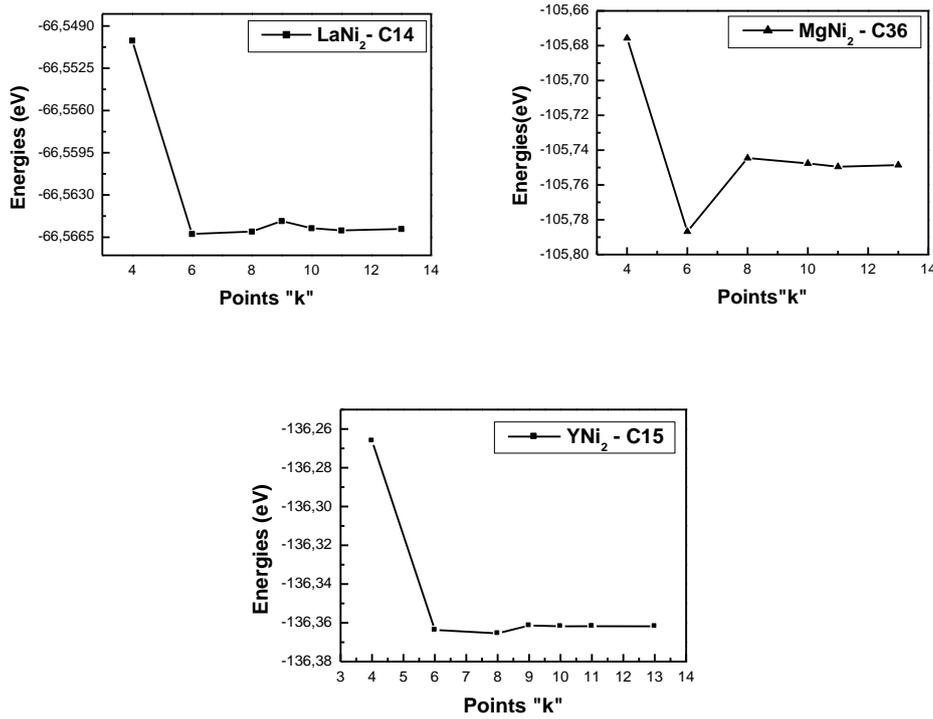


Figure III.3 : Nombre de points spéciaux « k »

1.1.2. Optimisations structurales des différents composés binaires :

L'optimisation structurale des trois composés cristallisant dans les différentes phases de Laves, s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du volume, ce dernier qui est égal à $V = a^3$ pour la structure cubique, et $V = a^3 \times \left(\frac{c}{a}\right) \times \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$ pour une structure hexagonale. L'ensemble optimal des paramètres est obtenu pour l'énergie minimale. Afin de tirer les valeurs optimales des paramètres de structures ainsi que l'énergie d'équilibre appropriée, les valeurs des énergies en fonction des différents volumes sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [6] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (I. 1)$$

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental.

Dans le tableau 2, nous avons présenté les paramètres de mailles (a et c) ainsi que les modules de compression B_0 des différents éléments qui constituent les composés étudiés (Y, Ni, La et Mg). Les résultats obtenus pour les composés XNi_2 (X : Mg, Y et La) sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 2 : calcul des paramètres de structures des différents éléments (a, b, c en Å) et les modules de compressions estimés en GPa, les références expérimentales sont citées entre parenthèses.

Paramètres/ métaux	Y	Ni	La	Mg
Valence	$s^1 d^2$	$d^8 s^2$	$5d^1 6s^2$	$3s^2$
Groupe spatial	$P6_3/mmc$	$Fm3m$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Paramètres de maille				
a = b	3.63 (3.65) ^a	3.523 (3.524) ^b	3.76 -	3.19 -
c	5.61 (5.73) ^a	- -	6.15 -	5.19 -
Module de Compression B_0 (GPa)	58.42 (58.56) ^a	196.53 (201.4) ^b	24.81 -	34.56 -

^aRef. [7], ^bRef. [8].

Tableau 3 : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, b et c), le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 . Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.

Structure	Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
C14 <i>g.s : P6₃ / mmc</i>	MgNi ₂	4.82	-	7.91	123.24	4.73
	LaNi ₂	5.18	-	8.68	96.71	4.54
	YNi ₂	5.08	-	8.34	117.30	4.27
C36 <i>g.s : P6₃/ mmc</i>	MgNi ₂	4.82	-	15.77	122.94	4.65
		4.91 ^a	-	15.29 ^a		
	LaNi ₂	5.19	-	17.27	96.67	4.63
	YNi ₂	5.08	-	16.67	118.39	4.098
C15 <i>g.s : Fd3m</i>	MgNi ₂	6.82	-	-	122.86	4.58
	LaNi ₂	7.38	-	-	99.28	4.11
	YNi ₂	7.18	-	-	119.2	4.55
		7.22 ^b	-	-	-	-
		7.16 ^b	-	-	-	-

^aRef. [9], ^bRef. [10].

A partir des deux tableaux 3 et 4, on remarque que les paramètres issus du travail actuel sont en bon accord avec ceux cités en références, aussi les composés binaires présentent une bonne dureté et ce grâce à leurs module de compression élevé

La figure 4 présente la variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois composés cristallisant dans les trois phases citées précédemment.

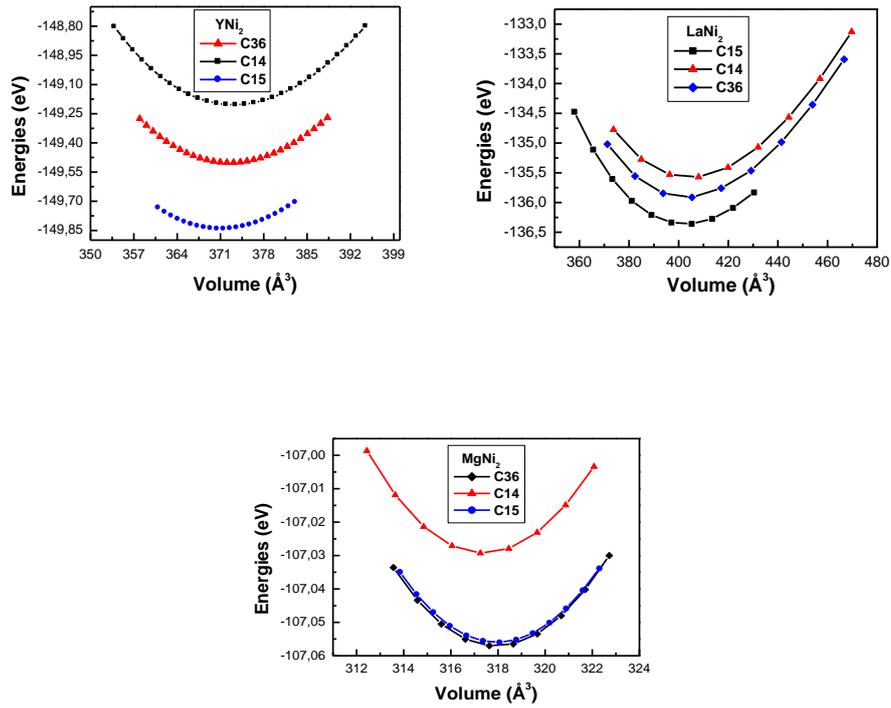


Figure III.4 : Variation des énergies totales en fonction du volume pour les composés LaNi_2 , MgNi_2 et YNi_2 dans les structures C14, C15, C36.

Les courbes des énergies en fonction des volumes calculées ont été ajustées par le biais de l'équation de Murnaghan, et les résultats obtenus montrent que la structure la plus stable pour le YNi_2 et le LaNi_2 est la structure cubique C15, tandis que pour le composé MgNi_2 cristallise dans la phases C36 qui est une structure type des phases de Laves (Figure 4).

1.1.3. Enthalpie de formation :

Afin de voir l'existence et la stabilité énergétique de ces composés nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formations des trois composés cristallisant dans les trois structures :

$$\Delta E_f = E_{tot}^{AB_2} - (E_{solid}^A + 2E_{solid}^B) \quad (I.2)$$

E_{solid}^A et E_{solid}^B représentent les énergies par atome des éléments A et B dans leurs états solides.

A température 0 K et une pression égale à 0 Pa, l'enthalpie est égale à l'énergie, $\Delta E_f(AB_2) = \Delta H_f(AB_2)$ [11].

Tableau 4 : Enthalpies de formation des composés binaires $MgNi_2$, $LaNi_2$ et YNi_2 cristallisant dans les trois structures C14, C15 et C36.

Composés	$\Delta H_{for.} (eV)$		
	C14	C15	C36
$MgNi_2$	-1.014	-1.019	-1.021
$LaNi_2$	-1.218	-1.316	-1.260
YNi_2	-1.405	-1.485	-1.442

A partir de ce tableau, nous pouvons constater que les enthalpies de formations des trois composés prennent des valeurs négatives indiquant une stabilité énergétique dans les différentes structures étudiées, et on remarque aussi que le composé YNi_2 présente des enthalpies de formation négatives par rapport aux deux autres composés.

2. Les composés ternaires $RENi_4Mg$ (RE : Y et La) :

La présente étude vise en premier lieu à déterminer et discuter des propriétés structurales, électroniques, mécaniques des composés ternaires à base de terres rares YNi_4Mg et $LaNi_4Mg$, et par la suite discuter l'effet de l'insertion d'atomes d'hydrogènes dans les deux composés pour différentes configurations.

2.1. Insertion des atomes d'Hydrogène dans le YNi_4Mg et $LaNi_4Mg$:

Pour étudier la stabilité énergétique des deux composés en présence des atomes d'hydrogène pour différentes concentrations, on s'est proposé d'évaluer l'énergie totale d'une maille primitive des deux composés et ce pour 1, 2, 3 et 4 atomes d'Hydrogène insérés (Figure 5).

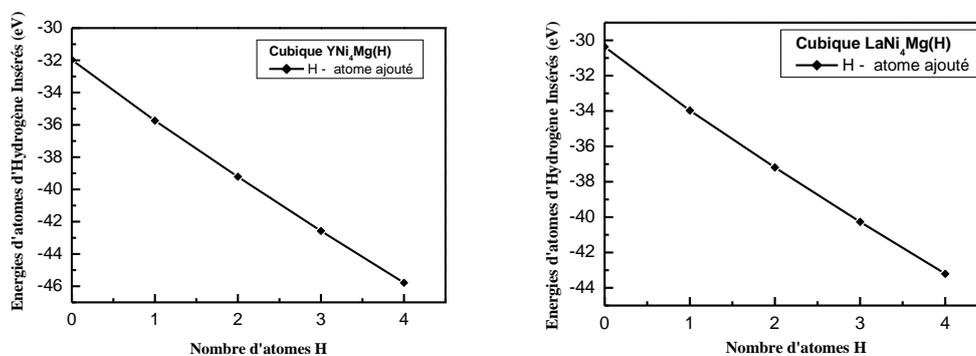


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale des deux composés en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène insérés

A partir de la figure 5, on remarque que pour l'ensemble des deux composés, le composé atteint une stabilité énergétique maximale pour 4 atomes d'hydrogène insérés à la fois.

Pour la suite du travail, et pour l'ensemble des hydrures étudiés, la contenance d'hydrogène se fait par des multiples de 4, pour le premier hydrure $RENi_4MgH$ (4 atomes de H), 8 atomes d'hydrogène pour le second hydrure $RENi_4MgH_4$ et 28 atomes d'hydrogène pour le $RENi_4MgH_7$.

2.2. Tests de convergences :

Afin de pouvoir obtenir des résultats significatifs, en ce qui concerne les propriétés physique des deux composés dans les quatre différentes configurations (Cubique $C15_b$, Cubique α - $RENi_4MgH$, Orthorhombique β - $RENi_4MgH_4$ et Cubique γ - $RENi_4MgH_7$) ou RE représente les deux terres rares Y et La (Figure 6). Nous avons commencé, tout d'abord, par faire des tests de convergences des paramètres de calculs, plus précisément, les tests de convergences des énergies de coupure E_{cut} ainsi la discrétisation de la première zone de Brillouin (points spéciaux), présentés dans les figures 7 et 8 respectivement.

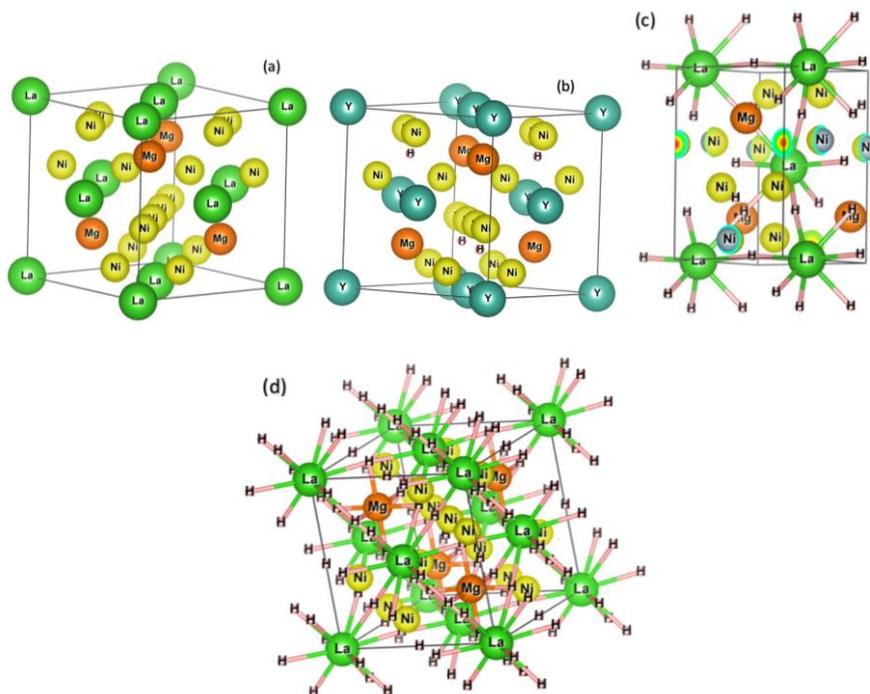


Figure III.6 : les différentes morphologies des deux composés $RENi_4Mg$ (RE : Y et La), purs et en présence de l'hydrogène, (a) structure cubique $C15_b$, (b) cubique α -H, (c) orthorhombique β -H₄ et (d) cubique γ -H₇

A partir des différents graphes constituant la figure 7, on remarque bien que la convergence est obtenue pour une grille de $13 \times 13 \times 13$ pour les différentes morphologies y compris la structure orthorhombique où la discrétisation de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque a été surestimée (vu que $a \neq b \neq c$).

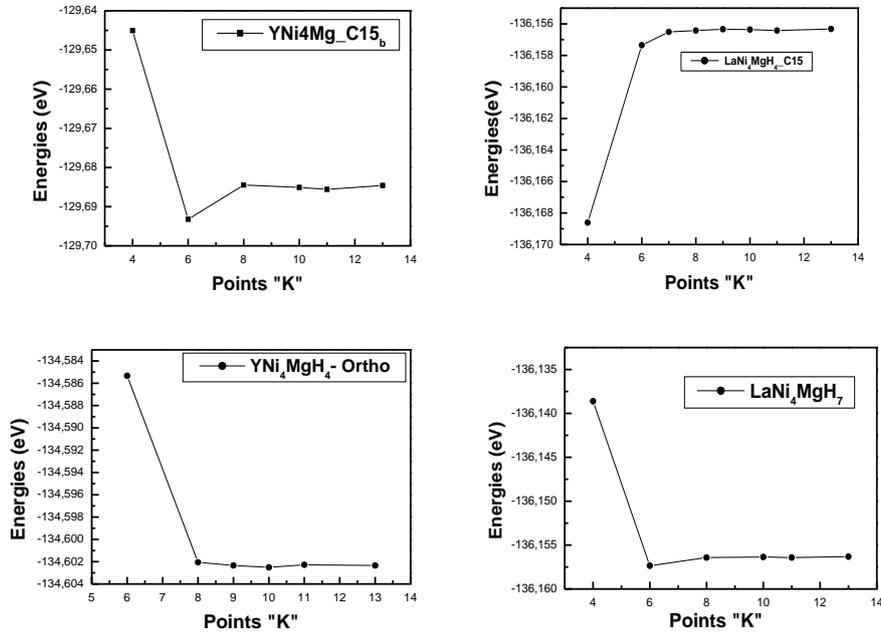
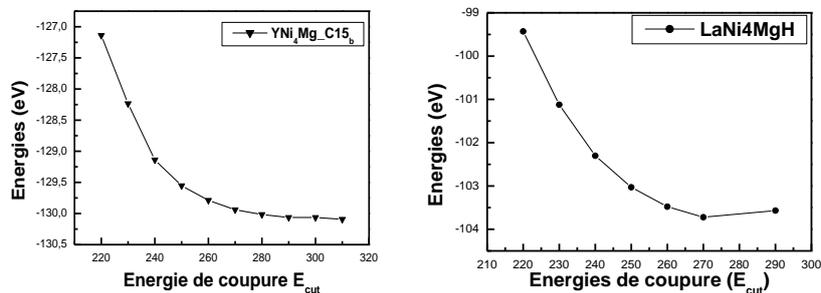


Figure III.7 : Test de convergence des nombre de points spéciaux « k »

La figure 8, résume les différentes courbes des énergies en fonction des énergies de coupures ($E=f(E_{cut})$). A partir des tests de convergences effectués, on constate que l'énergie de coupure de la structure cubique C15_b des deux composés est de $E_{cut}=310$ eV, celle de la structure cubique α -H, $E_{cut}=290$ eV, la structure orthorhombique β -H₄ est $E_{cut}=300$ eV, et $E_{cut}=320$ eV pour la structure cubique γ -H₇.



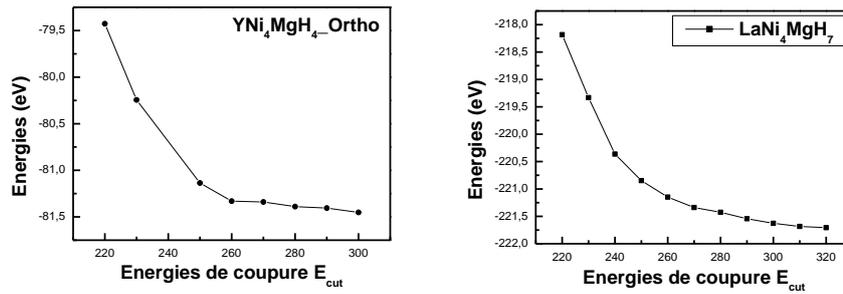
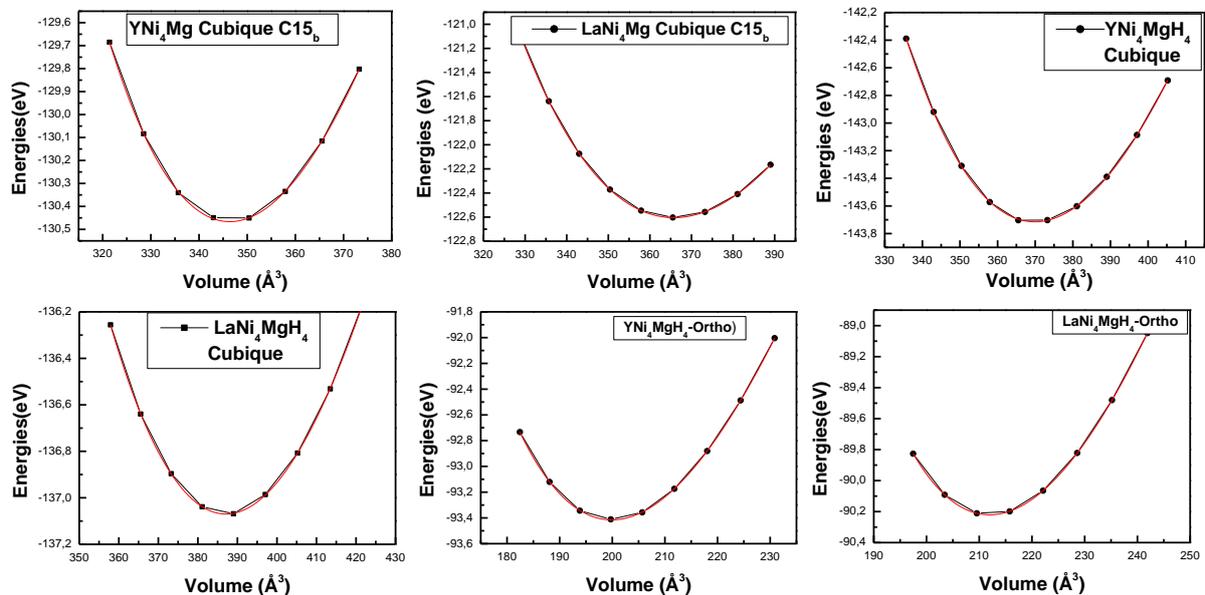


Figure III.8 : Test de convergence de l'énergie de coupe E_{cut} délimitant le nombre de fonction d'ondes planes

Pour la suite du travail on a pris en considération les paramètres optimisés des nombres de points spéciaux ainsi que les valeurs des énergies de coupures obtenues.

2.3. Propriétés structurales :

Les paramètres de structures ainsi que le module de compression des différents composés et leurs hydrures cristallisant dans les différentes morphologie ont été tirés à partir des optimisations des énergies en fonction des volumes $E=f(V)$ (Figure 9) et ce après un ajustement par le biais de l'équation de Murnaghan citée précédemment. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5, et les énergies d'équilibre ont été retenues pour le calcul des enthalpies de formations des composés purs et de leurs hydrures.



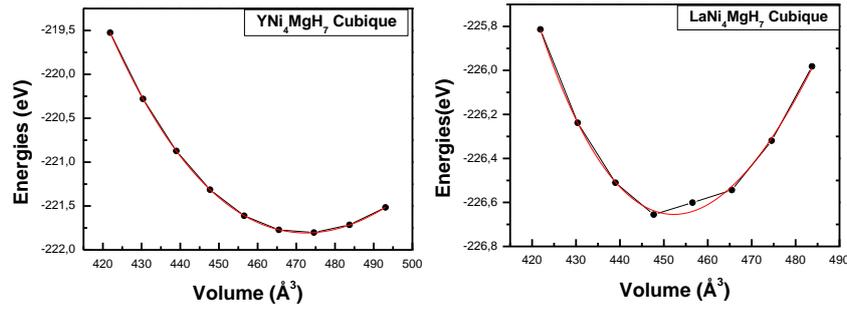


Figure III.9 : les optimisations des énergies en fonction des différents volumes et deux composés purs et de leurs hydrures

Tableau 5 : tableau récapitulatifs des différents paramètres de structures des deux composés RENi₄Mg (RE : Y et La) et de leurs hydrures

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B ₀	B' ₀
YNi ₄ Mg(C15 _b)	7.02 7.016 ^b	-	-	118.64 121.6 ^b	4.22
Cubique α-YNi ₄ MgH	7.17 7.43 ^b	-	-	113.56 117.0 ^b	4.15
Ortho.β-YNi ₄ MgH ₄	5.05 5.13 ^b	5.44 5.51 ^b	7.28 7.46 ^b	120.99 122.0 ^b	4.37
Cubique γ-YNi ₄ MgH ₇	7.68	-	-	112.38	4.61
LaNi ₄ Mg(C15 _b)	7.15 7.179 ^a	-	-	106.24	4.55
Cubique α-LaNi ₄ MgH	7.18 7.278 ^a	-	-	105.63	3.29
Ortho.β-LaNi ₄ MgH ₄	5.11 5.126 ^a	5.57 5.524 ^a	7.41 7.457 ^a	111.85	4.38
Cubique γ-LaNi ₄ MgH ₇	7.79 7.658 ^a	-	-	111.47	3.98

^a ref. [12]

^b ref. [13]

Les résultats regroupés dans le tableau 5, sont en très bon accord avec les références cités, et on remarque bien que nos calculs obtenus par le biais d'une simulation basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, sont sous-estimés par rapport aux autres références expérimentales et théoriques.

On remarque aussi qu'en injectant les atomes d'hydrogène dans les composés purs, le volume de ces derniers a augmenté d'environ 13%, responsable d'une transition de phase, de la phase cubique proche du C15_b vers une structure orthorhombique.

2.3.1. Enthalpies de formations :

Pour pouvoir vérifier la stabilité énergétique des composés ternaires purs et leurs hydrures nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de ces derniers, l'expression de l'enthalpie de formation pour les composés purs est :

$$\Delta E_f = E_{tot}^{AB_4C} - (E_{solid}^A + 4E_{solid}^B + E_{solid}^C) \quad (I.2)$$

E_{solid}^A , E_{solid}^B et E_{solid}^C représentent les énergies par atome des éléments A, B et C dans leurs états solides.

Pour les hydrures de ces composés, l'expression qui régit l'enthalpie de formation est la suivante :

$$\text{RENi}_4\text{MgH} : \Delta E_f = E_{tot}^{Hydrure} - (E_{solid}^A + 4E_{solid}^B + E_{solid}^C + \mu_H)$$

$$\text{RENi}_4\text{MgH}_4 : \Delta E_f = E_{tot}^{Hydrure} - (E_{solid}^A + 4E_{solid}^B + E_{solid}^C + 4\mu_H)$$

$$\text{RENi}_4\text{MgH}_7 : \Delta E_f = E_{tot}^{Hydrure} - (E_{solid}^A + 4E_{solid}^B + E_{solid}^C + 7\mu_H)$$

Où μ_H représente le potentiel chimique d'une demi molécule d'Hydrogène (vu que l'hydrogène n'existe pas à l'état solide à température ambiante), et est égal à 3.38 eV [14]

Les enthalpies de formations calculées sont regroupées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Enthalpie de formation des composés ternaires purs RENi₄Mg (RE : Y et La) et leurs hydrures.

Eléments	$\Delta H_{for.} (eV)$			
	Cubique RENi ₄ Mg	Cubique RENi ₄ MgH	Ortho. RENi ₄ MgH ₄	Cubique RENi ₄ MgH ₇
RE= Y	-3.01	-2.94	-3.58	-2.19
RE= La	-2.56	-2.79	-3.50	-4.91

A partir du tableau 6, on constate que toutes les énergies de formations des composés étudiés sont négatives indiquant une stabilité énergétique de toutes ces morphologies.

2.4. Etude des propriétés électroniques :

Les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons des deux composés RENi_4Mg ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}$) et leurs différents hydrures

2.4.1. Densités d'états électroniques :

Les DOS totales et partielles des deux composés YNi_4Mg et LaNi_4Mg sont représentés dans la figure 10. Pour les deux composés le niveau de Fermi sépare la bande de valence B_V de la bande de conduction B_C est pris comme origine d'énergies.

A partir de la figure 10, nous constatons que les DOS du Ni jouent un rôle dominant et très important, et reproduit d'une façon significatif la densité d'état électronique totale de l'ensemble des deux composés dans la région de -6 eV à 2 eV, et la présence des états électroniques du Y et La respectivement est négligeable, et ceci est valable aussi pour les états « p » des atomes de Mg. Donc le caractère métallique très prononcé est dû aux états « d » des atomes de nickel.

Des pics d'hybridations de mêmes intensités ont été observés au niveau de 2.5 eV et 3.5 eV pour le YNi_4Mg , entre les états d-Ni et les états d-Y donnant naissance à une liaison fortement covalente. De même pour le LaNi_4Mg entre les états d-Ni et f-La au niveau de 2.5 eV.

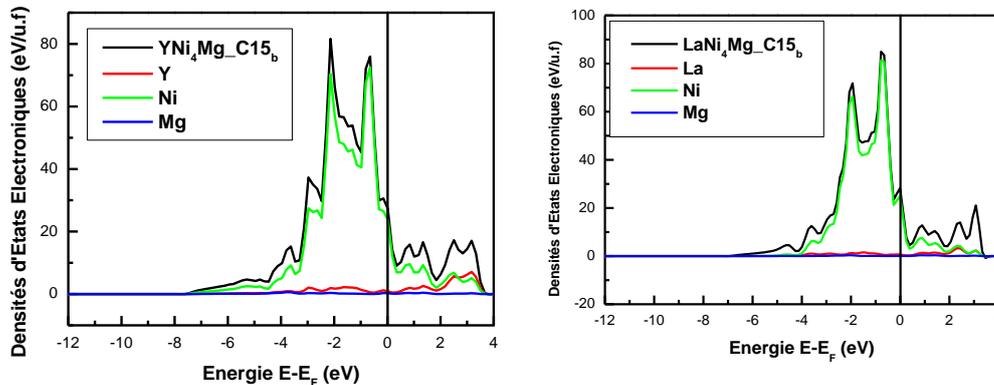


Figure III.10 : La densité d'états électroniques totale calculée pour YNi_4Mg et LaNi_4Mg cristallisant dans la phase cubique C15_b , accompagné par les DOS des constituants Y, La, Ni et Mg

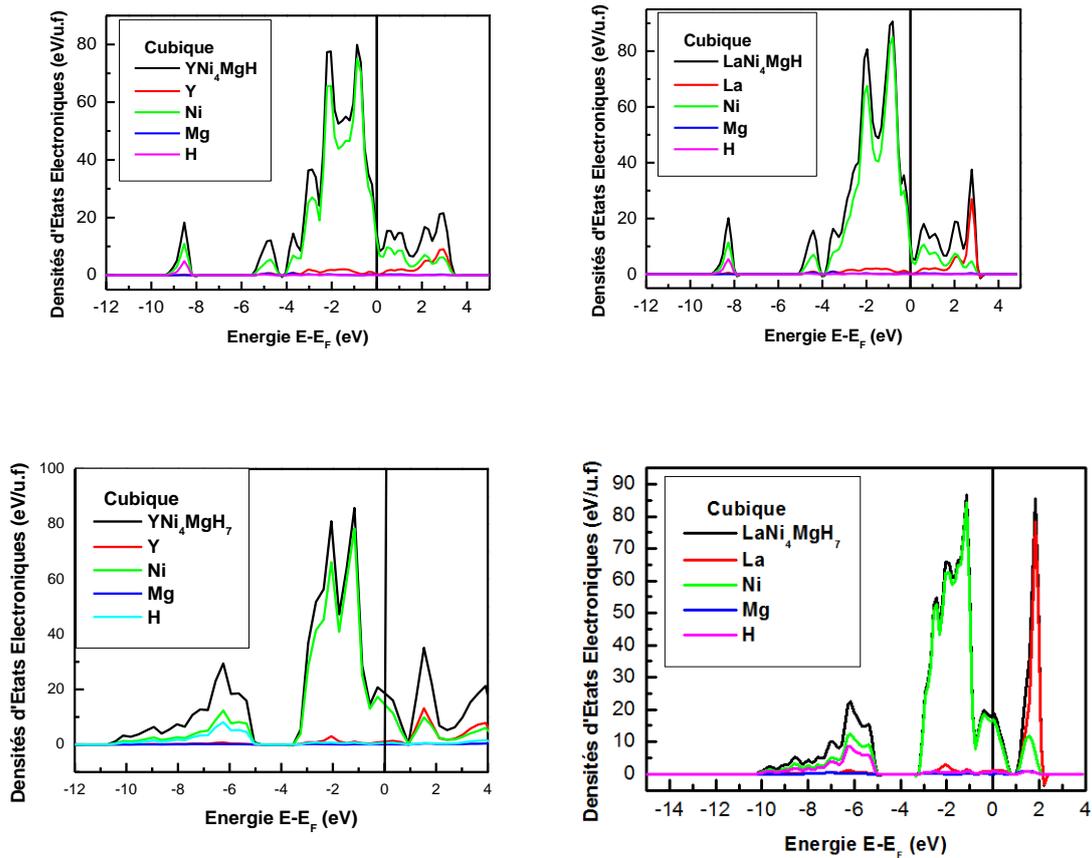


Figure III.11 : La densité d'états électroniques totale calculée pour les hydrides des deux ternaires à savoir le YNi_4MgH , YNi_4MgH_7 et LaNi_4MgH et $\text{LaNi}_4\text{MgH}_7$ cristallisant dans la phase cubique, accompagné par les DOS des constituants Y, La, Ni, Mg et H

La figure 11, regroupe les DOS totales et partielles des hydrides métalliques, cristallisant dans des structures cubiques à savoir le RENi_4MgH et $\text{RENi}_4\text{MgH}_7$ (RE : Y et La).

A partir de cette figure on remarque que le caractère métallique (d-Ni) des différents hydrides est resté de même intensité que celui pour les composés purs. Contrairement à ce qui a été mentionné en ce qui concerne la figure 10, d'une part, les pics d'hybridations entre le d-Ni et f-La sont d'intensités différentes et la liaison est donc covalente à caractère ionique (au niveau de ≈ 2.5 eV pour les deux composés YNi_4MgH et LaNi_4MgH). D'autre part, en augmentant la quantité d'atomes d'Hydrogène insérée, et on remarque bien l'apparition d'une hybridation entre d-Ni et s-H au niveau de -6 eV.

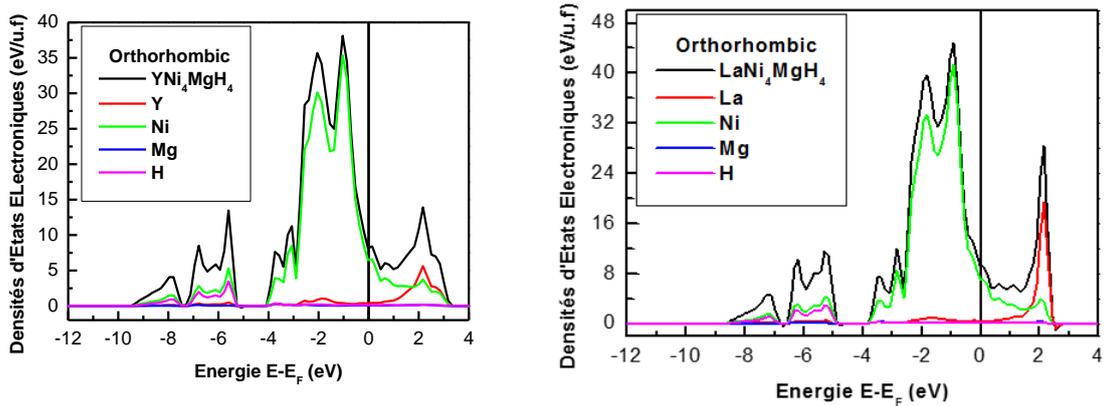


Figure III.12 : La densité d'états électroniques totale calculée pour les hydrures des deux ternaires à savoir le YNi_4MgH_4 et $\text{LaNi}_4\text{MgH}_4$ cristallisant dans la phase orthorhombique.

L'incorporation de 8 atomes d'hydrogène dans la maille cubique de type C15_b induit une déformation structurale vers une structure orthorhombique, et ceci est à l'origine de plusieurs changements dans l'allure des DOS de l' YNi_4MgH_4 et $\text{LaNi}_4\text{MgH}_4$, ces changements se traduisent par le déplacement du niveau de Fermi vers les énergies positives, induisant la réduction de la population électronique par un rapport de $\frac{1}{2}$ comparativement aux autres composés.

Aussi les hybridations entre d-Ni et s-H se décalent vers 5.5 eV et 5 eV pour le YNi_4MgH_4 et $\text{LaNi}_4\text{MgH}_4$ respectivement.

2.4.2. Densités de charges électroniques :

Afin de visualiser la nature des liaisons chimiques dans ces composés, nous nous sommes intéressés au calcul de la densité des charges électroniques. Les figures 13, 14 et 15 présentent les densités de charges électroniques calculées dans pour tous les composés RENi_4Mg , RENi_4MgH , $\text{RENi}_4\text{MgH}_4$ et $\text{RENi}_4\text{MgH}_7$ (RE : Y et La) respectivement.

La liaison de nature métallique est celle qui est dominante dans les différents composés étudiés. Les régions à haute concentration de charges électroniques (rouge ou jaune) correspondent à la distribution des électrons du cœur des atomes de l'Y, La, Ni, Mg et H qui comptent une faible contribution aux liaisons chimiques.

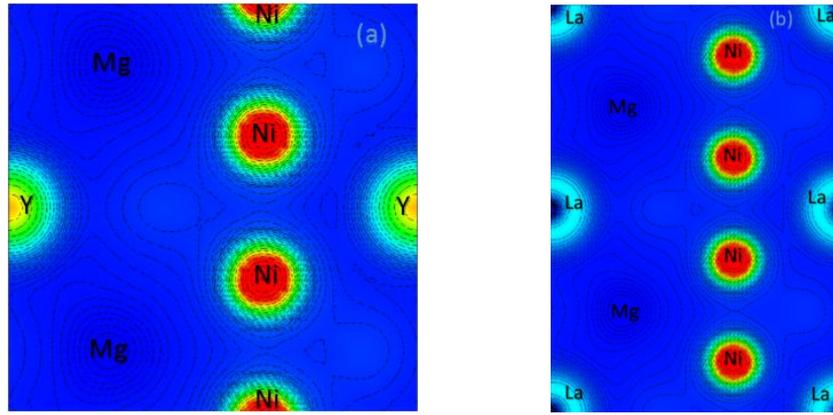


Figure III.13 : Les contours de densité de charges du : (a) YNi_4Mg suivant le plan $(0\bar{1}0)$, (b) LaNi_4Mg suivant le plan $(0\bar{1}0)$.

A partir de la figure 13, nous remarquons que les contours des atomes de Y et La sont de nature sphérique, alors que ceux des atomes de Ni sont légèrement déformés. Un léger chevauchement électronique a été observé entre les atomes Y-Y et La-La donnant lieu à une liaison covalente, tandis qu'au niveau des atomes de Ni le chevauchement électroniques est négligeable, et la distribution des électrons autour de ces derniers est uniforme se traduisant par une liaison métallique Ni-Ni. Quant au partage de charge entre les atomes de Mg qui est uniforme et important responsable de la liaison covalente, En outre la liaison Ni-Y et Ni-La a un caractère ionique, ce qui en accord avec se qui a été rapporté précédemment en DOS.

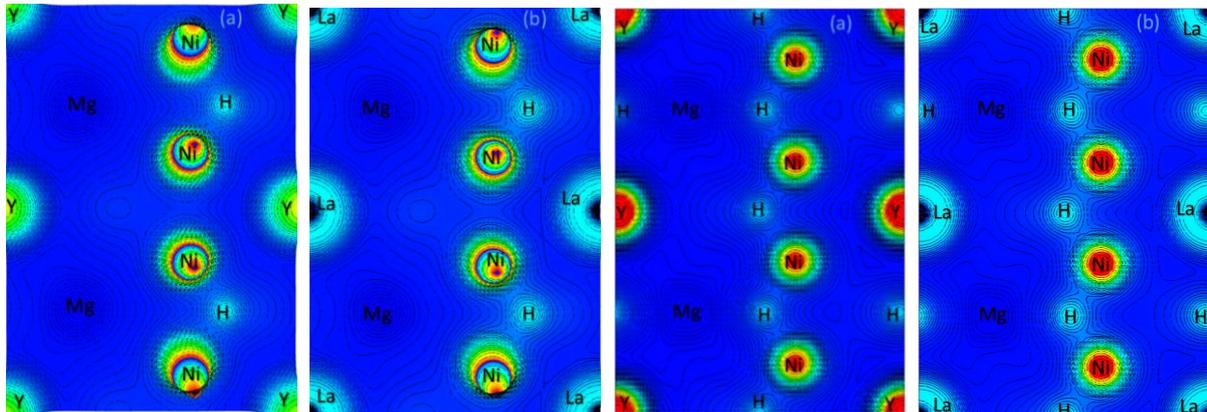


Figure III.14 : Les contours de densité de charges du : (a) et (b) côté gauche RENi_4MgH suivant le plan $(\bar{1}0\bar{1})$, (a) et (b) du côté droit $\text{RENi}_4\text{MgH}_7$ suivant le plan $(01\bar{1})$.

les distributions de charges électroniques des différents hydrures cristallisant dans les structures cubiques $\alpha\text{-C15}_b$ (coté droit) et $\gamma\text{-C15}_b$ (coté gauche) pour les deux terres rares Y et La ont été regroupées dans la figure 14 ci-dessus. Et on constate que pour les composés $\alpha\text{-C15}_b$ (RENi_4MgH), l'insertion des atomes d'hydrogène proche des atomes de Ni génère un transfert de charge considérable et création d'un dipôle induit, reflétant un caractère covalente-ionique entre Ni-H.

L'augmentation de la quantité d'atomes d'hydrogène comparativement aux RENi_4MgH (7 fois plus $\gamma\text{-C15}_b$ - $\text{RENi}_4\text{MgH}_7$) a fait que les atomes d'hydrogène ont pris place aussi entre les atomes cationiques (Y et La), ce qui a déformé les contours de charges de ces derniers se justifiant par une délocalisation de la charge électronique, et le caractère ionique s'amplifie en rajoutant Y-H (La-H) à celui du Ni-H.

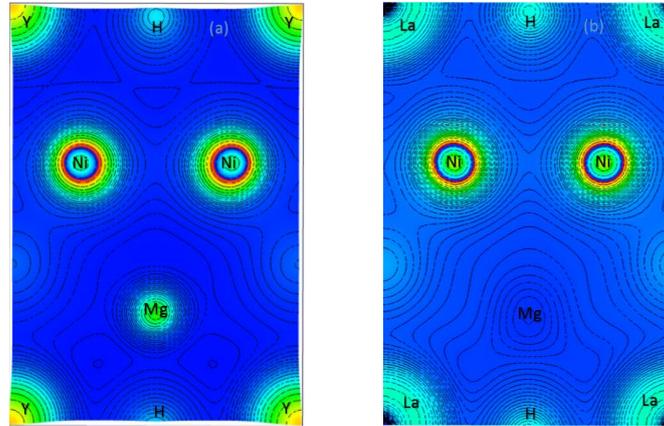


Figure III.15 : Les contours de densité de charges du : (a) YNi_4MgH_4 suivant le plan $(0\bar{1}0)$, (b) $\text{LaNi}_4\text{MgH}_4$ suivant le plan (010) .

La cristallisation des deux hydrures YNi_4MgH_4 et $\text{LaNi}_4\text{MgH}_4$ dans des structures orthorhombiques, a beaucoup influencé sur la nature des liaisons atomiques de mêmes types et ceux de types différents.

Effectivement, les contours de charges des atomes d'hydrogène responsable de la déformation des contours sphériques des cations (Y et La), a conduit à la génération d'un chevauchement considérables entre les atomes de Ni, ce qui a renforcé le caractère covalent de ces deux composés et fragilisant le fort caractère métallique existant auparavant en ses derniers.

La discussion des distributions des densités de charge pour les différents composés est en accord avec ce qui a été rapporté précédemment en analysant les densités d'états électroniques.

2.5. Etude des propriétés élastiques :

Afin de s'assurer de la stabilité des composés étudiés, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés élastiques des phases présentant de bonnes propriétés mécaniques, pour une éventuelle utilisation en batteries à hydrogène.

Les constantes élastiques déterminent la réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite [15-16]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), et la structure orthorhombique est caractérisée par les constantes élastiques (C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{23}). Le tableau 9 résume les constantes élastiques des différents composés dans les différentes phases. Il est à noter que ces

constantes calculées pour ces composés n'ont pas fait objet de mesures expérimentales préalables, à notre connaissance.

Le module d'élasticité peut être calculé par un grand nombre de méthodes *ab initio* qui existent dans la littérature [17-24]. Dans notre étude nous avons utilisé une approche basée sur les travaux de Mehl [18,19].

Afin de déterminer les constantes élastiques d'un cristal à l'aide du calcul de l'énergie totale, on déforme la maille élémentaire en changeant les vecteurs du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $R=(a,b,c)$ en une autre déformée $R'=(a',b',c')$ et cela en utilisant une matrice de contraintes δ telle que :

$$R'=R(1+\delta) \quad (III.1)$$

Où 1 représente la matrice unité.

La matrice de contraintes δ est définie comme suit :

$$\delta = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix}$$

L'énergie de déformation est donnée dans la notation de Voigt par :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \times \sum_{k=2}^n \sum_{i_1 \dots i_k} \frac{1}{k!} C_{i_1 \dots i_k} \delta_{i_1 \dots i_k} \quad (III.2)$$

$E(V_0, 0)$ représente l'énergie du cristal non déformé. V_0 et V sont respectivement, les volumes du cristal avant et après application de la contrainte. $C_{i_1 \dots i_k}$ étant à la $k^{\text{ième}}$ constante élastique du cristal. Et les composantes de déformations sont définies par :

$$\begin{cases} \delta_k = \delta_{ij} \text{ pour } k = 1,2,3 \\ \delta_k = 2\delta_{ij} \text{ pour } k = 4,5,6 \end{cases}$$

L'énergie $E(V, \delta)$ est évaluée en utilisant des calculs du premier principe. Un développement aux limites de Taylor de second ordre est employé pour l'ajustement des données numériques. Pour chacune des contraintes appliquées, l'énergie totale du système a été calculée pour huit déformations différentes ($x=\pm 0.01*n$; $n=1,4$). La relaxation des positions internes a été également effectuée pour l'ensemble des calculs. Les énergies E_i sont ensuite ajustées en fonction de la déformation x_i en utilisant le polynôme :

$$E(x) = a+b(x-x_0)^2+c(x-x_0)^3+(x-x_0)^4 \quad (III.3)$$

Cette procédure a été utilisée pour déterminer les trois constantes élastiques de la phase cubique et les neuf constantes de la structure orthorhombique. Les contraintes de déformation appliquées sont regroupées dans les tableaux 7 et 8 pour les systèmes cubique, et orthorhombique.

Tableau 7 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique. Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles. En calculant la constante de cisaillement tétragonale, $C_{11}-C_{12}$, et en utilisant la formule $B=(1/3)(C_{11}+2C_{12})$, il est possible d'extraire C_{11} et C_{12} .

Contrainte	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_{11} = -\delta_{22} = x; \delta_{33} = \frac{x^2}{1-x^2}$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
2	$\delta_{12} = \delta_{21} = x; \delta_{33} = \frac{x^2}{4-x^2}$	$\frac{1}{2}C_{44}x^2$

Tableau 8 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure orthorhombique de type CeCu₂. Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles.

Contrainte	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_{11} = x$	$\frac{1}{2}C_{11}x^2$
2	$\delta_{22} = x$	$\frac{1}{2}C_{22}x^2$
3	$\delta_{33} = x$	$\frac{1}{2}C_{33}x^2$
4	$\delta_{23} = \delta_{32} = x$	$2C_{44}x^2$
5	$\delta_{13} = \delta_{31} = x$	$2C_{55}x^2$
6	$\delta_{12} = \delta_{21} = x$	$2C_{66}x^2$
7	$\delta_{11} = 2x; \delta_{22} = \delta_{33} = -x$	$\frac{1}{2}(4C_{11} - 4C_{12} - 4C_{13} + C_{22} + 2C_{23} + C_{33})x^2$
8	$\delta_{11} = \delta_{33} = -x; \delta_{22} = 2x$	$\frac{1}{2}(C_{11} - 4C_{12} + 2C_{13} + 4C_{22} - 4C_{23} + C_{33})x^2$
9	$\delta_{11} = \delta_{22} = -x; \delta_{33} = 2x$	$\frac{1}{2}(C_{11} + 2C_{12} - 4C_{13} + C_{22} - 4C_{23} + 4C_{33})x^2$

Le tableau 9, regroupe les constantes élastiques calculées pour les deux composés YNi₄Mg et LaNi₄Mg cristallisant dans la phase de Laves C15_b et pour leurs hydrures RENi₄MgH et RENi₄MgH₇ cristallisant dans une structure cubique et le RENi₄MgH₄ cristallisant dans la structure orthorhombique.

Tableau 9 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa de l'ensemble des composés étudiés

Composés	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₃
Cubique C15 _b YNi ₄ Mg	250.57	-	-	95.84	-	-	52.68	-	-
Cubique YNi ₄ MgH	255.74	-	-	80.93	-	-	57.47	-	-
Orthorhombique YNi ₄ MgH ₄	275.66	228.26	111.47	66.55	66.75	54.39	82.80	16.88	21.79
Cubique YNi ₄ MgH ₇	241.13	-	-	62.4	-	-	90.03	-	-
Cubique C15 _b LaNi ₄ Mg	238.17	-	-	77.56	-	-	40.27	-	-
Cubique LaNi ₄ MgH	202.82	-	-	73.93	-	-	57.04	-	-
Orthorhombique LaNi ₄ MgH ₄	270.29	202.43	103.18	61.52	62.13	48.79	71.29	71.26	77.87
Cubique LaNi ₄ MgH ₇	230.62	-	-	66.95	-	-	103.79	-	-

A partir du tableau 9, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} peuvent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [24] ci-dessous indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables.

- **Structure Cubique :**

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{12} < B < C_{11}$$

- **Structure Orthorhombique :**

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0), (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0), (C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0),$$

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$$

$$(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0)$$

$$\frac{1}{3}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) < B < \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33})$$

2.5.1. La structure cubique :

Le module de compression et de cisaillement décrivent souvent le comportement élastique du matériau. Dans le cas des cristaux simples, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (v) [25] et de Reuss (r) [26]. Pour le cas de la structure cubique, le module de compression B et le module de cisaillement G ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (III.4)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (III.5)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (III.6)$$

Et la résultante du module de cisaillement G est obtenue à partir de l'expression suivante :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (III.7)$$

Le module de Young E se présente comme suit :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (III. 8)$$

Le coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A peuvent être calculés en fonction des constantes élastiques à partir des expressions suivantes :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (III. 9)$$

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (III. 10)$$

2.5.2. La structure orthorhombique :

Pour une structure orthorhombique, le module de compression B et le module de cisaillement G sont calculés à l'aide de l'approximation de Voigt (v) et de Reuss (r) et ceci en utilisant les expressions suivantes :

$$G_V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15} (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{15} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (III. 11)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15} (S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15} (S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{3}{15} (S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (III. 12)$$

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9} (C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (III. 13)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13}) \quad (III. 14)$$

Le comportement élastique du matériau dépend du module de compression B et du module de cisaillement G et ceci en utilisant les approximations de Voigt (v) et de Reuss (r) qui se présente comme suit :

$$G = \frac{1}{2} (G_R + G_V) \quad , \quad B = \frac{1}{2} (B_R + B_V) \quad (III. 15)$$

Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν dépendent des valeurs de B et G calculés précédemment sont définis par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad , \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (III. 16)$$

Sachant que :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{11} = \frac{C_{22}C_{33} - C_{23}^2}{D} \\ S_{22} = \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{D} \\ S_{33} = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{D} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \\ S_{55} = \frac{1}{C_{55}} \\ S_{66} = \frac{1}{C_{66}} \\ S_{12} = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23}}{D} \\ S_{13} = \frac{C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}}{D} \\ S_{23} = \frac{C_{11}C_{23} - C_{13}C_{12}}{D} \end{array} \right. \quad (III.17)$$

$$\text{Et : } D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22} \quad (III.18)$$

Les propriétés mécaniques calculées pour la structure orthorhombique sont regroupées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G.

Le rapport B/G nous renseigne sur la ductilité du matériau, si le rapport B/G est supérieur ou égale 1.75, composé étudié aurait une ductilité appréciable. Le rapport B/G des deux composés dans la structure orthorhombique est inférieur à la valeur critique 1.75, et nous pouvons remarquer aussi que le module de Young E, qui renseigne sur la rigidité du matériau est fort pour un module de compression B et de cisaillement G considérablement réduit.

Composés	B _R	G _R	B _V	G _V	B	G	E	ν	B/G
Ortho. YNi ₄ MgH ₄	45.52	71.21	95.37	45.44	70.45	58.33	137.14	0.18	1.21
Ortho. LaNi ₄ MgH ₄	30.89	58.79	112.97	35.19	71.93	46.99	115.77	0.23	1.53

Le coefficient de Poisson qui est compris entre -1 et +0.5 le matériau est dit covalent à caractère ionique [27]. Ceci valide les résultats obtenus précédemment avec l'analyse des propriétés électroniques.

On conclut que les deux composés cristallisant dans la structure orthorhombique présentent des propriétés mécaniques limitées, et ceux à cause de leur forte rigidité, ductilité réduite, le caractère ionique, rend ces composés fragiles (proche céramique), ce qui est contraignant pour l'industrie des nouvelles batteries.

Tableau 11 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), facteur d'anisotropie A , coefficient de Poisson ν et rapport B/G des différents composés cités cristallisant dans les phases cubiques.

Composés	B	G	E	A	ν	B/G
YNi₄Mg (C15_b)	118.64	97.07	228.82	0.97	0.18	1.22
YNi₄MgH	123.56	87.78	212.92	0.82	0.21	1.41
YNi₄MgH₇	140.39	67.36	174.23	0.83	0.29	2.08
LaNi₄Mg (C15_b)	106.24	74.87	181.89	0.99	0.21	1.42
LaNi₄MgH	105.63	73.51	179.01	1.01	0.22	1.44
LaNi₄MgH₇	146.07	65.51	170.97	1.06	0.31	2.23

A partir du tableau 11, on en déduit qu'en cristallisant dans des structures cubiques pour les composés purs ou hydrures, ces derniers possèdent des modules de compressions B et de cisaillements G nettement plus élevés par rapport à ceux de la structure orthorhombique, justifiant la bonne dureté de ces phases.

Pour le premier composé YNi₄Mg, quand il cristallise dans la structure cubique C15_b, son facteur d'anisotropie est d'environ l'unité, signifiant que l'élasticité est isotrope. Ceci est valable pour l'autre composé LaNi₄Mg qui est égale à 0.99. Le facteur d'anisotropie est d'environ 0.82 et 0.83 (< 1) pour les structures cubiques YNi₄MgH et YNi₄MgH₇ indiquant une légère perte d'élasticité, tandis que pour le cas du LaNi₄MgH ($A=1.01$) et 1.06 pour LaNi₄MgH₇ et l'élasticité est parfaitement sauvegardée.

Nous remarquons que le B/G de YNi₄MgH₇ et LaNi₄MgH₇ est nettement supérieure que dans les autres phases et est supérieur à 1.75 donc les deux composés riches en hydrogène présentent une bonne ductilité.

Un module de Young élevé couplé au coefficient de Poisson qui est compris entre -1 et 0.5 indique que ces composés présentent une bonne rigidité.

De ce fait, on en conclut qu'en cristallisant dans la phase cubique riche en hydrogène $\text{RENi}_4\text{MgH}_7$ (28 atomes) les deux composés présentent de très bonnes propriétés mécaniques pour des éventuelles applications dans le stockage d'hydrogène.

Référence :

- [1]- G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [2]- G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [3]- G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [4]- Y. Kitano, M. Takata, Y. Komura, *J. Microsc.* 142 (1986) 181.
- [5]- J. Hafner, in: F.R. de Boer, D.G. Pettifor (Eds.), *The Structures of Binary Compounds*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 147.
- [6]- F. Birch, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.
- [7]- W. Yu, N. Wang, X. Xiao, B. Tang, L. Peng, W. Ding, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1400.
- [8]- C. Deluque Toro, S. Ramos de Debiaggi, A.M. Monti, *Physica B* 407 (2012) 3236-3239.
- [9] J.L.C. Daams, P. Villars, J. H. N. Van Vucht, *Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases*, ASM International (1991).
- [10]- A Lindbaumy, J HafnerZ, E Gratzky and S HeathmanX, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998) 2933–2945.
- [11] C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, *Comput. Mater. Sci.* 51 (2012) 146.
- [12] L.F. Cheng, J.X. Zou, X.Q. Zeng, W.J. Ding, *Intermetallics* 38 (2013) 30-35
- [13] A. Larabi, Hydrogen effect on electronic and magnetic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: Ab initio study. 2016
- [14] J.-G. Roquefere, S. F. Matar, J. Huot, J.-L. Bobet, *Solid State Sciences* 11 (2009) 1971–1978.
- [15]- J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).
- [16]- S. Bhagavantam, *Crystal symmetry and physical properties* (Academic Press), London, New York (1996).
- [17]- M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford : Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [18]- Y. Le page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 174103.
- [19]- Y. Le page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 104104.
- [20]- M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [21]- M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311.

- [22]- F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094113.
- [23]- L. Fast and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17431.
- [24]- M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 41 (1985) 494.
- [25]- M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 45 (1989) 20.
- [26]- M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1956).
- [27]- W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Teubner (1928).
- [28]- Reuss.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Les objectifs que nous nous sommes définis dans ce travail sont d'évaluer et analyser par le biais de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des intermétalliques de type phase de Laves des composés à base de terres rares $RENi_4Mg$ (RE : Y et La), et apprécier l'effet de l'hydrogène sur ces composés.

Nous avons commencé par étudier la stabilité structurale des composés parents YNi_2 , $LaNi_2$ et $MgNi_2$ dans les trois phases de Laves (la phase cubique C15, la phase hexagonale C14 et la phase hexagonale C36), cette étude a montré que le composé YNi_2 et $LaNi_2$ cristallisent dans la phase cubique C15, tandis que le dernier composé $MgNi_2$ cristallise dans la phase hexagonale C36. Cette étude nous a montré également que les phases de Laves malgré leurs différences morphologiques, ont presque le même volume d'équilibre facilitant ainsi la transition de phase.

La deuxième majeure partie du travail a été réservée à l'évaluation des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des deux composés YNi_4Mg et $LaNi_4Mg$ et leurs hydrures. Et à partir de l'analyse des propriétés structurales on a remarqué qu'en injectant les atomes d'hydrogène dans les composés purs, le volume de ces derniers a augmenté d'environ 13%, responsable d'une déformation structurale remarquable provoquant ainsi une transition de phase, de la phase cubique proche du $C15_b$ vers une phase orthorhombique.

Suite aux résultats quand on a obtenu, on a constaté, que l'insertion d'atomes d'hydrogène dans la matrice du composé pur se fait par 4 atomes à la fois, préservant ainsi la stabilité énergétique (symétrie) du composé en question.

L'étude des propriétés électroniques et mécaniques de ces composés a montré aussi que la transition de phases provoquée par l'insertion des atomes d'hydrogène ($RENi_4MgH_4$) a eu un impact indésirable sur les propriétés électroniques et mécaniques, et ce en accentuant le caractère ionique dans ces composés les rendant rigides et fragiles.

Tandis que les deux derniers composés riches en hydrogène $\text{RENi}_4\text{MgH}_7$ et cristallisant dans une structure cubique, ont manifesté des propriétés électroniques et mécaniques remarquables, faisant d'eux des bons candidats pour une éventuelle application dans l'industrie des batteries de nouvelles générations.

Comme perspectives, on se propose de pallier le problème de transition de phase de la structure cubique vers celle orthorhombique en étudiant l'alliage $\text{RENi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ et ces hydrures et ce afin d'ouvrir la structure C15_b (jouer sur la compacité du composé).

Abstract:

The intermetallic Laves phase's compounds divide into two families. The family of binaries of chemical formula AB_2 , which group together three distinct, phases (two hexagonal C14 and C36, and a cubic type C15). That see their applications mainly in the thermal coatings of gas turbines in order to improve their mechanical strengths, also in Energy storage (Hydrogen Batteries). In recent years, these compounds AB_2 have presented technological limits with regard to the quantity of Hydrogen stored at a temperature T different from the ambient temperature.

In order to remedy these storage anomalies related to temperature, the interest of the research community in materials has turned to the second family of these intermetallic compounds with AB_5 formula and $C15_b$ cubic structure, which has a much better storage capacity than those, presented above at room temperature.

However, several compounds belonging to the AB_5 family undergo phase transitions from the cubic phase $C15_b$ of space group $F4\bar{3}m$ to an orthorhombic phase of space group $Pmn2_1$. These phase transitions affect the mechanical and thermodynamic properties and subsequently the quantity of hydrogen atoms stored in these compounds.

In this work, using ab initio calculations based on DFT theory, we will evaluate the structural, electronic and mechanical properties of rare earth intermetallic compounds YNi_4Mg and $LaNi_4Mg$ in the presence of Hydrogen and see if the phase transition to the orthorhombic phase can be avoided by the substitution of Ni with other metallic elements.

Keywords: Intermetallic, Laves phases, Rares Earth compounds, Hydrogen storage, orthorhombic transition phase.

Résumé :

Les composés intermétalliques de types phases de Laves se divisent en deux familles. La famille des binaires de formule chimique AB_2 qui regroupe trois phases distinctes (deux hexagonales C14 et C36, et une cubique de type C15) qui voient leurs applications principalement dans les revêtements thermiques des turbines à gaz afin d'améliorer leurs résistances mécaniques, aussi dans le stockage d'énergie (Batteries d'Hydrogène), ces dernières années ces composés AB_2 ont présenté des limites technologiques en ce qui concerne la quantité d'Hydrogène stockée à une température T différentes de la température ambiante.

Afin de remédier à ces anomalies de stockage liées à la température, l'intérêt de la communauté de chercheurs en physique des matériaux s'est tourné vers la deuxième famille de ces composés intermétalliques de formule AB_5 de structure cristalline du type $MgCu_4Sn$ appelée phases cubique $C15_b$ qui quant à elle présente une capacité de stockage nettement meilleure que celles présentées précédemment et ceci à température ambiante.

Toutefois, plusieurs composés faisant partie de la famille AB_5 subissent des transitions de phases de la phase cubique $C15_b$ de groupe spatial $F4\bar{3}m$ vers une phase orthorhombique de groupe spatial $Pmn2_1$. Ces transitions de phases affectent les propriétés mécaniques et thermodynamiques et par la suite la quantité d'atomes d'Hydrogène stockée dans ces composés.

Dans ce travail, en utilisant les calculs du premier principe basés sur la théorie de la DFT, on s'intéressera à l'évaluation des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés intermétalliques à base de Terres Rares YNi_4Mg et $LaNi_4Mg$ en présence de l'Hydrogène, et voir si la transition de phase vers la phase orthorhombique peut être évitée par la substitution du Ni par d'autres éléments métalliques.

Mots clés : Intermétalliques, phases de Laves, Composés à base de terres rares, stockage d'Hydrogène, transition de phases orthorhombique.

ملخص:

المركبات من صنف سبائك لافز Laves تنقسم إلى عائلتين، عائلة الثنائيات ذات الصيغة الكيميائية AB_2 التي تجمع ثلاث أنواع (إثنان منها ذات صيغة سداسية وأخرى ذات صيغة مربعة) والتي توجه للاستعمال في مجالات التلحيم والتغطية الواقية من الحرارة والأكسدة، أساساً في طاحونات الغاز لتحسين من خصائصها الميكانيكية، ومؤخراً حتى في مجال تخزين الهيدروجين (بطاريات الهيدروجين). خلال السنوات الأخيرة، عائلة الثنائيات قد أظهرت بعض الحدود التكنولوجية وهذا على حساب كمية الهيدروجين المخزنة في درجة حرارة عادية.

للعمل على رفع هذه العوائق، تطرقنا للعمل على عائلة الثلاثيات ذات الصيغة الكيميائية AB_5 ذات التركيبة البلورية المربعة من نوع $C15_b$ التي تتميز بقدرتها تخزين جد عالية وهذا في درجة حرارة عادية.

مع هذا، العديد من المركبات التي تنتمي إلى هذه العائلة تقوم بتحويلات جسمية من الحالة المربعة إلى الحالة المستطولة، هذه التحويلات تؤثر على الخصائص الميكانيكية والديناميكية الحرارية، زيادة على كمية الهيدروجين المخزنة.

من خلال هذا العمل، وساندا على طريقة المحاكاة من نوع ab initio وهذا بإمكاننا تفادي التحول الهيكلي بإضافة بعض الذرات من المعادن الأخرى.

الكلمات المفتاحية: السبائك، هياكل Laves، مركبات ذات الأراضي النادرة، تخزين الهيدروجين، التحول الهيكلي الاستطالي.