

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR
ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

DOMAINE : Sciences de la Matière
FILIÈRE : Physique
OPTION : Nanomatériaux et Applications

Étude ab initio du stockage d'hydrogène dans l'intermétallique TiFe

par

Ahlam KHADRAOUI

Jury de soutenance

Nadia Bensebaa	Présidente	Prof.	Univ. Annaba
Fatima Zohra Bentayeb	Directrice de thèse	Prof.	Univ. Annaba
Kamel Alioua	Examineur	Prof.	Univ. Souk Ahras
Sabiha Amara Korba	Examinatrice	Prof.	Univ. Annaba
Rahima Boulechfar	Examinatrice	MCA	Univ. Skikda

Juin 2018

Résumé

Le but de cette thèse est l'étude du stockage d'hydrogène à l'état solide dans l'intermétallique TiFe. L'intermétallique B2-TiFe est en effet l'un des matériaux les plus intéressants pour le stockage d'hydrogène grâce à son faible coût et à son caractère réversible d'hydruration/déhydruration aux conditions de température et de pression proches de l'ambiante. Dans cette étude, nous nous intéressons aux propriétés structurales et électroniques de l'intermétallique équiatomique TiFe avant et après son hydrogénation. L'étude des propriétés structurales et électroniques de TiFe ainsi que celles des hydrures FeTiH, FeTiH₂ et de FeTiH₄ est effectuée en utilisant le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation of Thousand of Atoms). Nos calculs sont basés sur les premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la combinaison de la méthode des pseudo-potentiels et la méthode de la combinaison locale des orbitales atomiques LCAO (Local Combination of Atomic Orbitals). Les résultats obtenus montrent que la formation des hydrures est accomplie principalement par l'hybridation des orbitales d du fer et des orbitales s de l'hydrogène. En effet, l'insertion de l'hydrogène dans le réseau de l'intermétallique TiFe induit une augmentation de la distance interatomique Fe-Fe, Ti-Ti et Fe-Ti et une diminution de la distance Fe-H. Ce comportement est témoin d'un affaiblissement de la liaison métallique et d'une forte interaction entre le fer et l'hydrogène. Ces résultats montrent aussi que l'hydruration est accompagnée d'une diminution de l'énergie de Fermi et une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi, indiquant que l'intermétallique TiFe est plus stable que ses hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄. Ce résultat est essentiel pour le stockage d'hydrogène.

Mots clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ; stockage d'hydrogène ; système TiFe-H ; énergie de formation.

Astract

The aim of this thesis is to study the hydrogen storage at solid state in the TiFe intermetallic. The intermetallic B2-TiFe is indeed one of the most promising of materials for hydrogen storage due to its low cost and its reversible character hydriding/dihydriding at or near ambient conditions. Here we report on the use of the local combination of atomic orbitals (LCAO) implementation through the ab initio DFT code SIESTA to study the structural and electronic properties of the clean TiFe and its hydrides TiFeH, TiFeH₂ and TiFeH₄. The obtained results show that the formation of hydrides is accomplished mainly by the hybridization of the d iron and the s hydrogen orbitals. In fact, the hydrogen insertion in the TiFe matrix leads to the increase of the Fe-Fe, Ti-Ti and Fe-Ti atomic distances as well as the decrease of the Fe-H interatomic distance. This behaviour is indicative of a weakening of metallic bonds and a strong interaction between iron and hydrogen. They also indicate that the hydrogenation is accompanied by the decrease of the Fermi energy and the increase of the density of states at the Fermi level, demonstrating that the TiFe intermetallic is more stable than its hydrides TiFeH, TiFeH₂ and TiFeH₄. This last result is crucial for the storage of hydrogen.

Keywords : Density functional theory (DFT) ; Hydrogen storage ; TiFe-H system ; Formation energy.

ملخص

الهدف من هذه الرسالة هو دراسة تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة لنصف المعدن (TiFe) . هيدريد المعادن هو موضوع عدة دراسات للبحث العلمي المكثف الذي يهدف الى تحسين أداء الهيدروجين المخزن . نصف المعدن حديد-تيتان (TiFe) هو واحد من أهم المواد التي تستعمل لتخزين الهيدروجين وذلك بسبب تكلفتها المنخفضة و طابعها القابل للعكس في أو بالقرب من الظروف المحيطة . في هذه الدراسة استعملنا الجمع المحلي للمدارات باعتماد نظرية التابعية للكثافة (DFT) و طريقة الكمون الجزئي ، و باستعمال الكود SIESTA تم دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية للنظام حديد-تيتان و كذلك الانظمة الهيدريدية TiFeH و TiFeH₂ و TiFeH₄ ، و كذلك التفاعلات الكيميائية للنظام حديد-تيتان تحت الهدرجة . النتائج المتحصل عليها تبين أن تكوين الهيدرات يتم بواسطة التهجين بين المدارات d للمعادن و المدارات s للهيدروجين ، كما تشير الدراسة الى أن عملية الهدرجة يرافقها انخفاض في طاقة فرمي (Fermi) و زيادة الكثافة في مستوى فرمي (Fermi) . هذا يدل على أن نصف المعدن حديد-تيتان أكثر استقرارا من الهيدريدات TiFeH و TiFeH₂ و TiFeH₄ . هذه النتيجة هي أساسية بالنسبة لتخزين الهيدروجين .

الكلمات المفتاحية : نظرية التابعية للكثافة (DFT) ؛ تخزين الهيدروجين ؛ النظام TiFe-H ؛ طاقة التشكل .

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopies des solide (LM2S) de l'université Badji Mokhtar-Annaba sous la direction du Professeur Fatima Zohra BENTAYEB que je remercie pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail de thèse. Ses multiples conseils et ses vastes connaissances de la physique m'ont permis d'accomplir ce travail dans de très bonnes conditions. J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines, d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à Mme Nadia BENSEBAA, professeur à l'Université de Badji Mokhtar-Annaba, qui a bien voulu accepter de présider le jury de soutenance.

Je remercie respectueusement M. Kamel ALIOUA, professeur à l'Université de Souk Ahras, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Mes remerciement vont également à Mme Sabiha AMARA KORBA, professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Mme Rahima BOULECHFAR, maître de conférences à l'Université de Skikda, qui a bien accepté de faire partie du jury.

Je remercie particulièrement M. Réda ATTALLAH, professeur à l'Université de Annabe, pour sa disponibilité et son support technique.

Enfin, je tiens à remercier toute l'équipe du Laboratoire LM2S et, en particulier, mes deux amies Thaounza et Meriem.

Dedicace

Je dédie ce travail

A mes parents qui ont toujours été là pour moi tout au long de mes études.

A mon mari, qui m'a beaucoup aidée à devenir ce que je suis et pour sa présence à mes côtés.

A mon cher fils Sadjed, à mes frères et mes soeurs.

A mes professeurs, qui m'ont aidée à améliorer mes connaissances en me donnant informations et conseils.

A mes amies et à tous ceux qui me sont chers.

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction	11
1 Généralités	13
1.1 Stockage de l'hydrogène	13
1.1.1 Stockage sous pression	13
1.1.2 Stockage liquide	14
1.1.3 Stockage solide	14
1.2 Hydrures	15
1.2.1 Les hydrures métalliques	16
1.2.2 Synthèse des hydrures	17
1.3 Principales familles de composés intermétalliques	18
1.3.1 Composés de type AB_5	18
1.3.2 Composés de type AB_2	18
1.3.3 Composés de type AB	19
1.4 Propriétés thermodynamiques d'hydrogénation	20
1.4.1 Courbes isothermes PCT	20
1.4.2 Comportement réel	22
1.4.3 Influence de la composition sur l'hydrogénation	22
1.5 Système binaire TiFe	23
1.6 Travaux antérieurs sur l'hydrogénation du système binaire Ti-Fe	24
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	27
2.1 Équation de Schrödinger	27
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	28
2.3 Approximation de Hartree et Hartree-Fock	28
2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	29
2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	29
2.4.2 Équations de Kohn et Sham	30
2.5 Approximations d'échange et de corrélation	30
2.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)	31
2.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	32

2.5.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité de spins	32
2.6	Théorie du pseudopotentiel	33
2.6.1	Procédure de génération d'un pseudopotentiel	34
2.6.2	Correction non linéaire du cœur	35
2.6.3	Potentiel semi-local et potentiel de Kleinman-Bylander	36
2.7	Méthode numérique SIESTA	37
2.7.1	Énergie de coupure	37
2.7.2	Grille des points k	39
2.7.3	Choix de la base	39
3	Résultats et discussions	42
3.1	Optimisation des paramètres de calcul	42
3.1.1	Création du pseudopotentiel	42
3.1.2	Choix de la base	50
3.2	Optimisation de la structure	50
3.3	Étude des éléments purs Fe et Ti	52
3.3.1	Propriétés structurales	52
3.3.2	Propriétés électroniques	55
3.4	Étude de l'intermétallique TiFe	61
3.4.1	Propriétés structurales	61
3.4.2	Propriétés électroniques	63
3.5	Étude des hydrures	66
3.5.1	Propriétés structurales	66
3.5.2	Propriétés électroniques	70
3.5.3	Stabilité énergétique	75
	Conclusion	78
	Annexe	81
	Bibliographie	93

Table des figures

1.1	Diagramme de phase de l'hydrogène	14
1.2	Modélisation de la chimisorption	15
1.3	Stabilité des hydrures d'éléments purs	17
1.4	Familles du stockage solide	19
1.5	Courbes PCT	20
1.6	Courbe de Van't Hoff pour différents hydrures élémentaire ou composés . .	22
1.7	hystérésis d'absorption/désorption du système FeTi-H ₂	23
1.8	Diagramme de phase du système Ti-Fe	24
2.1	Fonction d'onde et potentiel de l'état s dans le cadre de TE et PP	34
2.2	Algorithme auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham . .	38
3.1	Méthode de génération d'un pseudopotentiel Trouiller-Martins.	45
3.2	Comparaison de la fonction d'onde du Fe avec sa pseudo-fonction	46
3.3	Comparaison de la fonction d'onde du Ti avec sa pseudo-fonction	47
3.4	Pseudopotentiels $V(r)$ du Fe et du Ti en fonction de r_c	48
3.5	Comparaison de la densité de charge avec la pseudo-charge du Fe et du Ti	49
3.6	Structure de la phase cc du Fe	52
3.7	Ajustement de la courbe de la variation de l'énergie en fonction de volume	53
3.8	Structure de la maille hc du Ti	54
3.9	Ajustement de la courbe $P-V$ du Ti	55
3.10	Structure de bandes du Fe et du Ti	57
3.11	Densité d'états totale (TDOS) pour le Fe.	58
3.12	Densité d'états partielle partielle (PDOS) du Fe	58
3.13	Densité d'états totale (TDOS) du Ti.	59
3.14	Densité d'états partielle (PDOS) du Ti.	59
3.15	Densité d'états de spins du Fe	60
3.16	Structure B_2 de l'intermétallique TiFe	61
3.17	Structure de bandes de l'intermétallique TiFe	63
3.18	Densité d'états totale (TDOS) de l'intermétallique TiFe.	64
3.19	Densité d'états partielle (PDOS) de l'intermétallique TiFe	65
3.20	Densité d'états partielle (PDOS) du Fe dans l'intermétallique TiFe.	65

3.21	Densité d'états partielle (PDOS) du Ti dans l'intermétallique TiFe.	65
3.22	Structures cristallines des hydrures TiFeH et TiFeH ₂	67
3.23	Structure tétragonale de l'hydrure TiFeH ₄	67
3.24	Ajustement des courbes P - V de l'intermétallique TiFe et de ses hydrures .	69
3.25	Structures de bandes et densité d'états totale du TiFe et de ses hydrures .	72
3.26	Densités d'états partielles (PDOS) du TiFe et de de ses hydrures	74
27	Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du Fe. .	82
28	Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du Ti. .	82
29	Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du TiFe.	82
30	Convergence de l'énergie totale en fonction de E_C de l'hydrure TiFeH . . .	83
31	Convergence de l'énergie totale en fonction de E_C de l'hydrure TiFeH ₂ . .	83
32	Convergence de l'énergie totale en fonction de E_C de l'hydrure TiFeH ₄ . .	83
33	Convergence de l'énergie totale en fonction de N_k du Fe	84
34	Convergence de l'énergie totale en fonction de N_k du Ti	84
35	Convergence de l'énergie totale en fonction de N_k du TiFe	84
36	Convergence de l'énergie totale en fonction de N_k du TiFeH	85
37	Convergence de l'énergie totale en fonction de N_k du TiFeH ₂	85
38	Convergence de l'énergie totale en fonction de N_k du TiFeH ₄	85

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques d'hydrogénation de quelques composés de type AB	19
1.2	Transformations à l'équilibre des phases du système Fe-Ti	25
1.3	Données structurales des différentes phases du système Fe-Ti	25
1.4	Données expérimentales des hydrures du TiFe.	26
3.1	Valeurs propres des atomes du titane et du fer.	43
3.2	Configurations électroniques des éléments	44
3.3	Paramètres de calcul	50
3.4	Paramètres structuraux du Fe	53
3.5	Paramètres structuraux du Ti	54
3.6	Paramètres structuraux du TiFe	62
3.7	Énergie de formation de l'intermétallique TiFe.	62
3.8	Énergie de Fermi et densité d'états au niveau de Fermi du Fe, Ti et TiFe. .	64
3.9	Paramètres structuraux des hydrures	68
3.10	Coordonnées atomiques des hydrures	68
3.11	Distances interatomiques des hydrures TiFeH et TiFeH ₂	70
3.12	Distances interatomiques de l'hydrure TiFeH ₄	71
3.13	Énergie de Fermi et $N(E_F)$ des hydrures	73
3.14	Énergie de formation des hydrures	77

Introduction

Les ressources limitées de combustibles fossiles et les incidences sur l'environnement de leur utilisation, exigeant de s'orienter vers les énergies renouvelables dans le proche avenir, stimulent la recherche de nouvelles technologies respectant l'environnement et ouvrent la voie au développement de systèmes de stockage de l'électricité plus efficaces. Actuellement, les sources d'hydrogène comme vecteur énergétique renouvelable et écologique est l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur propre d'énergie attire beaucoup d'attention de la part de la communauté du développement et de la recherche scientifique. En raison de la facilité de sa production et de son efficacité énergétique élevée, ce carburant a été identifié en tant que bon candidat pour l'industrie de l'énergie du futur.

Le stockage d'hydrogène à l'état solide est un des objectifs les plus recherchés pour des applications technologiques modernes. Beaucoup de travaux de recherche sont menés par les scientifiques et les industriels pour trouver les matériaux adéquats pour l'absorption et la désorption de l'hydrogène. Ces technologies nécessitent le développement de nouveaux matériaux adaptés aux fonctions recherchées, et font appel à des solutions innovatrices, en particulier pour augmenter les performances et faire baisser les coûts. Ces matériaux sont utilisés dans des batteries nécessaires pour le fonctionnement des véhicules et des engins. Parmi ces matériaux, le composé intermétallique TiFe est bien connu pour ses propriétés de stockage d'hydrogène. Avec sa structure cubique de type CsCl, cet intermétallique est capable d'absorber l'hydrogène de façon réversible jusqu'à 1.9 % en poids à température et pression ambiantes, formant les deux hydrures TiFeH et TiFeH₂ [1, 2].

Depuis le premier rapport réalisé par Reilly et Wiswall en 1974 [2], beaucoup d'études expérimentales ont été effectuées sur le massif TiFe par des méthodes conventionnelles et par broyage mécanique [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Les résultats principaux de ces travaux concluent que la présence de défauts structuraux et de contraintes internes dans cet alliage augmente la solubilité de l'hydrogène et diminue la température critique de solubilité mutuelle, ce qui améliore la capacité de stockage. En parallèle, beaucoup de calculs basés sur les premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) ont été menés sur l'intermétallique TiFe [9, 10, 11, 12, 13]. Plus récemment, les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et élastiques du composé TiFe et de ses hydrures ont été intensivement étudiées par une variété de méthodes de calculs basées

sur la DFT [14]. Nous pouvons citer, par exemple, la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane-Wave) avec le programme WIEN2K [15, 16, 17], la méthode PAW (Projected Augmented Wave) avec le code de simulation VASP [18, 19, 20] et la méthode PP-PW (Pseudo-Potential Plane-Wave) des codes ABINIT [21] et CASTEP [22].

Le travail actuel est une contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques des éléments purs fer et titane, de l'intermétallique TiFe et de ses hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ en utilisant la DFT, théorie devenue incontournable en science des matériaux. L'hydrure TiFeH₄ est une phase qui n'a pas été détectée expérimentalement mais quelques études théoriques ont montré pour cet hydrure une meilleure réversibilité d'absorption de l'hydrogène. L'intérêt de son étude réside dans la compréhension fondamentale du comportement thermodynamique auquel très peu de travaux ont été consacrés.

Nos calculs ont été effectués à l'aide du code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms) en combinaison avec la méthode de pseudopotentiel (PP). Ce code, basé sur les calculs auto-cohérents de DFT, utilise la méthode LCAO (Local Combination of Atomic Orbitals) [23, 24, 25]. La combinaison locale des orbitales atomiques LCAO est une méthode de calcul de structures de bandes qui est basée sur l'expansion des fonctions d'onde et sur l'utilisation du potentiel général du cristal. A la différence de la méthode PAW et bien d'autres, cette méthode peut être utilisée pour aborder le calcul de systèmes larges et à caractère magnétique demandant des temps de calcul fastidieux. De plus, la méthode LCAO a l'avantage d'exécuter des calculs dans des systèmes avec des conditions à larges domaines, telles que celles relatives à la pression et la composition. Elle a été largement utilisée et avec succès pour reproduire les propriétés thermodynamiques et physiques des métaux de transition, des minéraux et des oxydes. A notre connaissance, cette méthode n'a jamais été utilisée pour l'étude des hydrures métalliques et, particulièrement, ceux du système Ti-Fe. Le but principal de notre étude est de comparer les prévisions de la méthode LCAO avec celles obtenues par d'autres méthodes et ceci afin de mieux comprendre les caractéristiques d'hydruration de l'intermétallique TiFe. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux des travaux antérieurs théoriques et expérimentaux.

Cette thèse s'articule autour de trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons, dans une première partie, quelques généralités sur l'hydrogène et sur les différents types de son stockage. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous passons en revue les principaux travaux antérieurs sur le stockage d'hydrogène dans le système Fe-Ti. Le deuxième chapitre est consacré aux différents concepts théoriques de la théorie de la fonctionnelle d'état et à la mise en œuvre du code SIESTA. Les résultats obtenus et leurs interprétations sont abordés dans le troisième et dernier chapitre. Nous finissons le manuscrit avec une conclusion générale résumant les principaux résultats et une annexe présentant les tests de convergence.

Chapitre 1

Généralités

1.1 Stockage de l'hydrogène

L'hydrogène étant un gaz dans les conditions ambiantes de température et de pression, il possède une densité volumique très faible. Il convient donc de le rendre plus dense pour pouvoir le stocker et le transporter dans des volumes raisonnables. Le diagramme de phase de l'hydrogène, présenté sur la figure 1.1, montre que l'hydrogène liquide ne peut être obtenu que dans un domaine de température T compris entre 10 et 30 K et un domaine de pression P compris entre 0.1 et 100 bars. Pour le liquéfier il faut une température extrêmement basse et pour le comprimer il faut appliquer des pressions très élevées.

L'hydrogène peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumique et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc :

- Sous pression (de 200 à 700 bars) ;
- Liquéfié ($T < 20.4$ K) ;
- Solide : dans des conditions de température et de pression proches de l'ambiante.

1.1.1 Stockage sous pression

La méthode la plus utilisée est le stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression de 200 à 700 bars. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène stocké est grande. L'intérêt de ce mode de stockage réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide. En même temps, cette technique présente deux inconvénients :

- i) la faible densité volumique ;
- ii) la nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées.

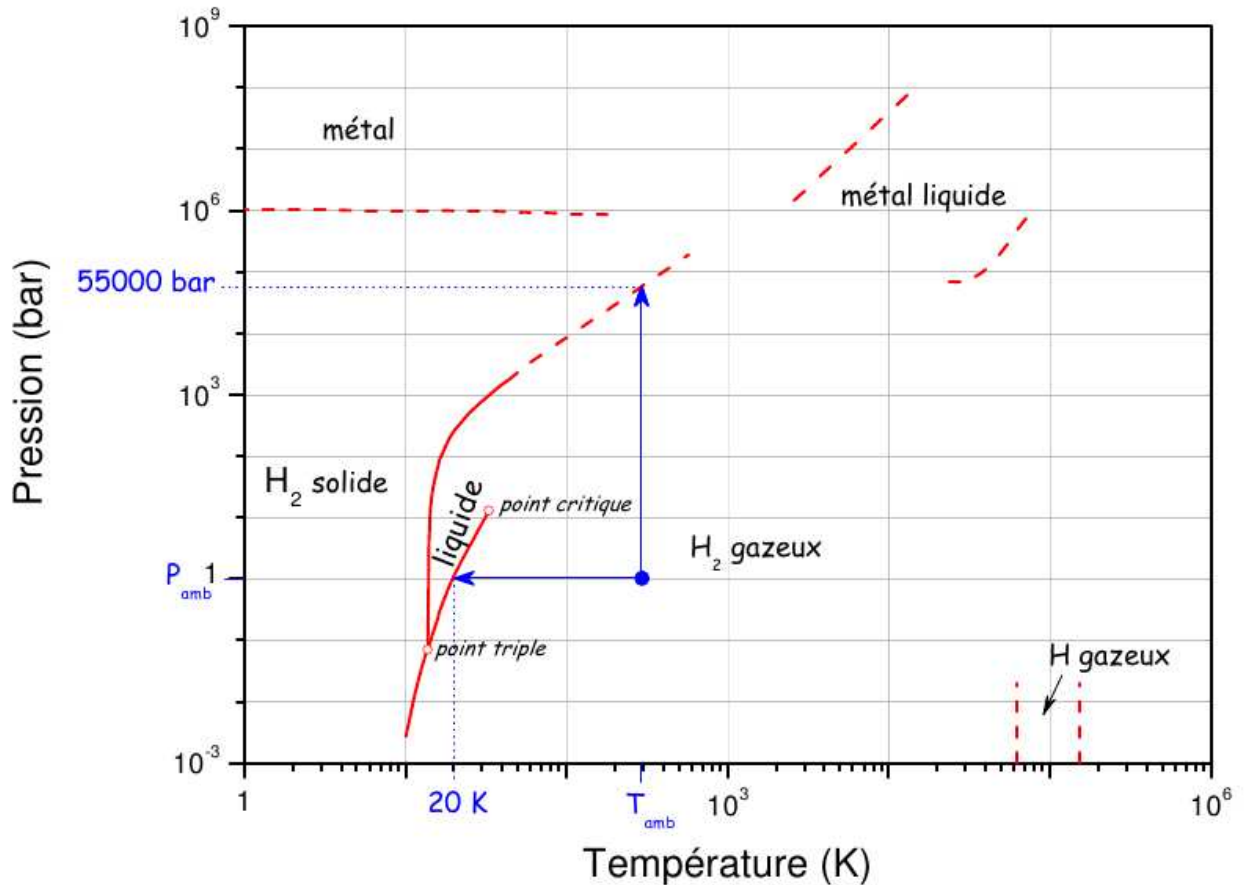


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase de l'hydrogène [26]

1.1.2 Stockage liquide

C'est le moins coûteux et le plus abouti des procédés pour stocker de grosses quantités de dihydrogène. Pour stocker l'hydrogène à l'état liquide, on le refroidit jusqu'à 20 K (-253 °C). La technologie est maîtrisée, notamment pour des applications spatiales ou de stockage stationnaire. La capacité volumique est certes importante mais la très faible température reste le problème majeur de cette technique. De plus, l'énergie de liquéfaction est élevée. Les avantages de ce mode de stockage de l'hydrogène sont :

- i) le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression ;
- ii) le remplissage est une technique maîtrisée avec des stations services spécialisées existantes.

1.1.3 Stockage solide

Le stockage d'hydrogène sous forme solide est plus sécuritaire que les méthodes conventionnelles de stockage par compression ou par liquéfaction. Il se fait, généralement sous des pressions de l'ordre de 5 bar, valeur beaucoup plus faible que celle du gaz comprimé et à des températures ambiantes tout en atteignant des densités comparables à celles de

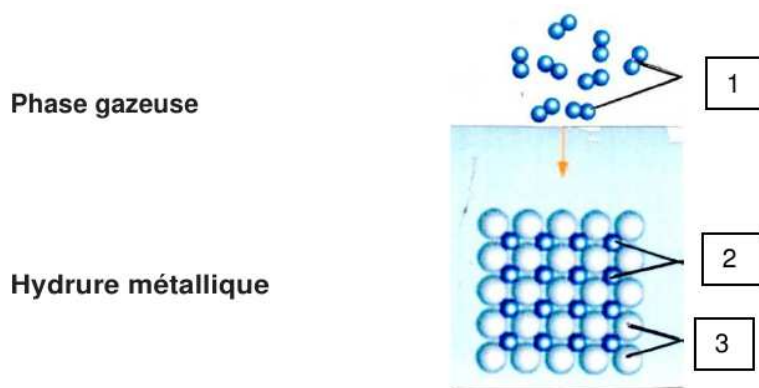


FIGURE 1.2 – Modélisation de la chimisorption : 1-molécules d’hydrogène ; 2-atomes d’hydrogène liés aux atomes du métal ; 3-atomes du métal [27].

l’hydrogène liquide.

Il existe deux procédés d’incorporation de l’hydrogène dans les solides : l’adsorption physique et l’absorption chimique. L’adsorption physique du gaz d’hydrogène par un solide, ou physisorption, met en jeu des liaisons de type de Van der Waals entre l’hydrogène et le matériau. Elle correspond à l’augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression de gaz et est d’autant plus importante que la température est plus basse. L’adsorption de l’hydrogène se fait généralement sur des surfaces solides nanostructurées tels que les nanofibres et les nanotubes de carbone. Étant purement physique, elle est entièrement réversible. Elle diminue lorsque l’on baisse la pression et/ou quand la température augmente.

L’absorption chimique, ou chimisorption, est une combinaison chimique réversible de l’hydrogène avec le solide. Il y a création d’une liaison métallique entre les atomes de l’hydrogène et le matériau (Fig. 1.2). L’hydrogène moléculaire s’absorbe en effet dans une large variété de métaux et alliages métalliques. Les composés solides ainsi formés sont appelés hydrures métalliques.

1.2 Hydrures

Certains métaux ou alliages ont la propriété de réagir avec l’hydrogène et le produit obtenu est appelé hydrure. Un hydrure est donc un composé chimique de l’hydrogène avec d’autres éléments. A l’origine, le terme “hydrure” était strictement réservé à des composés contenant des métaux mais la définition a été étendue à des composés où l’hydrogène a un lien direct avec un autre élément (l’hydrogène est l’élément électronégatif). La plupart des éléments métalliques forment des hydrures, mais les métaux les plus favorables au stockage de l’hydrogène doivent satisfaire aux critères suivants [28] :

- Une grande capacité d'absorption de l'alliage ;
- Une enthalpie de formation exothermique peu élevée ;
- Une faible pression d'équilibre pour une température voisine de la température ambiante ;
- Une bonne résistance au vieillissement ;
- Une vitesse de réaction rapide pour assurer un chargement complet en hydrogène ;
- Coût du métal ou de l'alliage utilisé modéré.

Les hydrures peuvent être divisés en trois groupes, selon la nature de la liaison métal-hydrogène :

1. Les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille ;
2. Les hydrures covalents pour les éléments des groupes 11 à 14 du tableau périodique pour lesquels la différence d'électronégativité est faible ;
3. Les hydrures métalliques pour les éléments des groupes 3 à 10 du tableau périodique ainsi que pour les lanthanides et les actinides.

1.2.1 Les hydrures métalliques

La plupart des hydrures qui pourraient être utilisés pour le stockage d'hydrogène sont de nature métallique [29]. Dans les hydrures métalliques, l'hydrogène agit en tant que métal et forme une liaison métallique pour laquelle l'électron 1s de l'atome d'hydrogène participe à la bande de conduction du métal pour produire de nouveaux états M-H [30, 31]. Les hydrures métalliques possèdent une conductivité électrique et thermique élevées. Contrairement aux métaux, les hydrures sont fragiles [32]. Les hydrures métalliques ont une large variété de composés stœchiométriques et non stœchiométriques et sont obtenus par réaction directe de l'hydrogène avec le métal ou par réaction électrochimique.

Les éléments du tableau périodique sont classés, selon leur affinité avec l'hydrogène, en deux types :

1. Les éléments dits de type A (en rouge sur la figure 1.3), ayant une forte réactivité avec l'hydrogène, forment des hydrures très stables à température et pression ambiantes. Une pression extrêmement faible et/ou une température très élevée sont nécessaires pour le désorber. Parmi les éléments de type A, on cite entre autres les terres rares, les actinides, Sc, Y, Ti, Nb, Ta, Zr et Hf ;
2. Les éléments dits de type B (en bleu sur la figure 1.3) de faible réactivité avec l'hydrogène n'absorbent pas l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression. Pour qu'ils absorbent l'hydrogène, il faut appliquer des pressions très élevées. Des éléments de type B comprennent entre autres : Mn, Fe, Co, Ni et Cr.

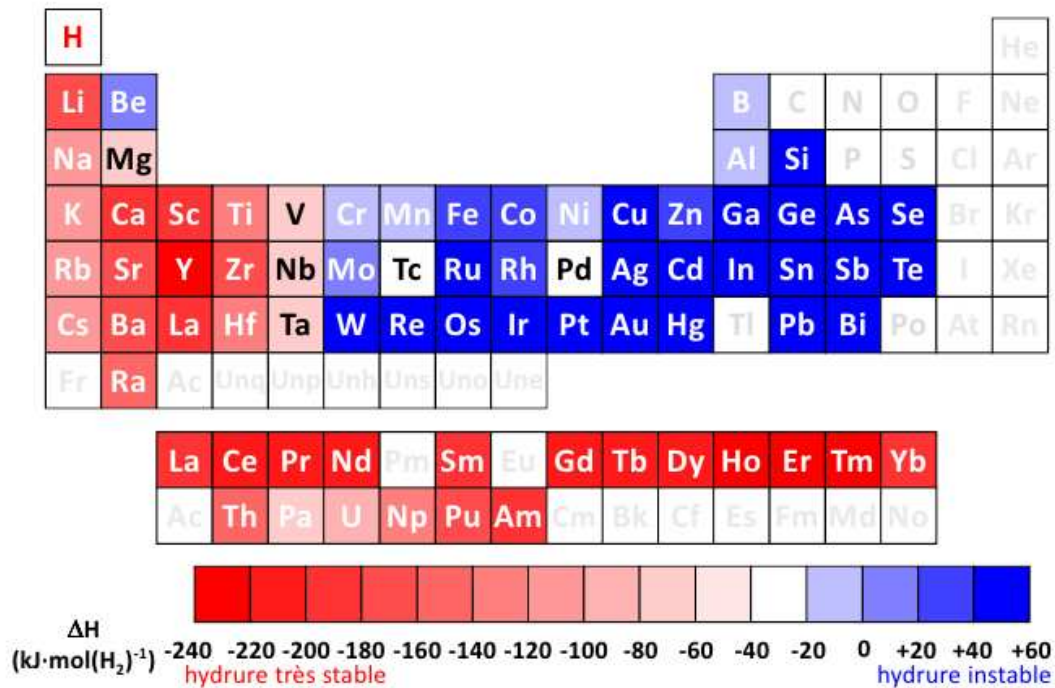


FIGURE 1.3 – Stabilité des hydrures d'éléments purs [33].

La différence de comportement des éléments A et B vis-à-vis l'absorption et la désorption de l'hydrogène est principalement liée à l'enthalpie libre de formation :

- $\Delta H_f < 0$, l'hydrure est stable (les éléments de type A) ;
- $\Delta H_f > 0$, l'hydrure est instable (les éléments de type B).

Citons enfin que des hydrures de stabilité intermédiaire sont obtenus pour des alliages intermétalliques où ces deux types d'éléments A et B sont associés. On cite, entre autres, les intermétalliques $ZrNi$, $TiFe$, $LaNi_5$, $ZrMn_2$, ...

1.2.2 Synthèse des hydrures

Le processus d'hydruration en réaction solide-gaz peut être décrit par quatre étapes réversibles :

1. L'adsorption des molécules d'hydrogène gazeux à la surface du composé :



2. La dissociation de l'hydrogène adsorbé donne deux atomes adsorbés :



3. L'absorption des atomes d'hydrogène dans le composé :



4. La diffusion de l'hydrogène dans le composé. La formation de l'hydruure est un processus exothermique dont la réaction globale est la suivante :



Q est la chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène.

1.3 Principales familles de composés intermétalliques

1.3.1 Composés de type AB_5

Les composés de type AB_5 cristallisent dans une structure hexagonale de type CaCu_5 de groupe d'espace $\text{P6}/\text{mmm}$. Ces alliages possèdent des propriétés électrochimiques intéressantes. Ils sont caractérisés par une activation facile et une bonne résistance à l'oxydation, mais, en revanche, ils ont un coût élevé et une capacité massique faible. Une large gamme de composés AB_5 peut être synthétisée parce qu'il est relativement facile de substituer des éléments dans les sites de A et de B. L'élément A est habituellement l'un des lanthanides et B est souvent un élément de transition. Ces composés absorbent jusqu'à 6.7% atomes d'hydrogène par unité formulaire dans les conditions ordinaires de température et de pression. L'exemple le plus connu est le composé LaNi_5 .

1.3.2 Composés de type AB_2

L'intérêt de cette famille de composés est essentiellement de remplacer des éléments lourds (les terres rares et le lanthane) par des éléments plus légers comme le zirconium ou le titane. Ces composés sont appelés phases de Laves [34]. Il existe trois types de structures :

1. La structure C14 de type MgZn_2 . C'est une structure hexagonale de groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$;
2. La structure C15 de type MgCu_2 qui cristallise dans une maille cubique à faces centrées et de groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$;
3. La structure C36 de type Mg_2Ni qui cristallise dans une maille hexagonale et de groupe d'espace $\text{P3}_3/\text{mmc}$.

L'avantage de ce type de composés est de permettre l'obtention de meilleures capacités de stockage pour un coût moins élevé que ceux de type AB_5 .

Composés	Capacité molaire (H/M)	Capacité massique (pds.%)	Pression (bars)	Température (° C)
TiFe	1	1.92	10	40
TiCo	0.7	1.31	0.1	80
TiNi	0.7	1.31	0.2	130
ZrNi	1.5	2	1	300

Tableau 1.1 – Caractéristiques d'hydrogénation de quelques composés de type AB.

1.3.3 Composés de type AB

Le premier intermétallique de type AB qui a été découvert pour ses bonnes propriétés d'absorption de l'hydrogène de façon réversible est l'intermétallique ZrNi [35]. Ce composé cristallise dans une maille cubique centrée (structure de type CsCl). L'intermétallique TiFe a été également étudié et a été classé parmi les composés ayant une bonne capacité de stockage d'hydrogène [2]. L'insertion de l'hydrogène dans ce composé TiFe induit la formation de deux hydrures : TiFeH et TiFeH₂. Le tableau 1.1 présente les principales caractéristiques d'hydrogénation de quelques composés de type AB.

Il existe d'autres composés intermétalliques qui peuvent absorber l'hydrogène de façon réversible [36]. On peut citer les composés de type AB₃, A₂B₇, A₆B₂₃, A₂B₁₇ et A₃B. Les différentes formes de stockage solide sont regroupées sous forme d'organigramme présenté sur la figure 1.4.

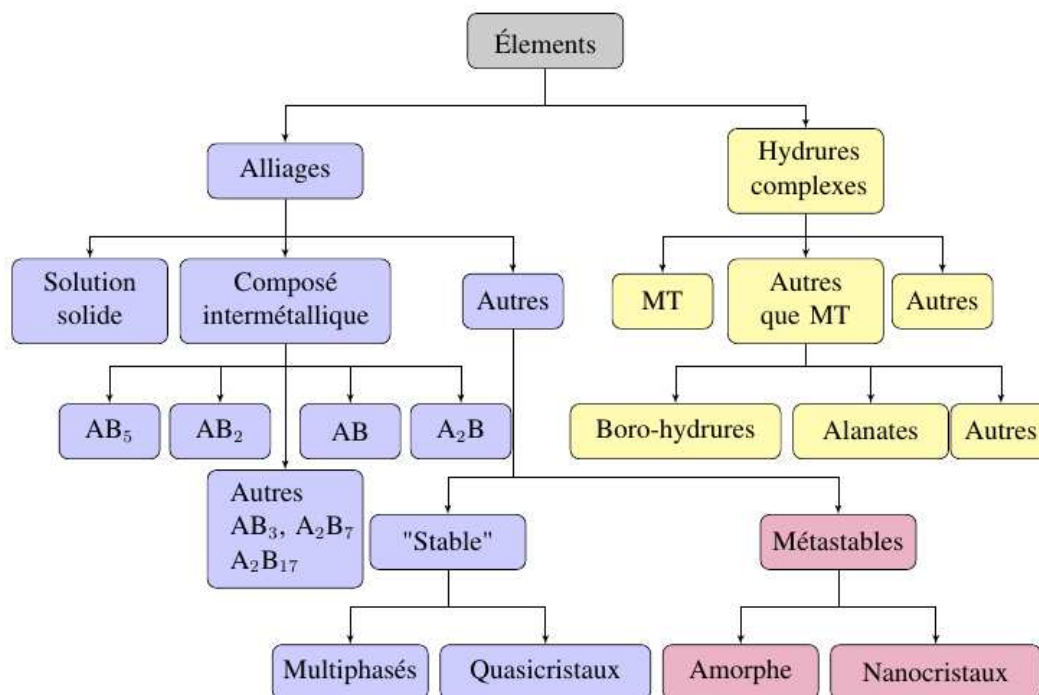


FIGURE 1.4 – Familles du stockage solide [37] (MT : métaux de transition).

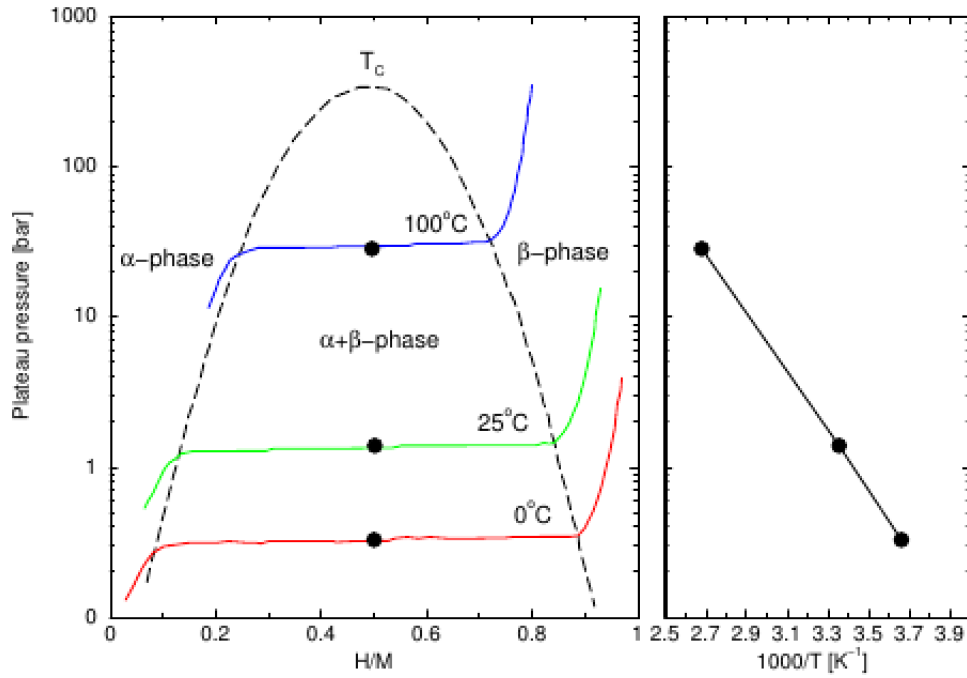


FIGURE 1.5 – Courbes Pression-Composition-Température pour des températures croissantes (à gauche). Représentation de la décroissance du logarithme de la pression d’hydrogène en fonction de l’inverse de la température relative à la loi de Van’t Hoff (à droite) [38].

1.4 Propriétés thermodynamiques d’hydrogénation

1.4.1 Courbes isothermes PCT

Les propriétés thermodynamiques des hydrures sont généralement obtenues en mesurant la pression d’hydrogène en fonction de la quantité d’hydrogène absorbée à une température donnée. La courbe pression-composition à une température donnée est présentée sur la figure 1.5. La courbe se compose des trois parties suivantes :

a) Formation de la solution solide α

Pour de faibles concentrations d’hydrogène, les atomes s’insèrent dans le réseau métallique. Une solution solide α est alors formée selon la réaction suivante :



La pression d’hydrogène est alors fortement dépendante de la concentration. D’après la loi de Gibbs, la variance V du système est donnée par :

$$V = c + n - \phi \quad (1.6)$$

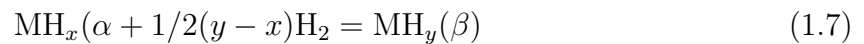
avec :

- c : nombre de constituants indépendants, c'est-à-dire la différence entre le nombre de constituants et le nombre d'équations chimiques qui les lient ;
- n : le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend l'équilibre, ici $n = 2$ (pression et température) ;
- ϕ : le nombre de phases.

Dans cette partie de la courbe, deux phases sont en présence (gaz et solide), et deux constituants coexistent (l'hydrogène et le composé intermétallique). Aucune constante d'équilibre ne lie les phases. La variance du système est donc égale à 2. A température constante, la pression varie avec la concentration d'hydrogène.

b) Formation de la phase hydrure β

Le seconde partie de la courbe PCT est la formation de la phase hydrure β (Fig. 1.5). Lorsque la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal (x) est atteinte, tout nouvel apport d'hydrogène sert à la formation de la phase hydrure β . La phase α disparaît au profit de la phase β selon la réaction suivante :



Dans cette partie de la courbe, les deux phases α et β coexistent, donc $c = 2$. C'est à dire trois espèces chimiques reliées par une équation ainsi que trois phases sont en présence ($\phi = 3$). La variance du système étant égale à 1, à température constante la réaction ne peut se produire qu'à une pression donnée dite pression de plateau. Cette pression reste inchangée tant que la réaction n'est pas complète, d'où l'apparition d'un plateau.

c) Dissolution de l'hydrogène dans la phase β

Lorsque la phase α est totalement convertie en phase β , celle-ci continue de s'enrichir en hydrogène quand la pression augmente. la variance du système étant de nouveau égale à 2 ($c = 1 + 2 - 1 = 2$) et la pression varie avec la concentration d'hydrogène. La figure 1.5 montre l'évolution de la pression d'équilibre de l'hydrure en fonction de la température. On constate qu'elle augmente avec la température, alors que la largeur du plateau diminue jusqu'à une température critique T_c . Au-delà de cette température, le domaine de non-miscibilité n'existe plus et une solution solide continue d'hydrogène est observée pour le composé intermétallique. D'après la loi de Van't Hoff, la pression du plateau est reliée à la température par :

$$\ln(P_{\text{H}_2}) = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (1.8)$$

où ΔH et ΔS représentent les changements d'enthalpie et d'entropie, respectivement, lors de la transformation α/β . En considérant que ΔH et ΔS sont constants dans le domaine de température étudié, il est possible de déterminer leurs valeurs par la mesure

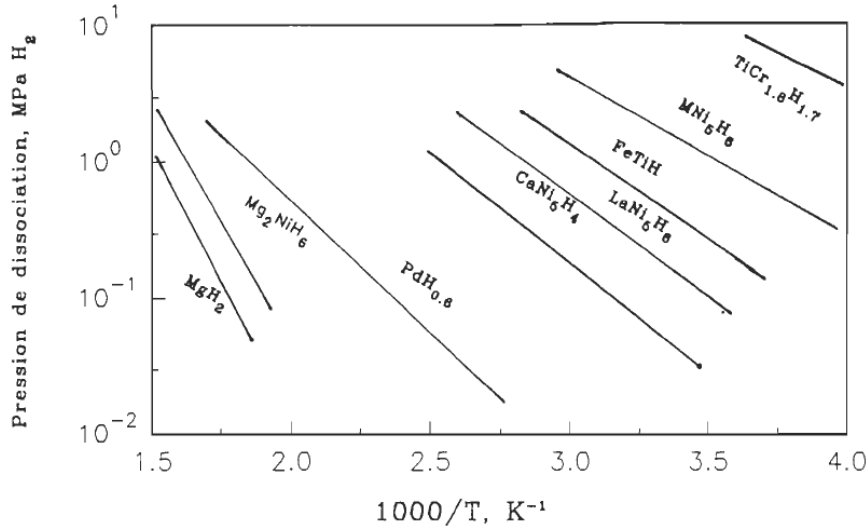


FIGURE 1.6 – Courbe de Van't Hoff pour différents hydrures et composés [39].

des isothermes à différentes températures. La figure 1.6 montre un ensemble de courbes expérimentales de Van't Hoff pour quelques hydrures métalliques.

1.4.2 Comportement réel

En fait, la majorité des composés intermétalliques qui forment des hydrures présentent des courbes isothermes dont le plateau est incliné. Un décalage entre les courbes d'absorption et de désorption est alors observé. La figure 1.7 représente une courbe isotherme du système FeTi-H ayant la forme d'une hystérèse. Le phénomène d'hystérésis se manifeste par la non superposition des courbes isothermes d'absorption et de désorption et peut être expliquée par la présence de contraintes générées lors de l'insertion et la désinsertion de l'hydrogène [40]. La pression d'équilibre de désorption (P_d) est inférieure à la pression d'équilibre d'absorption (P_a). Cela est généralement attribué à l'excès d'énergie nécessaire pour accommoder les contraintes associés à l'expansion de volumes lors de la formation de l'hydrure [6, 41]. L'hystérésis peut être exprimée par la différence d'énergie libre ΔG :

$$\Delta G_{\text{H}_2}(\text{hyst}) = RT \ln \left(\frac{P_a}{P_d} \right) \quad (1.9)$$

1.4.3 Influence de la composition sur l'hydrogénation

Il existe, dans de nombreux cas, une limite de solubilité de l'élément substituant dans la matrice qu'il est important de ne pas dépasser pour éviter les changements de structure cristalline ou l'apparition de phases secondaires. Pour une structure donnée, une relation linéaire existe entre le taux de substitution et le volume de maille de l'intermétallique. De façon similaire, la pression d'équilibre d'une famille de composés intermétalliques varie

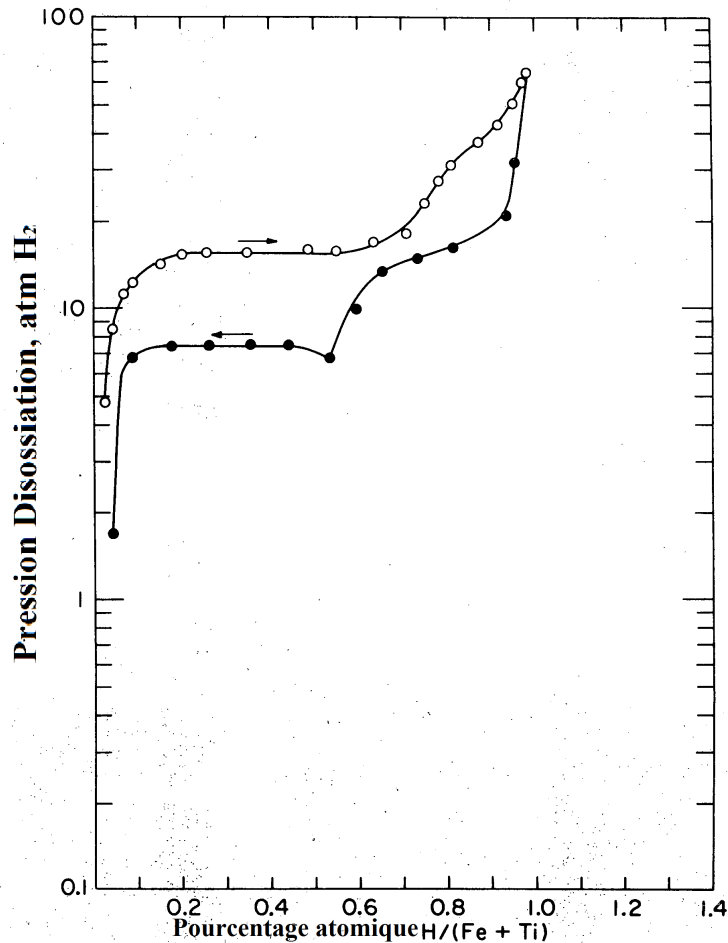


FIGURE 1.7 – hystérésis d’absorption/désorption du système FeTi-H₂ [42].

linéairement en fonction du volume de la maille. Une réduction du volume de la maille entraîne généralement une augmentation de la pression d’équilibre. Cette propriété permet donc un ajustement précis de la pression d’équilibre en contrôlant le taux de substitution.

1.5 Système binaire TiFe

Le diagramme de phase du système Fe-Ti (Fig. 1.8) montre la présence de plusieurs phases :

- composé intermétallique TiFe de structure B₂ et de type CsCl qui se forme par une transformation péritectique à partir du liquide à 1317 °C ;
- composé intermétallique Fe₂Ti de structure C14 et de type MgZn₂ avec une température de fusion de 1427 °C ;
- solution solide dans le fer α de structure cubique centrée qui se prolonge approximativement jusqu’à 10% en poids du Fe ;
- solution solide dans le fer γ de structure cubique à faces centrées qui existe dans le domaine de température entre 912 et 1934 °C.

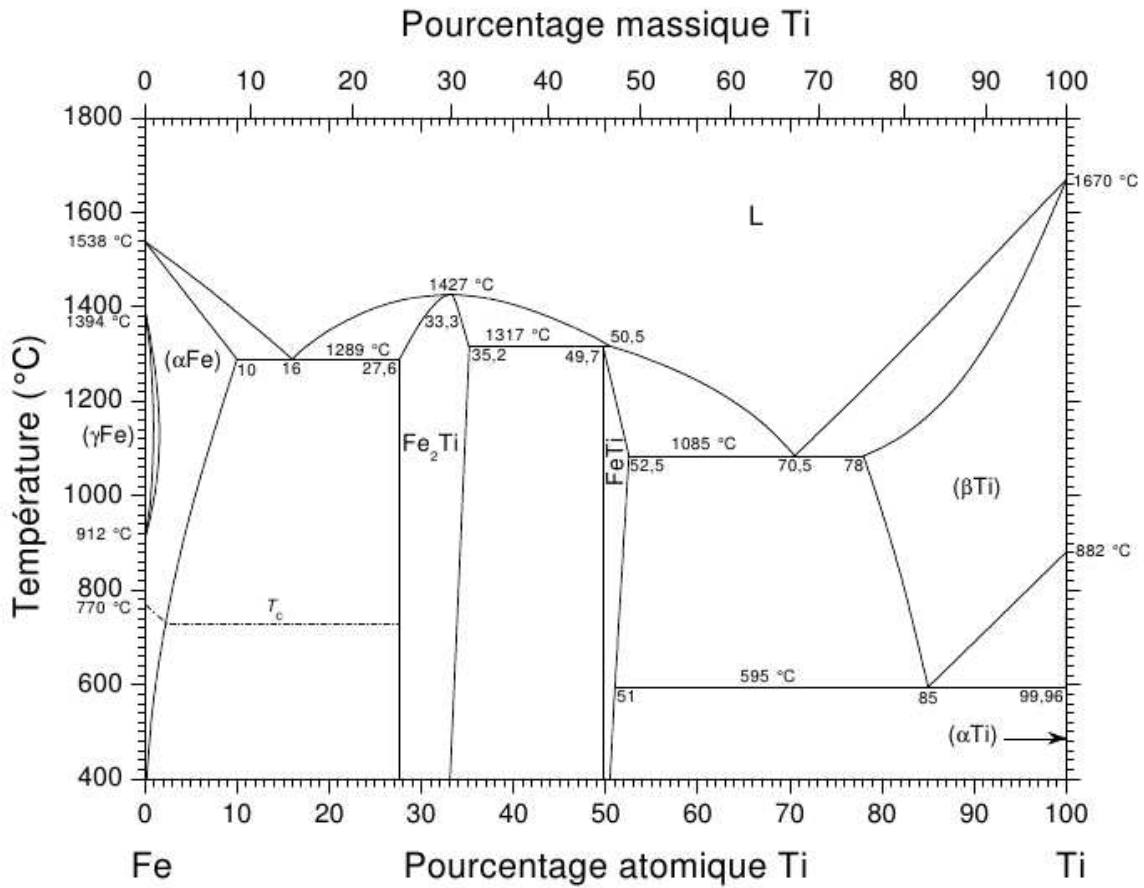


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase du système Ti-Fe [43].

- solution solide dans le Ti- α de structure hexagonale compacte qui existe à une température en-dessous de 882 °C ;
- solution solide dans le Ti- β de structure cubique centrée et qui existe à une température au dessus de 882 °C.

Des données supplémentaires sur les phases du système Fe-Ti et leurs caractéristiques structurales sont regroupées dans les tableaux 1.2 et 1.3.

1.6 Travaux antérieurs sur l'hydrogénation du système binaire Ti-Fe

Les premières études expérimentales sur le système FeTi-H ont été réalisées par Reilly *et al.* [42]. Ces auteurs ont montré que l'intermétallique équiatomique TiFe réagit avec l'hydrogène pour former les hydrures FeTiH (phase β) et FeTiH₂ (phase γ) selon les réactions :



Réaction	Composition	Température (°C)	Type
$\delta\text{Fe} \rightarrow \gamma\text{Fe}$	100	1394	allotropique
$\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$	100	912	allotropique
$\text{L} \rightarrow \alpha\text{Fe}$	100	15381	fusion
$\text{L} \rightarrow \beta\text{Ti}$	0	1670	fusion
$\alpha\text{Ti} \rightarrow \beta\text{Ti}$	0	882	allotropique
$\text{L} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Ti}$	66.7	1427	congruent
$\text{L} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Ti}+(\alpha\text{Fe})$	84 72.4 90	1289	eutectique
$\text{L} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Ti}+\text{TiFe}$	49.5 64.8 50.3	1317	peritectique
$(\beta\text{Ti}) \rightarrow (\alpha\text{Ti})+\text{FeTi}$	15 0.004 49	595	eutectique
$\text{L} \rightarrow (\beta\text{Ti})+\text{TiFe}$	29.5 21 47.5	1085	eutectique

Tableau 1.2 – Transformations à l'équilibre des phases du système Fe-Ti[44].

Phase	Composition	Symbole	Groupe d'espace	Structure	Type
ω	métastable	hP3	P6/mmm	—	MnTi
(γFe)	99.4-100	cF4	Fm-3m	A1	Cu
(αFe)	90-100	cI2	Im-3m	A2	W
Fe_2Ti	64.5-72.4	hP12	P6 ₃ /mmc	C14	MgZn ₂
FeTi	48-50.2	cP2	Pm-3m	B ₂	CsCl
(βTi)	0-22	cT2	Im-3m	A2	W
(αTi)	0 - 0.04	hP2	P6 ₃ /mmc	A2	MG

Tableau 1.3 – Données structurales des différentes phases du système Fe-Ti[44].

Ces auteurs ont montré par diffraction de rayons X que les hydrures FeTiH et FeTiH_2 sont de structures tétragonale et monoclinique, respectivement [42]. Plus tard, les travaux de Fischer *et al.* [45] et de Thompson *et al.* [46], basés sur la diffraction des neutrons, ont montré la formation des hydrures FeTiH et FeTiH_2 , tous deux de structure orthorhombique. Les caractéristiques cristallographiques de ces deux hydrures sont répertoriées dans le tableau 1.4.

Parallèlement, des méthodes théoriques basées sur le calcul du premier principe ont aussi été utilisées pour déterminer la structure électronique de ces hydrures tout en se basant sur les travaux de Thompson *et al.* et de Fischer *et al.* Plus récemment, Kinaci *et al.* [21] et après Mohammadi *et al.* [15] se sont intéressés à l'étude de l'hydrure FeTiH_4 , phase qui n'a pas été détectée expérimentalement. Ces calculs ab initio ont montré que cette phase de structure tétragonale et d'énergie de formation faible peut absorber de façon réversible 3.7 % en poids d'hydrogène valeur bien supérieure à celle obtenue pour les autres hydrures (1.9 % en poids d'hydrogène). En plus des hydrures stoechiométriques FeTiH , FeTiH_2 et FeTiH_4 une étude ab initio sur les hydrures non-stoechiométriques $\text{FeTiH}_{x<1}$ a été menée [22].

Hydrures	Références	Structure	paramètres du réseau (Å)	
FeTiH ₁ (β)	Reilly and Wishwall [2]	Tétragonale	$a = 3.18$ $c = 8.73$	
		Thompson et al. [47]	Orthorhombique	$a = 2.956$ $b = 4.543$ $c = 4.388$
	Fischer et al. [45]		Orthorhombique	$a = 2.996$ $b = 4.522$ $c = 4.370$
			Reilly and Wishwall [2]	Cubique
	monoclinique	$a = c = 4.7044$ $b = 2.8301$ $\beta = 96.97^\circ$		
	Thompson et al. [46]	Orthorhombique		$a = 7.041$ $b = 6.234$ $c = 2.828$
Fischer et al. [48]		Orthorhombique	$a = 7.029$ $b = 6.233$ $c = 2.835$	

Tableau 1.4 – Données expérimentales des hydrures du TiFe.

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le succès des méthodes dites *ab initio*, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à expliquer les propriétés physiques des solides justifie leur utilisation intensive en sciences des matériaux. Ces méthodes de calcul de structures électroniques reposent en premier lieu sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système donné avec la détermination de l'énergie propre et des fonctions d'ondes. Il existe plusieurs méthodes de résolution utilisant diverses approximations. Les méthodes DFT permettent les calculs de l'énergie électronique, des structures optimisées (gradients d'énergie), des fréquences des modes de vibration (constantes de force) et des propriétés physiques et chimiques des solides ordonnés et désordonnés. Dans ce chapitre, nous présentons les points essentiels de la DFT et des diverses approximations utilisées pour l'étude de notre système.

2.1 Équation de Schrödinger

L'approche DFT fait partie de la famille des calculs basés uniquement sur les équations de la mécanique quantique. Elle consiste à résoudre une équation de type Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (2.1)$$

avec :

- Ψ_n : fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n ;
- H : opérateur Hamiltonien du système constitué de N_e électrons et N_n noyaux, qui s'écrit de manière générale sous la forme :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2.2)$$

avec :

- T_e : énergie cinétique des électrons en interaction ;
- T_n : énergie cinétique des noyaux ;

- V_{ee} : terme d'interaction électrons-électrons ;
- V_{en} : énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons ;
- V_{nn} : interaction noyaux-noyaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_n)$ reste trop compliquée, c'est pourquoi de nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales.

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans la théorie quantique, l'approximation adiabatique qui consiste à traiter le mouvement des électrons séparément de celui des noyaux est généralement connue sous le nom de l'approximation de Born-Oppenheimer [49]. En raison de la grande différence entre la masse d'un électron et la masse d'un noyau, ce dernier est considéré comme immobile. Son énergie cinétique est alors nulle et l'énergie interaction noyau-noyau est une constante. Dans ce cas, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext}, \quad (2.3)$$

où V_{ext} est le potentiel extérieur de l'interaction entre les électrons et les noyaux. Le problème est alors simplifié en comparaison avec l'équation (2.2) mais il est toujours impossible à mettre en pratique pour des systèmes à N_e électrons en présence de leurs noyaux.

2.3 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation mono-électronique consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif V_{eff} , donné par la somme des interactions électrons-noyaux V_{en} et d'un potentiel V_{ee} , dit de Hartree (ou du champ moyen), qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. Le potentiel effectif peut être décrit par le terme de la densité d'électrons $\rho(r)$ [50] :

$$H = T_e + V_{eff}[\rho(r)] + V_{ext} \quad (2.4)$$

Dans cette approximation, proposée par Hartree en 1927, la fonction d'onde de N_e électrons $\Psi(r_i)$ est remplacée par le produit des fonctions d'ondes d'un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\Psi(r_i) = \frac{1}{N_e} \prod_i^{N_e} \psi_i(r_i) \quad (2.5)$$

En 1930, Fock [51] remarqua que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'ex-

clusion de Pauli, ce qui a comme conséquence de négliger un terme important, le terme d'échange. Les équations de Hartree-Fock contiennent donc, en plus des terme de Hartree [52], un terme dit d'échange. Ce dernier est non-linéaire et possède un caractère non locale. Il s'en suit que ces équations sont difficiles à résoudre numériquement, surtout lorsque le système étudié comprend un grand nombre d'électrons comme dans le cas des solides.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème basé uniquement sur la densité électronique. L'approche DFT exprime les propriétés de l'état fondamental, tels que l'énergie totale, les positions d'équilibre et les moments magnétiques, en termes de densité électronique ou densité par spin. Cette approche est basée sur deux théorèmes fondamentaux proposés en 1964 par Hohenberg et Kohn [53, 50, 54].

2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction, en présence d'un potentiel extérieur V_{ext} , est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.

Théorème 2 : La fonctionnelle universelle pour un système d'énergie $E[\rho]$ peut être définie en termes de la densité électronique $\rho(r)$ correspondant à un potentiel extérieur V_{ext} . L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle de $\rho(r)$. La densité $\rho(r)$ où la fonctionnelle atteint son minimum est la valeur exacte de la densité à l'état fondamental $\rho_0(r)$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (2.6)$$

Il existe aussi une fonctionnelle universelle unique $F[\rho(r)]$ de la densité électronique qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes de l'énergie. L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction placés dans un potentiel extérieur V_{ext} s'écrit alors :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (2.7)$$

où $F[\rho(r)]$ contient l'énergie cinétique et le terme Hartree qui décrit la répulsion entre les électrons. Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r$ représente l'interaction noyaux-électrons.

2.4.2 Équations de Kohn et Sham

Sur la base des théorèmes de Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham [50, 54] ont proposé des approximations avec l'idée de remplacer le système d'électrons en interaction par un système d'électrons sans interaction. Dans ce système, l'énergie cinétique des électrons sans interaction s'écrit :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.8)$$

Les orbitales de Kohn-Sham sont reliées à la densité de charge par la relation suivante :

$$\rho(r) = \sum_i | \psi_i(r) |^2 \quad (2.9)$$

L'équation de la fonction d'énergie (2.7) peut être réarrangée comme suit :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{ext} + E_{XC}[\rho] \quad (2.10)$$

- T_s est l'énergie cinétique des orbitales de Kohn-Sham :

$$T_s[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i | \nabla \psi_i |^2 \quad (2.11)$$

- $E_H[\rho]$ est l'énergie de Hartree spécifiant l'auto-interaction de la densité de charge :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr \quad (2.12)$$

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

$$E_{ext} = \int V_{ext}\rho(r)d^3r \quad (2.13)$$

- E_{XC} est une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange-corrélation :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]) \quad (2.14)$$

2.5 Approximations d'échange et de corrélation

L'interaction d'échange correspond au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ne peuvent pas être dans le même état. Quant à l'effet de corrélation, il désigne la répulsion entre les mouvements électroniques résultants de la répulsion coulombienne inter-électronique. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour les électrons de cœur.

En écrivant l'équation (2.10) en termes de densité des orbitales sans interaction (2.9) et en appliquant le théorème variationnel des orbitales, où l'énergie est minimisée, on obtient les équations suivantes :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.15)$$

où :

$$\begin{aligned} v_{ext}(r) &= \frac{\delta E_{ext}[\rho]}{\delta \rho} \\ \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' &= \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho} \\ v_{XC}(r) &= \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \end{aligned}$$

L'équation (2.15) peut être réécrite sous la forme :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC}(r) - \varepsilon_i \right] \psi_i(r) = 0 \quad (2.16)$$

L'équation de Kohn-Sham définissant le potentiel effectif s'écrit :

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC}(r) \quad (2.17)$$

Il existe deux approximations pour résoudre l'équation de Kohn et Sham. La première est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. La deuxième approximation concerne la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

2.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA (Local Density Approximation) est l'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation. Cette approximation n'est valable que dans le cas d'un gaz homogène d'électrons faiblement inhomogène. Pour l'énergie de corrélation, des valeurs sont disponibles via les calculs Monte Carlo quantiques établis par Ceperley [55] et par Ceperley et Alder [56] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. L'approximation LDA est bien souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, dont le plus important est la sous-estimation de l'énergie totale des solides.

La LDA est la plus simple des approximations pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] d^3r \quad (2.18)$$

où ε_{XC}^{hom} est la densité d'énergie d'un gaz homogène. Elle correspond à l'énergie d'échange-corrélation (énergie par particule) et doit être paramétrée sous forme analytique.

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin ou LSDA (Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d^3r \quad (2.19)$$

2.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer les problèmes de la LDA dans certaines applications, il faut introduire des termes du gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et corrélation en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. L'approximation du gradient généralisé ou GGA (Generalized Gradient Approximation) [57] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et les termes dépendants du gradient. La contribution de l'énergie d'échange-corrélation dans l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \cdot fxc[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.20)$$

où $fxc[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ dépend, en particulier, de la densité locale et de son gradient et doit être, elle aussi, paramétrée sous forme analytique. L'approximation GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille et fournit une meilleure description des propriétés électroniques.

2.5.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité de spins

Un cadre pour la description de l'accouplement de spins sous l'effet d'un champ magnétique est fourni par la théorie de la fonctionnelle de la densité de spins. Les opérateurs Hamiltoniens dépendant de la densité totale $\rho(r)$ (\uparrow et \downarrow) à travers l'opérateur coulombien sont alors couplés et les équations devraient être résolues simultanément :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC}^\uparrow(r) \right] \psi_i^\uparrow(r) = \varepsilon_i^\uparrow \psi_i^\uparrow(r) \quad (2.21)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC}^\downarrow(r) \right] \psi_i^\downarrow(r) = \varepsilon_i^\downarrow \psi_i^\downarrow(r) \quad (2.22)$$

$$\rho^\uparrow(r) = \sum_{i_{occ}} |\psi^\uparrow(r)|^2 \quad (2.23)$$

$$\rho^\downarrow(r) = \sum_{i_{occ}} |\psi^\downarrow(r)|^2 \quad (2.24)$$

La densité totale prend donc la forme :

$$\rho(r) = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r) \quad (2.25)$$

avec le potentiel effectif :

$$v_{xc}(r) = v_{xc}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] \quad (2.26)$$

Ici aussi l'utilisation d'approximations, telles que l'approximation de densité locale de spins (LSDA) qui dépend localement des densités de spins, et l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui dépend également des gradients de densité de spins, ont été développées et se sont avérées plutôt précises dans beaucoup d'applications.

2.6 Théorie du pseudopotentiel

Il est bien connu que les propriétés des solides tels que les liaisons, le magnétisme et les propriétés électroniques et optiques sont déterminés par les électrons de valence, puisque les électrons de cœur sont fortement liés au noyau. La fonction d'onde des électrons oscille rapidement dans la région du cœur à cause du fort potentiel du noyau (Fig. 2.1), ce qui nécessite beaucoup d'ondes planes. L'idée d'utiliser un pseudopotentiel est d'ignorer la dynamique des électrons de cœur et remplacer leurs effets par un potentiel effectif. L'interaction des électrons de valence avec l'ensemble noyau et électrons de cœur peut être alors remplacée par un pseudopotentiel moins attractif que le potentiel créé par le noyau. La seule contrainte pour qu'un pseudopotentiel utilisé soit intéressant, est qu'il conduise, pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé (dans l'état fondamental ou dans l'état excité, avec tous les électrons), aux valeurs propres exactes et à des fonctions d'onde plus lisses dans la région de cœur. Il doit aussi reproduire le potentiel "tous-électrons" au delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c (Fig. 2.1). Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions, possèdent les mêmes propriétés que les fonctions d'onde "tous-électrons". En plus, on exige des pseudopotentiels d'avoir la plus grande "transférabilité" : une fois un pseudopotentiel est généré dans une configuration donnée, il doit pouvoir donner des calculs précis pour d'autres environnements chimiques.

Il existe plusieurs types de pseudopotentiel, chacun avec ses propres critères :

- les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamann et al. [59] et utilisés par la méthode de Trouiller et Martins [58, 60] ;
- les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [61] ;

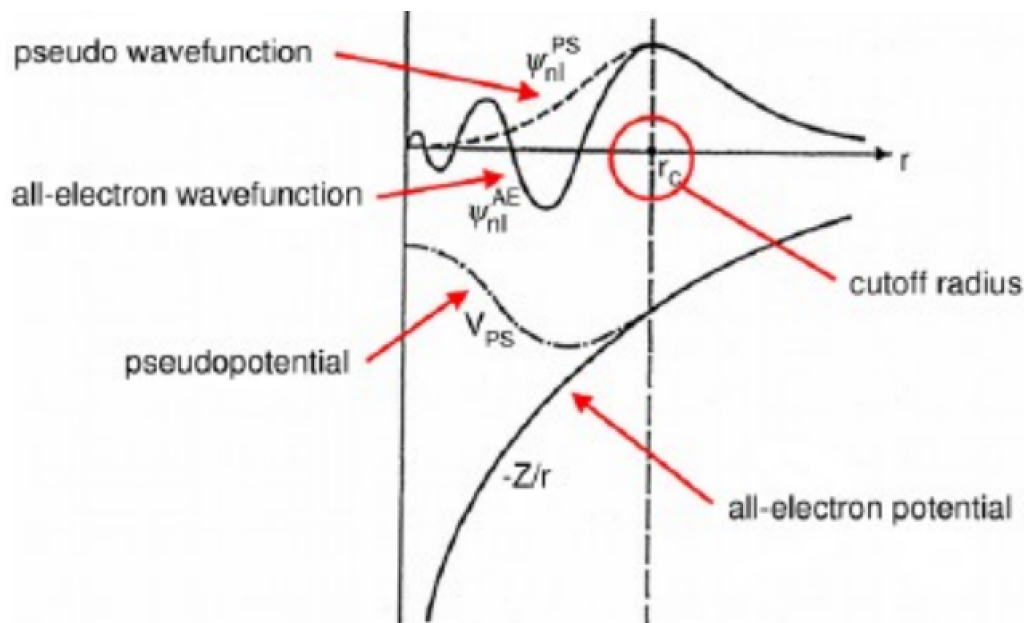


FIGURE 2.1 – Fonction d’onde et potentiel de l’état s dans le cadre des deux approches : “tous-électrons” et “pseudopotentiel”. Le rayon pour lequel les deux fonctions d’onde et potentiels se superposent est désigné par r_c [58]

- et les pseudopotentiels “dual-espace” gaussiens introduits par Geodecker et al. [62, 63, 64].

Dans notre travail, nous avons opté pour les pseudopotentiels à norme conservée de type Trouiller et Martins.

2.6.1 Procédure de génération d’un pseudopotentiel

Les conditions nécessaires à la construction d’un pseudopotentiel telles qu’elles ont été proposées par Hamann et ses collaborateurs [65] (pseudopotentiel à norme conservée : schéma de Trouiller-Martins) sont les suivantes :

1. Les valeurs propres obtenues par le calcul “tous-électrons” et par le calcul avec pseudopotentiel sont les mêmes.
2. Les pseudo-fonctions d’ondes ϕ^{PS} et les fonctions d’ondes exactes issues du calcul “tous-électrons” ϕ sont identiques au delà d’un rayon de coupure noté r_c :

$$\phi^{PS}(r) = \phi(r) \quad \text{pour } r > r_c \quad (2.27)$$

3. Les pseudo-fonctions ne possèdent pas de nœuds ;
4. La pseudo-charge contenue à l’intérieur d’une sphère de rayon r_c est identique à la charge réelle contenue dans cette sphère. Cette condition revient à écrire l’égalité

de la norme de la fonction d'onde, appelée "norme conservée".

$$\int_0^{r_c} r^2 |\phi^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\phi(r)|^2 dr \quad (2.28)$$

2.6.2 Correction non linéaire du cœur

Dans le cadre du formalisme du pseudopotentiel, la densité de charge est séparée en une contribution issue des électrons de cœur et une contribution provenant des électrons de valence. La densité électronique de charge est ainsi séparée en densité de cœur $\rho^c(r)$ et une densité de valence $\rho^v(r)$:

$$\rho(r) = \rho^c(r) + \rho^v(r) \quad (2.29)$$

Lorsque les densités de charge de cœur et de valence sont bien séparées dans l'espace, l'approximation linéaire de l'énergie d'échange et de corrélation n'introduit pas d'erreurs significatives lors de la construction du pseudopotentiel et l'on écrit :

$$V_{XC}[\rho(r)] = V_{XC}[\rho^c(r)] + V_{XC}[\rho^v(r)] \quad (2.30)$$

A l'opposé, lorsque le recouvrement ne peut pas être négligé, on doit impérativement prendre en compte le caractère non linéaire du potentiel (énergie d'échange-corrélation) et on a alors :

$$V_{XC}[\rho^c(r) + \rho^v(r)] \neq V_{XC}[\rho^c(r)] + V_{XC}[\rho^v(r)] \quad (2.31)$$

Or, dans la formulation des pseudopotentiels, le terme du potentiel d'échange-corrélation correspondant au potentiel ionique contient un terme de la forme :

$$V_{XC}[\rho^c(r) + \rho^v(r)] - V_{XC}[\rho^c(r)] \quad (2.32)$$

Dans ce cas, la linéarisation de l'énergie échange-corrélation réduit la transférabilité du potentiel et engendre des erreurs dans l'énergie totale.

Pour générer des pseudopotentiels linéaires, le pseudopotentiel ionique est formulé selon la relation :

$$V_{l,ion}^{PS}(r) = V_{scr,l}(r) - V_{ee}[\rho^v(r)] - V_{XC}[\rho^c(r) + \rho^v(r)], \quad (2.33)$$

dans laquelle $\rho^c(r)$ est prise égale à la densité du cœur calculée à partir de la configuration qui a servi à générer les pseudopotentiels. $V_{scr,l}(r)$ est le pseudopotentiel écrané par les électrons de valence.

L'utilisation de la vraie densité électronique de cœur, en raison de sa variation spatiale très rapide, est difficile à mettre en œuvre. Cependant la densité de charge du cœur a un

effet non négligeable uniquement dans les régions où les densités de charge de cœur et de valence sont du même ordre de grandeur. La contribution est quasi nulle près du noyau où se situe la plus grande majorité des charges de cœur. Louie et al. [66] ont remplacé la vraie densité de cœur par une densité partielle plus lisse qui est identique à la vraie densité de charge de cœur au-delà d'un rayon r_0 . Cette correction est dite correction non linéaire de cœur (NLCC : Non Linear Core Correction). Pour un rayon inférieur à r_0 , on doit trouver une densité partielle qui satisfait aux conditions suivantes :

- La densité de cœur partielle au point r_0 a la même valeur que la densité de cœur vraie (tous électrons) ;
- La densité de cœur partielle doit produire la plus petite charge intégrée entre 0 et r_0 . Ces auteurs ont montré que la fonction de Bessel j_0 convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de cœur. On a donc :

$$\rho_r^{\text{partielle}} = A \sin(Br)/r \quad (r < r_0) \quad (2.34)$$

$$\rho_r^{\text{partielle}} = \rho_c(r) \quad (r \geq r_0) \quad (2.35)$$

2.6.3 Potentiel semi-local et potentiel de Kleinman-Bylander

La forme semi-locale des pseudopotentiels à norme conservée [65, 67, 59] est transformée en une forme totalement non-locale, proposée par Kleinman-Bylander [68], pour décrire les états de cœur. Elle consiste à écrire le pseudopotentiel sous la forme suivante :

$$V^{PS} = V_{loc}(r) + V^{KB} \quad (2.36)$$

où $V_{loc}(r)$ est la partie locale du pseudopotentiel, V^{KB} la partie non-locale (de Kleinman-Bylander) du pseudopotentiel. Elle est donnée par :

$$V^{KB} = \sum_{l,m} \frac{|\Delta V_l \phi_{l,m}^{PS}\rangle \langle \phi_{l,m}^{PS} \Delta V_l|}{\langle \phi_{l,m}^{PS} | \Delta V_l | \phi_{l,m}^{PS}\rangle} \quad (2.37)$$

où $\Delta V_l(r)$ est une correction au pseudopotentiel local dans la région de cœur. $|\phi_{l,m}^{PS}\rangle$ sont les pseudo-fonctions. Les opérateurs de projection $\Delta V_l \phi_{l,m}^{PS}$ sont appelés les projecteurs de Kleinman-Bylander [68].

La partie locale du pseudopotentiel $V_{loc}(r)$ est, en principe, arbitraire mais doit coïncider avec les pseudopotentiels semi-locaux $V_l(r)$ qui, par construction, doivent à leur tour coïncider avec le potentiel “tous-électrons” à partir du rayon de coupure r_c . Ainsi :

$$\Delta V_l(r) = 0 \quad \text{pour} \quad r > r_c. \quad (2.38)$$

V_{loc} est souvent la seule partie du pseudopotentiel qui a besoin d'être représentée dans

l'espace réel. Ce pseudopotentiel est optimisé pour le rendre assez lisse afin de faciliter le calcul. Celui-ci est pris égal au potentiel créé par une distribution de charges positives de la forme :

$$\rho^{loc}(r) = \exp[-\sinh(abr)/\sinh(b)]^2, \quad (2.39)$$

où les paramètres a et b sont choisis afin d'avoir une localisation optimale dans l'espace réel et une convergence rapide dans l'espace réciproque.

2.7 Méthode numérique SIESTA

Les équations de Schrödinger couplées pour les particules indépendantes dans un potentiel effectif dépendent de l'auto-cohérence de la densité d'électrons $\rho(r)$. Pour estimer les énergies et les forces, nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode auto-cohérente de Kohn-Sham SCF (Self Consistent Field) à travers le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms) [24, 25]. Cette méthode consiste à définir une densité électronique initiale $\rho_0(r)$ pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Ensuite, à partir de la solution de ces équations, une nouvelle densité électronique est calculée. Le cycle est répété jusqu'à l'obtention d'une densité électronique auto-cohérente (Fig. 2.2).

SIESTA est un code basé sur la DFT utilisant des pseudopotentiels à norme conservée pour représenter les interactions électrons-ions. La base utilisée pour la projection des orbitales de Kohn-Sham est une base localisée, construite à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Elle est utilisée spécialement pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Les points importants qui conditionnent la qualité et le coût du calcul sont l'énergie de coupure E_c , le nombre de points k et la base utilisée.

2.7.1 Énergie de coupure

La valeur de l'énergie de coupure E_c détermine la taille de la base des fonctions d'onde utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Elle joue un rôle important dans la précision et la durée du calcul : plus la base des fonctions d'onde est grande, plus le temps de calcul est long. L'énergie de coupure E_c dépend sensiblement du type d'élément chimique du système considéré, des pseudopotentiels correspondants, ainsi que de la taille et de la forme de la cellule élémentaire.

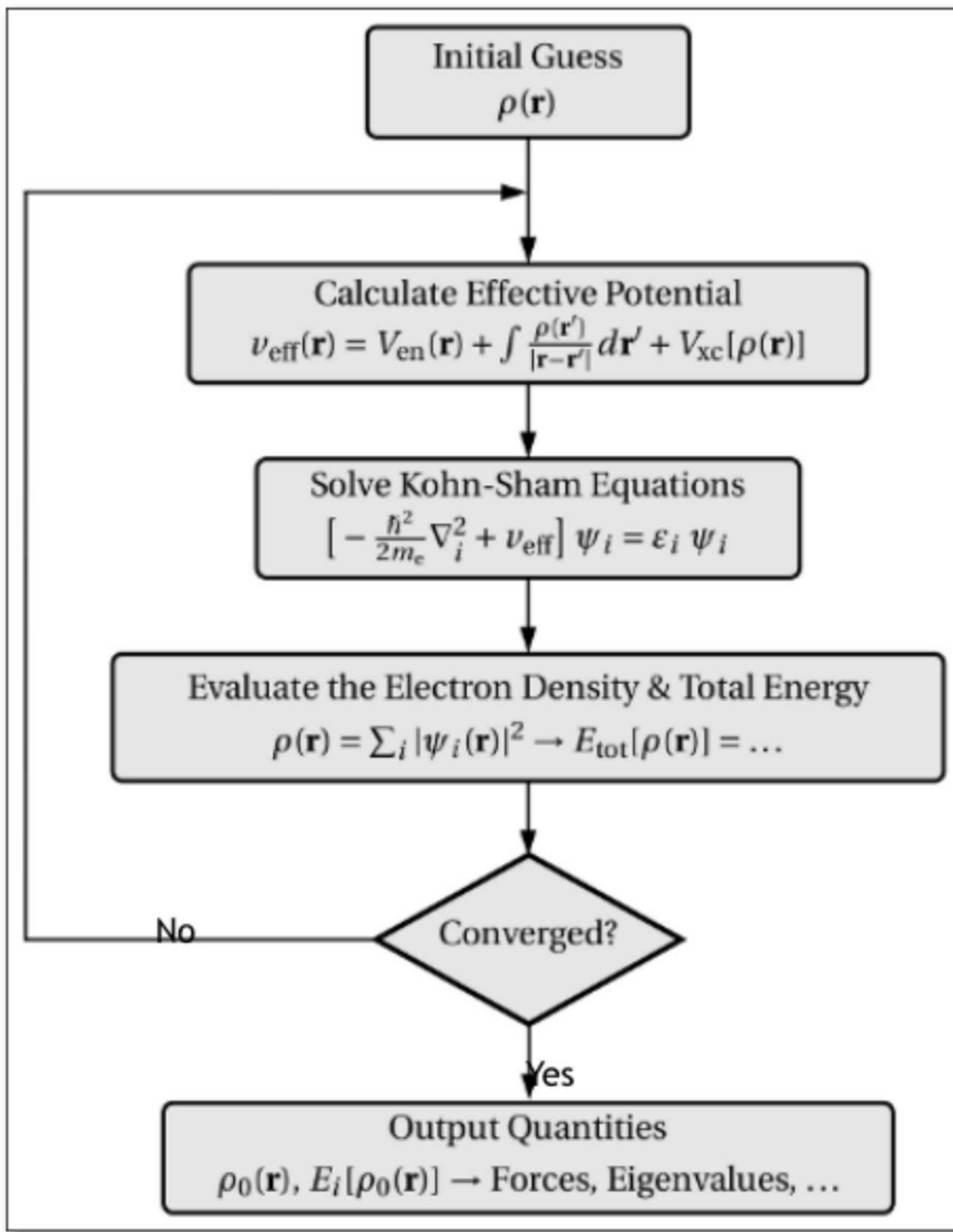


FIGURE 2.2 – Algorithme auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham.

2.7.2 Grille des points k

La première source d'imprécision sur les résultats est la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée grille des points k , utilisée dans le calcul. Il est nécessaire de calculer les valeurs propres de l'hamiltonien en une infinité de points k avant de pouvoir déterminer l'énergie totale du système. Les symétries permettent de simplifier le problème. En effet, il est possible de se limiter à la première zone de Brillouin car les opérations de symétrie permettent de régénérer la zone de Brillouin complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Monkhorst et Pack [69] ont proposé une méthode permettant d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points k . En pratique, le choix de la finesse du maillage de la zone de Brillouin est fixé par l'étude de la variation de l'énergie totale du système en fonction de cette finesse et ceci en augmentant le nombre de points k jusqu'à qu'à une valeur où la convergence est atteinte.

2.7.3 Choix de la base

Il existe deux grandes familles de bases d'utilisation courante : les bases localisées et les bases d'ondes planes. Pour mieux décrire la densité électronique du système, il est plus judicieux d'utiliser des bases localisées centrées sur les atomes. C'est le principe des bases pseudo-atomiques numériques utilisées dans le code SIESTA. L'utilisation d'une base d'orbitales atomiques numérisées présente deux avantages majeurs :

1. le nombre de fonctions de base par atome est fortement réduit ;
2. les calculs évoluent d'une manière linéaire avec le nombre d'électrons, d'où un gain important en temps de calcul.

Le code SIESTA est basé sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques numériques LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Les bases de type LCAO sont composées d'une combinaison linéaire de fonctions radiales et harmoniques sphériques. La forme de la dépendance angulaire étant connue, les bases sont classées en fonction de leur nombre de fonctions radiales ζ . L'avantage d'utiliser ces fonctions est bien d'avoir une base réduite qui donne la même précision qu'un autre code, et d'effectuer des calculs plus rapidement et avec un plus grand nombre d'atomes. Une des raisons principales de l'utilisation de la méthode LCAO est qu'elle se combine très bien avec les méthodes d'ordre N pour l'étude de systèmes variés et constitués d'un grand nombre d'atomes. Cependant, même dans le cas où une diagonalisation classique est faite, SIESTA est relativement plus rapide que les calculs utilisant les ondes planes.

SIESTA utilise un ensemble de bases en confinant les orbitales atomiques pour construire l'ensemble de bases à l'intérieur d'un rayon de coupure fini. Ce confinement est effectué en prenant soin que la norme soit conservée et en appliquant une troncature lisse au niveau

du rayon de coupure. Les fonctions de base obtenues sont appelées les orbitales atomiques numériques (Numerical Atomic Orbitals ou NAOs) [70, 23].

Le choix des bases est donc fonction de la précision des résultats et de l'efficacité des calculs. Il existe une hiérarchie entre les bases allant de la fonction simple- ζ (SZ) pour des calculs rapides mais moins précis, à multiples ζ avec polarisation pour des calculs plus lents mais avec une meilleure précision. La base minimale simple- ζ (SZ) possède une seule fonction radiale par nombre quantique angulaire et seulement pour les orbitales de valence. Ce type de base offre la possibilité de réaliser des calculs rapides. Cependant, une telle base est inadaptée pour des calculs précis. Une manière d'augmenter la flexibilité de la base est de doubler le nombre d'orbitales, et ainsi obtenir la base double- ζ (DZ). On peut ainsi générer les bases simple- ζ ou Double- ζ + polarisation (SZP ou DZP). Ces deux dernières améliorent encore la précision du calcul et donnent de meilleurs résultats que les ondes planes même en nombre élevé.

Nous allons maintenant décrire les trois caractéristiques principales d'un ensemble de bases NAOs utilisées en SIESTA :

a) Taille de la base

Le modèle utilisé dans le code SIESTA est basé sur l'idée d'ajouter une orbitale numérique seconde zeta $\phi_l^{2\zeta}(r)$ qui a la même queue que l'orbitale première zeta $\phi_l^{1\zeta}(r)$ à partir d'un certain rayon r_l^m . $\phi_l^{2\zeta}(r)$ est exprimée par un simple polynôme à l'intérieur du rayon r_l^m par :

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = r^l(a_l - b_l r^2), \quad \text{pour } r < r_l^m \quad (2.40)$$

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \phi_l^{1\zeta}(r), \quad \text{pour } r \geq r_l^m \quad (2.41)$$

où a_l et b_l sont choisis de manière à assurer la continuité de la fonction et de ses dérivées au point r_l^m . Ces orbitales décroissent avec un comportement lisse à l'intérieur de r_l^m . Les bases multiple- ζ sont alors obtenues par la répétition de cette procédure. Pour atteindre des résultats bien convergents et pour obtenir la flexibilité du moment angulaire, il faut tenir compte de la déformation induite par la formation de liaisons. Pour ce faire, SIESTA a introduit l'idée de polariser les orbitales numériques [71, 72, 73, 74] mais sans changer leurs formes, et ce en appliquant un petit champ électrique tout en utilisant la théorie de perturbation de premier ordre [25]. Avec SIESTA, l'ensemble de bases conseillées comme ensemble de bases standards est DZP (double-zeta polarisée), parce qu'elle représente un bon équilibre entre des résultats bien convergents et un coût de calcul raisonnable.

b) Rayon de coupure des orbitales

La nécessité de localiser les orbitales atomiques dans le code SIESTA impose une série finie des éléments de la matrice. Cette série a une forte influence sur l'efficacité

de la méthode. La solution est de trouver des bases à courte-portée qui donne une haute précision. La manière la plus efficace est de négliger les éléments de la matrice des orbitales qui ne sont pas les proches voisines. Dans le contexte de SIESTA, ces orbitales sont strictement localisées, c'est à dire égales à zéro au delà du rayon de coupure r_c , et ceci dans le but d'obtenir la séparation de l'hamiltonien et des matrices de recouvrement. Le seul paramètre qui définit le rayon de coupure (confinement) des différentes orbitales est l'énergie de shift [75], c'est à dire l'énergie soulevée subie par l'orbitale lorsqu'elle est confinée. Cette énergie définit tous les rayons dans un même endroit bien équilibré et donne une convergence systématique des différentes quantités physiques.

c) Forme de la base

Dans le contexte SIESTA, l'utilisation de pseudopotentiels impose des bases adaptées. Les orbitales pseudo-atomiques PAOs sont alors utilisées ; ils résultent de la solution de l'équation de Schrödinger. Pour cela, il est important de garder la cohérence entre le pseudopotentiel et la forme des orbitales pseudo-atomiques dans la région de cœur. La méthode SIESTA offre une approche simple et flexible pour générer des ensembles afin de résoudre le problème de la structure électrique d'un atome isolé avec un potentiel de confinement à symétrie sphérique pour localiser les orbitales atomiques. Ainsi, ce problème est traité en utilisant un potentiel de confinement qui doit être doux. Il est égal à zéro dans la région de cœur et commence à un certain rayon interne r_i avec toutes les dérivées continues et qui divergent au rayon de coupure r_c en assurant une stricte localisation. La forme de ce potentiel tel que utilisé par le code SIESTA est :

$$V(r) = V_0 \frac{\exp\left(-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}\right)}{r_c - r} \quad (2.42)$$

où r_i et V_0 sont des constantes qui peuvent être données par le code SIESTA.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés structurales et électroniques de l'intermétallique TiFe et de ses hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ au moyen de calculs premiers principes en utilisant la méthode LCAO telle que implémentée par le code SIESTA. A notre connaissance, c'est pour la première fois que la méthode LCAO est utilisée pour étudier un système métallique et ses hydrures. Une étude comparative avec d'autres méthodes de calculs est effectuée.

3.1 Optimisation des paramètres de calcul

Les approches dites premiers principes, ou *ab initio*, visent à déterminer toutes les propriétés physiques des solides à partir du comportement "fondamental" des ions et des électrons qui les constituent. La seule information nécessaire avant de commencer un calcul de simulation premiers principes est les placements des atomes des espèces chimiques données les uns relativement aux autres. Ainsi, les distances interatomiques, les propriétés élastiques, les fréquences de vibration et bien d'autres propriétés caractérisant un solide peuvent être calculées. Pour effectuer nos calculs *ab initio*, nous avons opté pour la méthode LCAO implémentée par le code SIESTA, méthode connue pour sa précision et son temps de calcul réduit.

3.1.1 Création du pseudopotentiel

Le choix de la configuration atomique de départ lors de la génération du pseudopotentiel est important et a une grande influence sur le volume de la maille à l'équilibre. Ainsi, les propriétés physiques ayant une relation importante avec le volume sont fortement influencées. Par ailleurs, la plupart des propriétés des solides sont déterminées par les électrons de valence puisque les électrons de cœur sont fortement liés au noyau. La localisation des orbitales atomiques est définie par le fait que l'orbitale électronique se trouve plus ou moins proche du noyau. Ainsi, avant de créer le pseudopotentiel, nous

devons choisir la bonne configuration électronique. Ceci nous permettra de définir la problématique du rôle des électrons de cœur, de semi-cœur et de valence du Fe et du Ti pour lesquels des précautions doivent être prises vis-à-vis de la localisation et de la délocalisation des orbitales. La génération des pseudopotentiels à l'aide du code ATOM fourni avec SIESTA nous a donné les valeurs des énergies des différentes orbitales des atomes du fer et du titane (voir tableau 3.1). Le fer est de configuration atomique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Les électrons 1s, 2s, 2p, 3s et 3p sont très profonds en énergie et sont localisés très près du noyau, ce sont les électrons cœurs. Les électrons 3d et 4s sont les électrons de valence. Dans le cas du titane de configuration atomique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, les électrons 1s, 2s, 2p et 3s sont les électrons de cœur (très profonds en énergie et localisés très près du noyau). Les électrons 3d et 4s sont les électrons de valence, les plus hauts en énergie; ils sont beaucoup plus délocalisés. Quant aux électrons 3p, ils ont une énergie faible et devraient être pris hors cœur. Ces électrons sont dits semi-cœur. On rencontre ce phénomène pour certains métaux de transition tel que le titane. Ainsi, dans le cas du titane, nous traitons les électrons semi-cœur 3p dans la valence tout au long de la thèse.

	Ti	E (eV)	Fe	E (eV)
Cœur	$1s^2$	-356.942	$1s^2$	-512.536
	$2s^2$	-39.389	$2s^2$	-59.737
	$2p^6$	-32.901	$2p^6$	-51.510
	$3s^2$	-4.595	$3s^2$	-6.559
			$3p^6$	-4.158
Semi-cœur	$3p^6$	-2.838		
Valence	$4s^2$	-0.327	$4s^2$	-0.311
	$3d^2$	-0.3129	$3d^6$	-0.287

Tableau 3.1 – Valeurs propres des atomes du titane et du fer.

Pour décrire les interactions entre le cœur atomique et les électrons de valence, nous avons généré les pseudopotentiels en utilisant la norme non conservée de Trouiller Martins [58]. Celle-ci est basée sur la fonctionnelle d'échange-corrélation formulée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dans l'approximation GGA [57]. Nous avons utilisé des pseudopotentiels à norme conservée pour leur simplicité, leur mise en œuvre numérique facile et le fait qu'ils soient couramment utilisés pour l'étude des métaux.

Pour la création du pseudopotentiel du titane, nous avons considéré l'état de semi cœur 3p et nous avons utilisé la configuration de valence $3p^6 4s^2 3d^2$. Dans le cas du fer, nous avons utilisé l'état excité $3d^7 4s^1$ comme configuration de valence. Celle-ci a été validée en produisant les paramètres structuraux de fer à l'équilibre et aussi un état de spin correct. Dans le cas de l'hydrogène, nous avons considéré seulement l'état $1s^1$.

Le principal paramètre à prendre en compte lors de la création d'un pseudopotentiel est le rayon de coupure r_c des différentes orbitales atomiques. Ce paramètre permet de définir la frontière entre la douceur et la transférabilité du pseudopotentiel. Pour générer

les pseudopotentiels de Ti, Fe et H, nous avons utilisé les rayons de coupure indiqués dans le tableau 3.2. Le choix de ces paramètres est basé sur des études antérieures entreprises sur ces éléments et leurs alliages et sont, par la suite, optimisés de manière à reproduire les propriétés physiques simples de chacun de ces éléments purs à l'état massif. Les rayons de coupure des orbitales s, p et d pour le Ti sont 2.50, 2.20 et 2.20 Bohr, respectivement. Le rayon de coupure est égal à 2.00 Bohr pour toutes les orbitales du Fe. Pour l'atome de d'hydrogène, nous avons fixé le rayon de coupure de l'orbitale 1s à 1.25 Bohr. Le code ATOM permet d'évaluer la qualité d'un pseudopotentiel en comparant, pour les différentes configurations électroniques, les pseudo-fonctions d'onde et la densité de charges aux fonctions d'onde et densité de charges "tous-électrons". La figure 3.1 résume les différentes étapes suivies pour la création du pseudopotentiel.

Atome	Configuration de valence	s	p	d	f
Fe ($Z = 26$)	$3d^7 3s^1 4p^0 4f^0$	2.00	2.00	2.00	2.00
Ti ($Z = 22$)	$3p^6 3d^2 4s^2 4f^0$	2.50	2.20	2.20	2.00
H ($Z = 1$)	$1s^1$	1.25			

Tableau 3.2 – Configurations électroniques et rayons de coupure r_c en (Bohr) pour chaque orbitale pour chaque atome considéré.

Les pseudo-fonctions d'ondes du Fe et Ti sont présentées dans les figures 3.2 et 3.3, respectivement. Ces courbes sont utilisées pour tester les pseudopotentiels avant de les utiliser dans les calculs. Sur ces figures, on présente les orbitales "tous-électrons" (TE) et les pseudo-orbitales (PS) des moments angulaires $l = 0$ (s), 1 (p) et 2 (d). On remarque que les pseudo-fonctions d'ondes sont identiques aux fonctions d'ondes "tous-électrons" au-delà du rayon de coupure r_c . De plus, les pseudo-fonctions d'ondes, aussi bien du Fe que du Ti, ne possèdent pas de nœuds, indiquant que ces pseudo-fonctions sont lisses. La figure 3.4 présente le potentiel ionique ainsi que les pseudopotentiels du Fe et du Ti pour les moments angulaires $l = 0, 1$ et 2. Le potentiel ionique est le potentiel Coulombien du pseudo-atome. Il a la forme $-2Z_V/r$ avec Z_V est le nombre d'électrons de valence. Notons que les pseudopotentiels se superposent au potentiel ionique à partir du rayon du coupure r_c . La comparaison entre la densité de charge "tous-électrons" (TE) et les pseudo-charges (PS) pour les atomes de Fe et de Ti (Fig. 3.5) montre, dans le cas du Ti, un grand recouvrement entre la densité de charges cœur et valence malgré le traitement semi-cœur. Cet effet d'écran pourrait induire des erreurs lors du calcul des propriétés des différents composés car le potentiel d'échange-corrélation ainsi que l'énergie ne sont pas des fonctions linéaires de la densité de charge. Ceci est généralement important dans le cas des systèmes métalliques ayant un nombre d'électrons de valence réduit. Tel est le cas du Ti où il existe un recouvrement entre la bande de valence d et les électrons cœur s et p. Dans le cas du Fe, ce phénomène est moins important. Afin d'éviter ce problème, nous avons utilisé la correction non linéaire NLCC (voir chapitre 2).

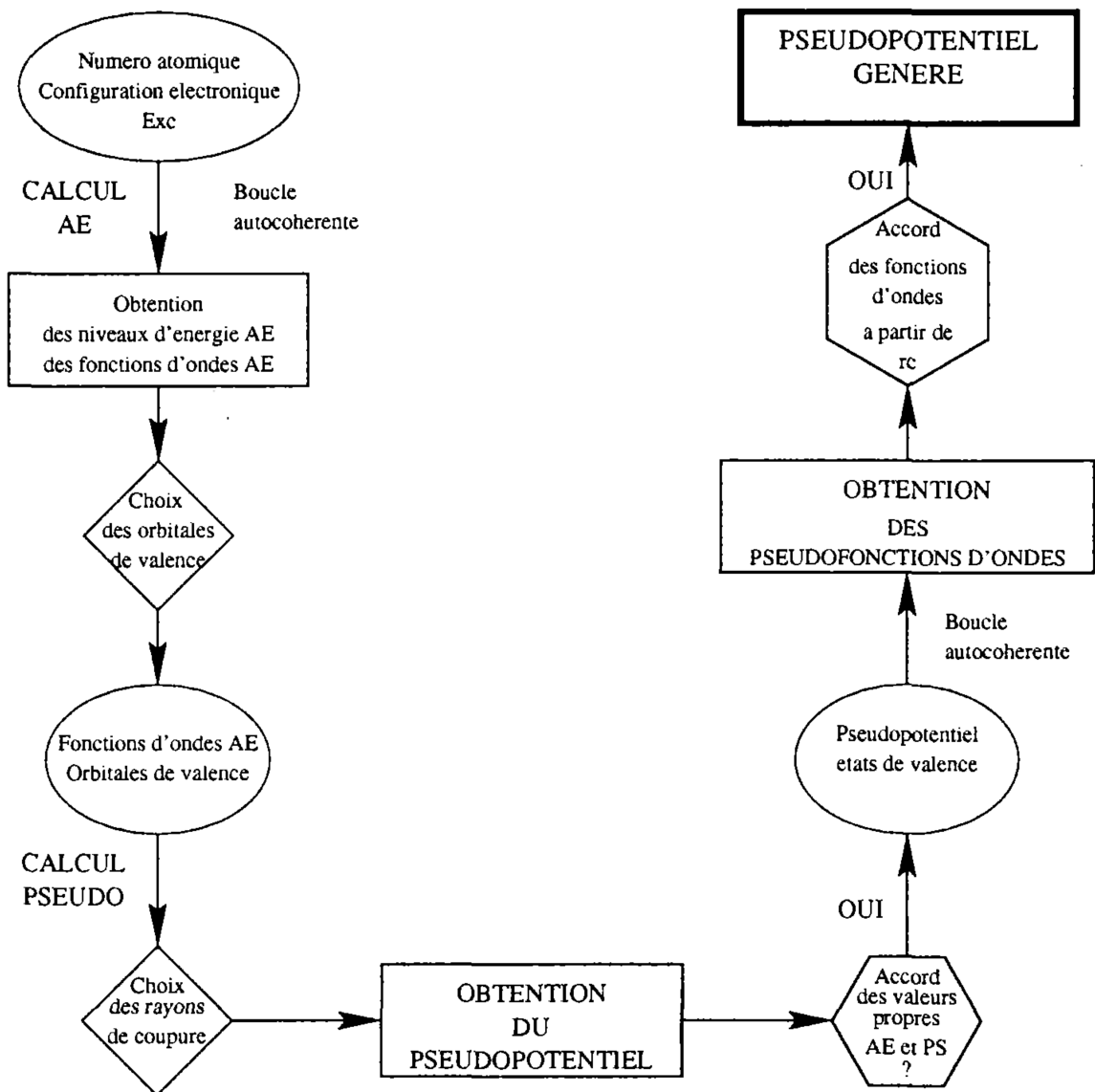


FIGURE 3.1 – Méthode de génération d'un pseudopotential Trouiller-Martins [76].

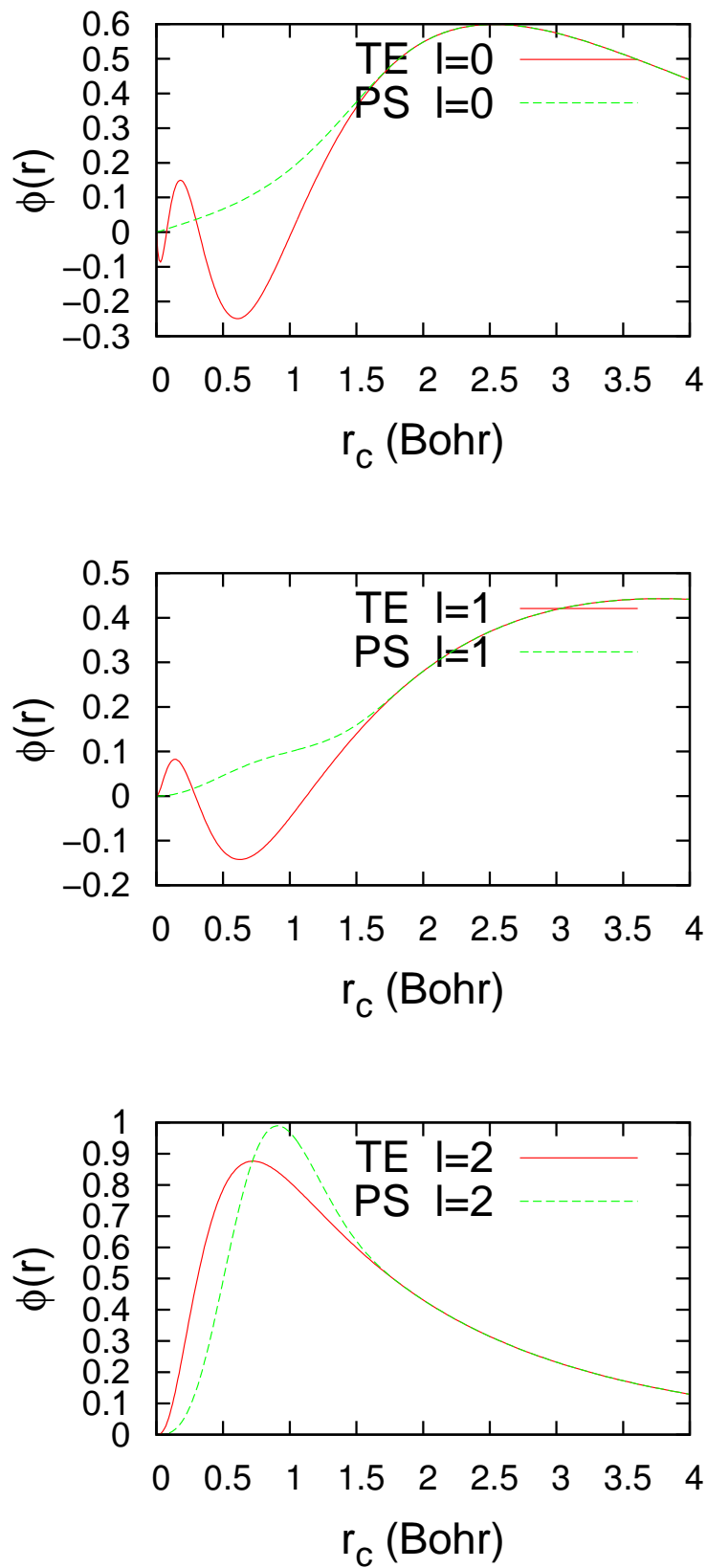


FIGURE 3.2 – Comparaison de la fonction d'onde du Fe avec sa pseudo-fonction pour les moments angulaires $l = 0, 1$ et 2 (r_c est le rayon de coupure).

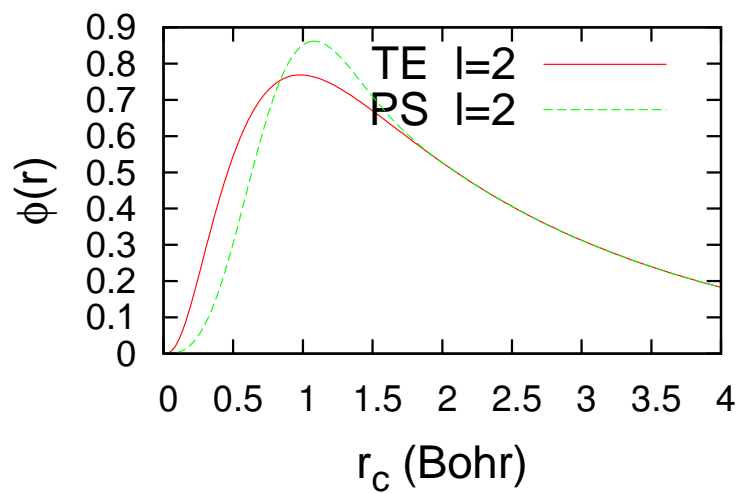
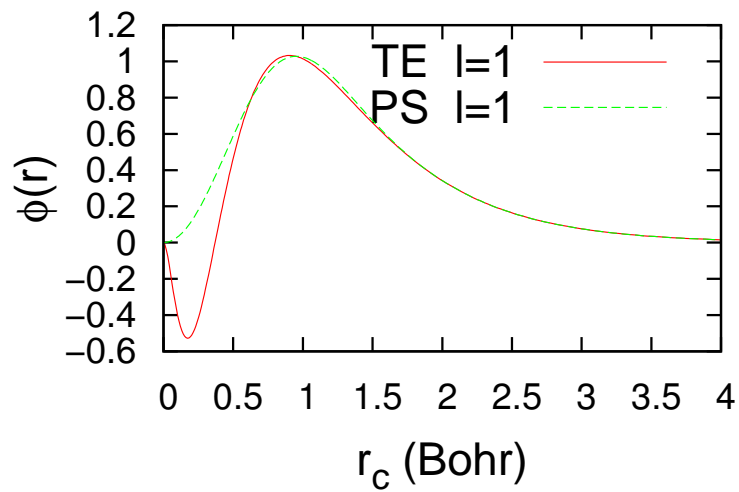
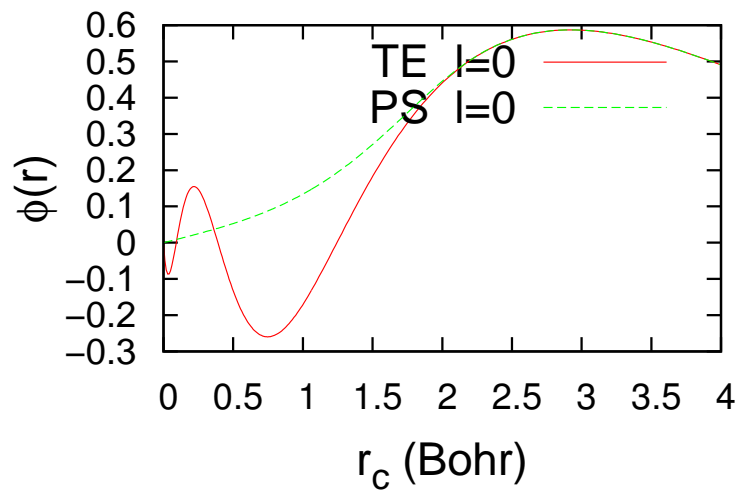


FIGURE 3.3 – Comparaison de la fonction d'onde du Ti avec sa pseudo-fonction pour les moments angulaires $l = 0, 1$ et 2 (r_c est le rayon de coupure).

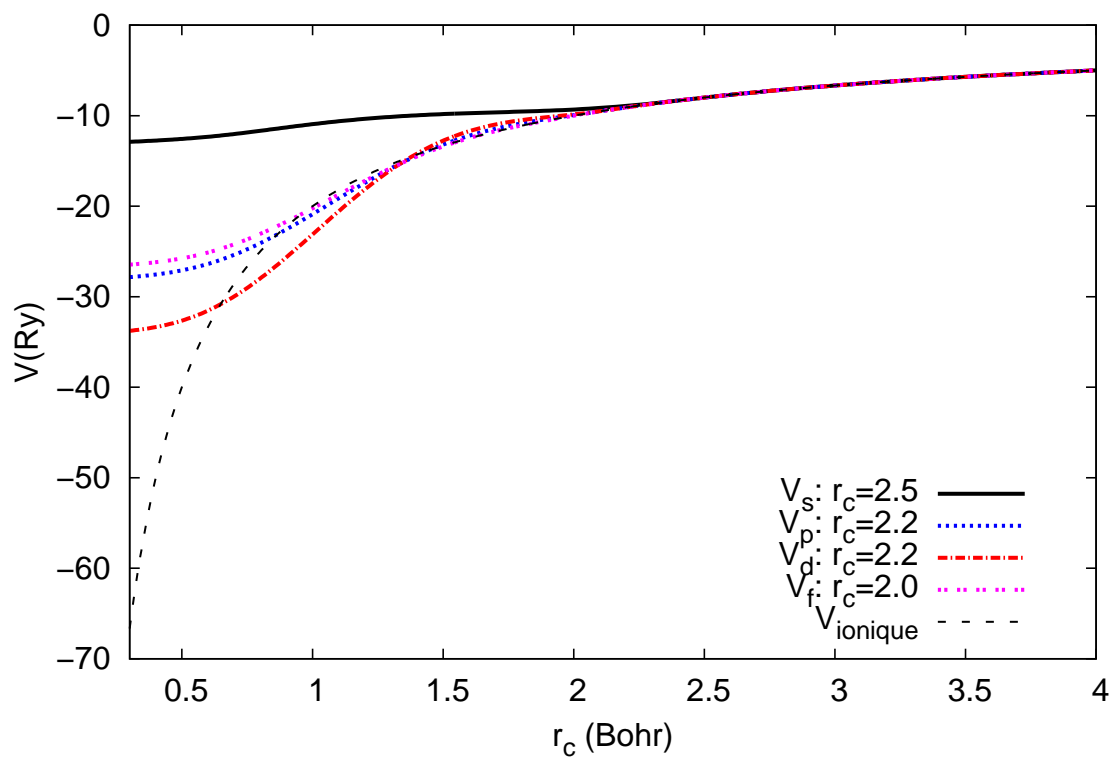
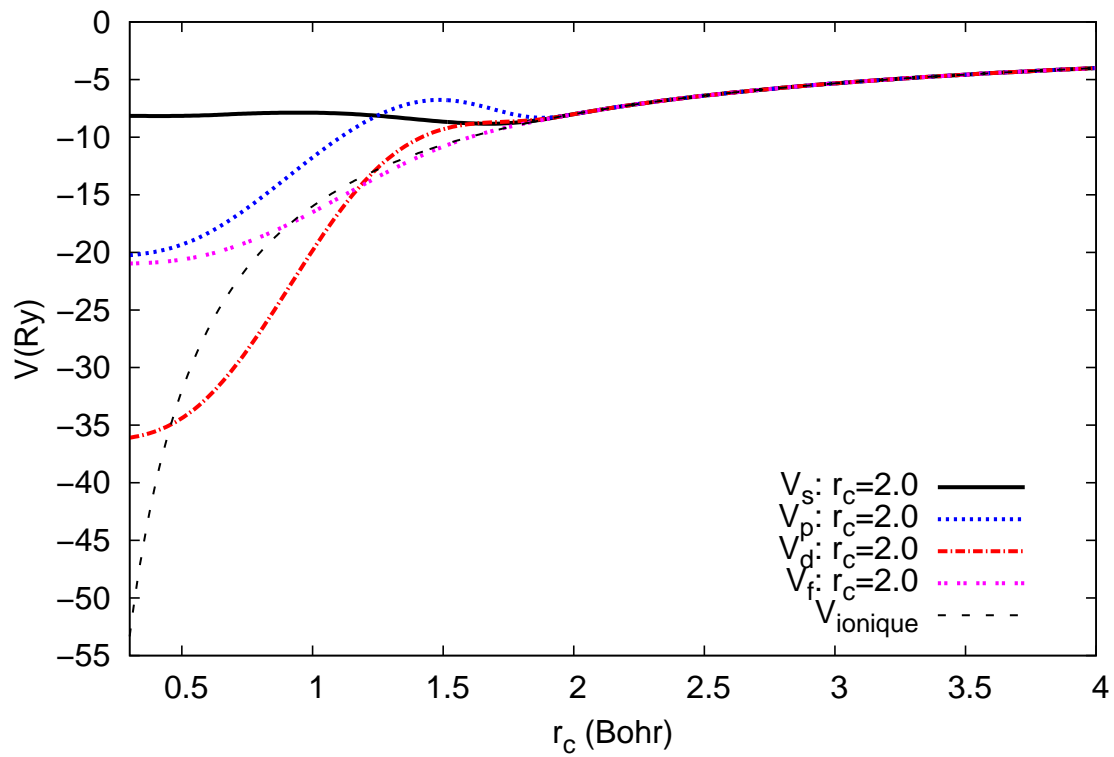


FIGURE 3.4 – Pseudopotentiels $V(r)$ et potentiel ionique du Fe (haut) et du Ti (bas) en fonction du rayon de coupure r_c (r_c est le rayon de coupure).

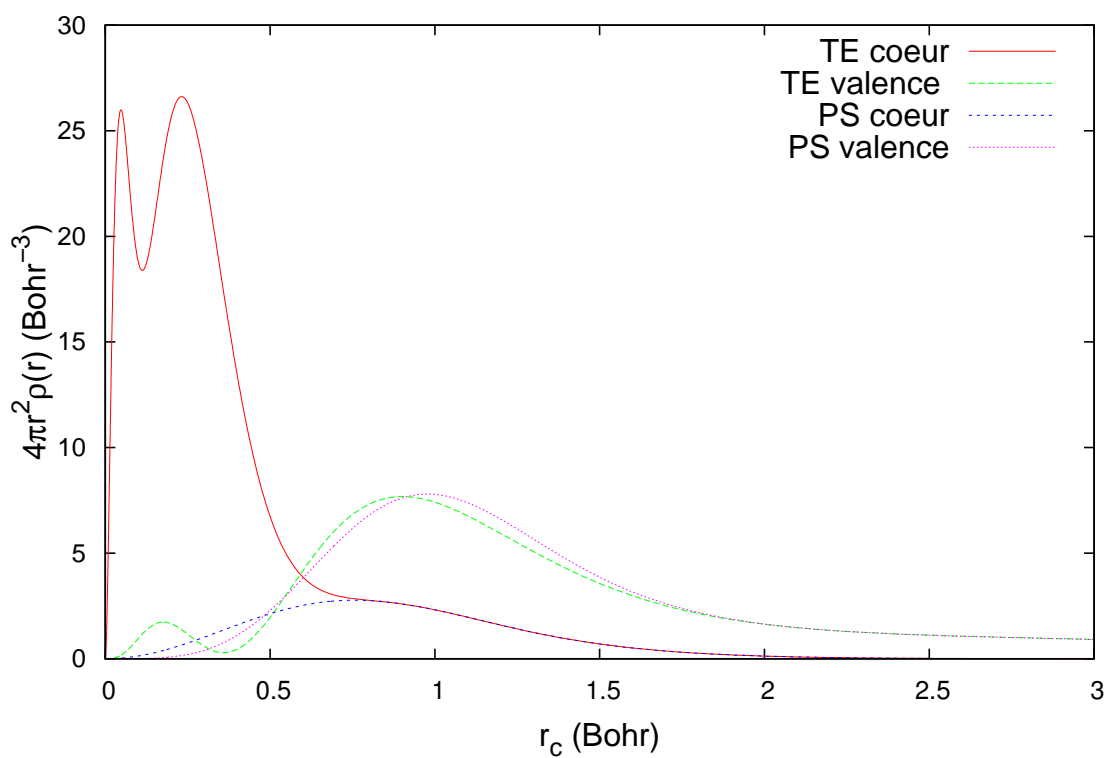
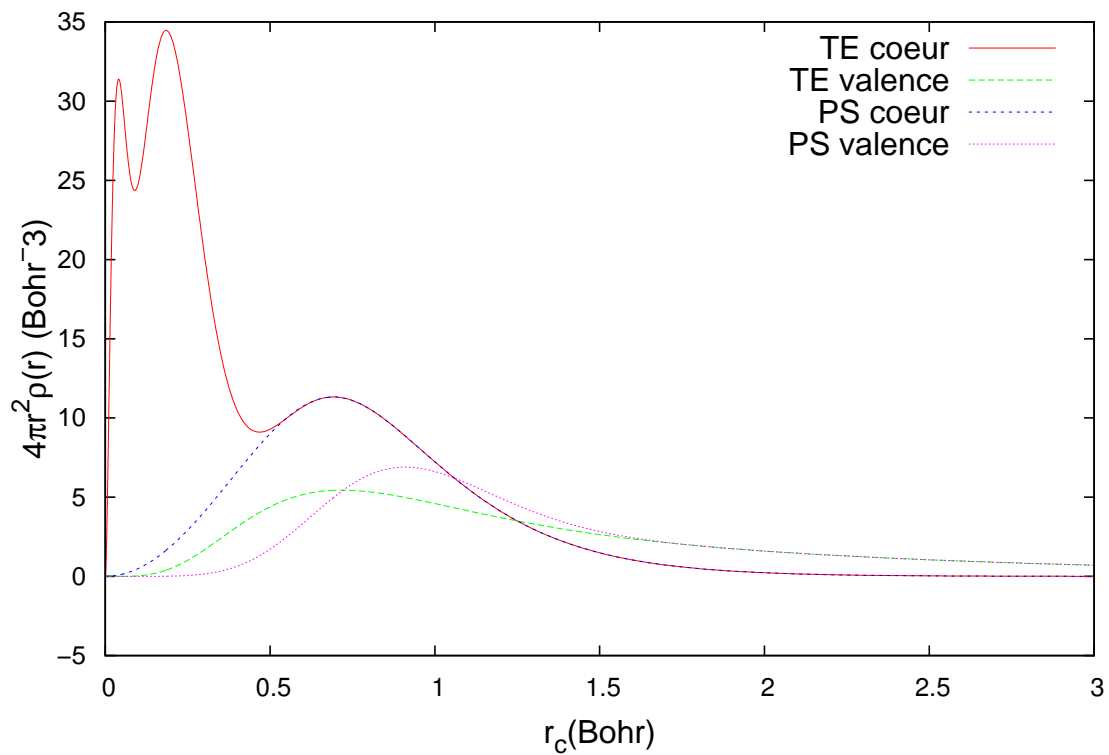


FIGURE 3.5 – Comparaison de la densité de charge $4\pi r^2 \rho(r)$ avec la pseudo-charge du Fe (haut) et du Ti (bas), r_c étant le rayon de coupure en Bohr.

3.1.2 Choix de la base

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en décomposant les orbitales sur une base localisée de fonctions (LCAO). L'avantage majeur des bases localisée est de permettre une résolution rapide des équations de Kohn-Sham. Dans ce type de base, les fonctions d'ondes sont considérées comme des orbitales atomiques numériques (OAN) localisées de type pseudo-atomiques (OPA : Orbitales Pseudo-Atomiques). Ces fonctions existent dans l'espace réel à trois dimensions R^3 . Dans notre cas, seules les orbitales de la couche de valence sont considérées. Un traitement semi-cœur est bien évidemment considéré pour le titane. Pour avoir un bon compromis entre une bonne précision des calculs et un coût de calcul raisonnable, nous avons utilisé, les fonctions de base polarisées double- ζ (DZP).

3.2 Optimisation de la structure

Avant d'effectuer l'optimisation structurale, il est plus judicieux de faire un test de convergence des paramètres de calcul. L'optimisation de ces paramètres se fait par la variation d'un des paramètres jusqu'à l'obtention d'une valeur de l'énergie quasi constante. Les paramètres en question sont :

- l'énergie de coupure E_c ,
- le maillage de coupure qui contrôle la finesse de la grille de calcul,
- et l'échantillonnage de la zone primitive de Brillouin.

Pour générer le nombre de points k de la première zone de Brillouin nous avons utilisé la méthode de Monkhorst-Pack [69]. Les énergies de coupure, les grilles de points k et les nombres N_pk de points k , utilisés dans nos calculs sont regroupés dans le tableau 3.3. Les courbes des tests de convergence sont présentées en annexe. Tous les calculs sont effectués avec une température électronique de 25 meV.

Composé	E_c (Ry)	Grille de points k	N_pk
Fe	450	11x11x11	666
Ti	250	9x9x6	243
TiFe	350	10x10x10	500
TiFeH	450	8x6x5	144
TiFeH ₂	450	4x5x10	100
TiFeH ₄	400	7x7x5	123

Tableau 3.3 – Énergies de coupure E_c (Ry), grilles des points k et nombre N_pk de points k .

Malgré la difficulté de l'effet de la fonctionnelle sur l'évaluation complexe des propriétés physiques des matériaux, l'approximation GGA reproduit bien l'état fondamental observé expérimentalement et ceci, plus précisément, dans le cas des métaux et de leurs alliages. Contrairement, l'approximation LDA prédit souvent des paramètres de maille d'équilibre

inférieurs aux valeurs expérimentales et surestime les modules de compressibilité. Avant d'évaluer cet effet dans le cas de l'intermétallique TiFe et de ses hydrures FeTiH, TiFeH₂ et TiFeH₄ et dans le but de valider le choix de nos pseudopotentiels, nous avons d'abord procédé à l'étude des éléments purs, à savoir le Fe et le Ti, à l'état massif. La détermination des propriétés structurales à l'équilibre, tels que les paramètres de maille a_0 , b_0 et c_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 est réalisée par optimisation. Nous avons effectué des calculs auto-cohérents pour plusieurs valeurs du volume dans une gamme de valeurs balayant la valeur expérimentale. Le calcul des propriétés structurales dépend de la structure elle-même. Dans le cas de la structure cubique (cas du Fe), l'optimisation des propriétés structurales est simplement réalisée par minimisation de l'énergie totale en fonction du volume. Cependant, dans le cas des autres types de structures, telles que les structures hexagonale, orthorhombique et tétragonale, le calcul d'optimisation est plus compliqué à cause des paramètres cristallins a_0 , b_0 et c_0 qui sont différents. Pour ce faire, nous avons effectué l'optimisation à zéro pression par minimisation de l'énergie totale en fonction des positions atomiques en utilisant la méthode du gradient conjugué (GC). Cette méthode, implémentée dans le code SIESTA, a été développée par E. Stiefel [77], M. R. Hestenes [78] et C. Lanczos [79]. Elle nous permet de déterminer les forces atomiques définies par :

$$F_i = -\frac{\delta E}{\delta r_i}(r_i) \quad (3.1)$$

où E est l'énergie totale et r_i la position atomique du i^{me} atome.

En premier lieu, nous avons fixé les positions atomiques et les paramètres cristallins aux valeurs expérimentales, ensuite nous avons procédé à l'optimisation de ces paramètres par relaxation simultanée des coordonnées atomiques et aussi de la taille et de la forme de la cellule unitaire.

En seconde étape, pour déterminer le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 , nous avons effectué les calculs autour de la valeur optimisée du volume V en appliquant une pression hydrostatique variant de -16 à $+16$ GPa. En même temps, nous avons relaxé les paramètres cristallins et les coordonnées atomiques de manière itérative jusqu'à un maximum des forces atomiques de l'ordre de 0.01 eV/Å et pour une convergence de l'énergie totale de 0.01 meV.

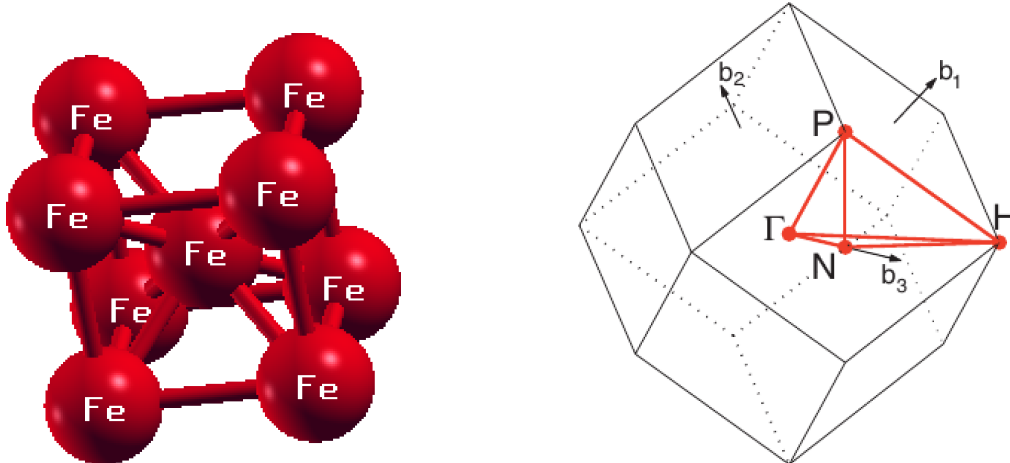


FIGURE 3.6 – Structure de la phase cc du Fe de coordonnées atomiques : $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$ et sa première zone de Brillouin [82]. Le schéma a été réalisé à l’aide du logiciel XCRYSDEN [83].

3.3 Étude des éléments purs Fe et Ti

3.3.1 Propriétés structurales

Dans les conditions normales de température et de pression, le Fe est ferromagnétique de moment magnétique expérimental $\mu = 2.22 \mu_B$ et possède une structure cubique centrée (cc) de paramètre de maille expérimental $a = 2.869 \text{ \AA}$ (Fig. 3.6) [80]. Le fer étant ferromagnétique, les calculs d’optimisation structurale sont effectués en spin polarisé autour de cette valeur. Les valeurs de l’énergie totale en fonction du volume sont interpolées par l’équation de Murnaghan donnée par [81] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{V_0/V}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}, \quad (3.2)$$

où E_0 et V_0 sont, respectivement, l’énergie totale et le volume de la maille à l’équilibre. B_0 et B'_0 sont, respectivement, le module de compressibilité à l’équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

La courbe de variation de l’énergie totale en fonction du volume (Fig. 3.7) est ajustée par l’équation d’état de Murnaghan. Le paramètre de réseau a_0 et le module de compressibilité B_0 , correspondants à l’état d’équilibre, sont ainsi déduits. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.4 et sont comparés avec des valeurs obtenus expérimentalement et par calculs ab initio. Le paramètre cristallin a_0 , le module de compressibilité B_0 et le moment magnétique μ_0 sont en général en assez bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

Dans les conditions normales de température et de pression, le Ti est paramagnétique et possède une structure hexagonale compacte (hc) de paramètres cristallins expérimentaux $a = 2.951 \text{ \AA}$, $c = 4.686 \text{ \AA}$ et de rapport $c/a = 1.587$ [88]. Dans cette structure, les

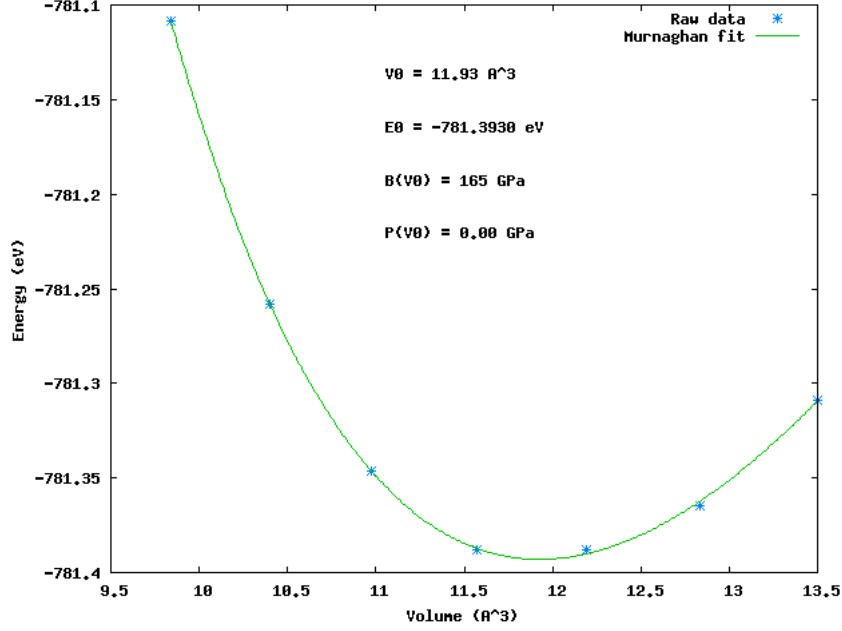


FIGURE 3.7 – Ajustement, à l’aide de l’équation d’état de Murnaghan, de la courbe de variation de l’énergie totale du Fe en fonction du volume.

a_0 (Å)	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	μ_B	Méthode	Référence
2.87	11.93	165	—	2.34	LCAO	Présent travail
2.869	11.81	173	—	2.22	Exp.	[80]
2.879	11.94	174	—	2.20	LCAO	[84]
2.874	11.80	168.8	3.68	2.228	DFT	[85]
2.879	11.94	182	—	2.13	FLAPW	[86]
2.829	11.33	—	—	2.18	DFT	[87]

Tableau 3.4 – Paramètre cristallin a_0 , volume de la maille élémentaire V_0 , module de compressibilité B_0 et moment magnétique μ_0 du Fe.

atomes de Ti sont placés dans les positions $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/3, 2/3)$ de la maille élémentaire (Fig. 3.8).

La structure hc est définie par le paramètre de réseau a et le rapport c/a . L’optimisation de cette maille a été effectuée par relaxation des paramètres du réseau et ceci en deux étapes. Dans la première étape, le rapport $(c/a)_0$ qui minimise l’énergie est déterminé. Ensuite on varie le volume de la maille tout en gardant le rapport c/a fixé à la valeur $(c/a)_0$. Les paramètres structuraux V_0 , $(c/a)_0$ ainsi obtenus sont répertoriés dans le tableau 3.5 et sont comparés avec d’autres valeurs expérimentales et théoriques.

Pour déterminer le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression, nous avons appliqué une pression hydrostatique allant de -16 à $+16$ GPa. La variation du volume V en fonction de la pression P est présentée dans la figure 3.9. La courbe P - V présente une variation quadratique et peut donc être ajustée par l’équation d’état de Birch-Murnaghan d’ordre trois [81]. Cette équation d’état, définissant comment les propriétés élastiques des solides varient en réponse à la compression et à la dilatation

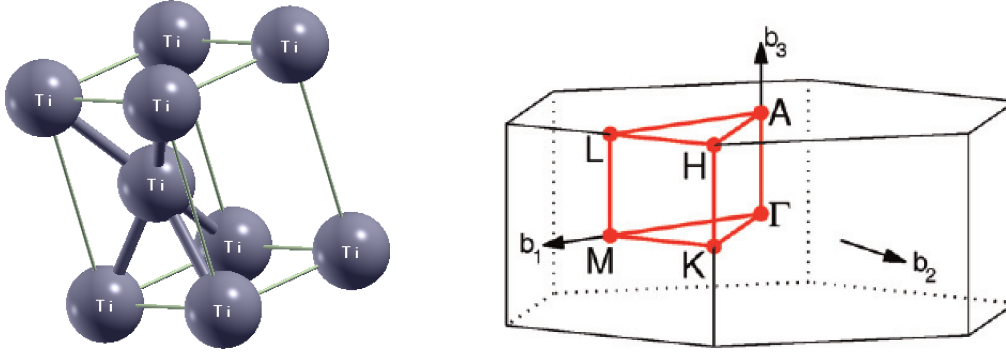


FIGURE 3.8 – Structure de la maille hc du Ti de coordonnées atomiques $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/3, 2/3)$ et sa première zone de Brillouin [82]. Le schéma a été réalisé à l’aide du logiciel XCRYSDEN [83].

a_0 (Å)	c_0 (Å)	$(c/a)_0$	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Méthode	Référence
2.968	4.742	1.597	36.20	100.07	3.7	PP	Présent travail
2.945	4.544	1.587	35.34	110		Exp.	[89]
2.951	4.686	1.586	35.34	–		Exp.	[88]
2.957	4.685	1.584	35.47	–		Exp.	[90]
2.930	4.640	1.585	34.53	112		PP	[91]
2.932	4.638	1.582	34.53			PAW	[92]
2.938	4.648	1.582	34.74	112.25		PAW	[93]
2.817	4.505	1.599	30.95			FLAPW	[94]
2.916	4.631	1.588	34.10			PAW	[95]

Tableau 3.5 – Paramètres de maille a_0 et c_0 , rapport $(c/a)_0$, module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 du Ti-hc.

est donnée par :

$$\frac{P}{3f_E(1+2f_E)^{5/2}B_0} = 1 + \frac{3}{2}(B'_0 - 4)f_E + \frac{3}{2} \left[B_0 B''_0 + (B'_0 - 4)(B'_0 - 3) + \frac{35}{9} \right] f_E^2 \quad (3.3)$$

où f_E est la contrainte d’Euler :

$$f_E = \frac{1}{2} \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right]. \quad (3.4)$$

V_0 , B_0 , B'_0 et B''_0 sont, respectivement, les valeurs à l’équilibre du volume de la maille, du module de compressibilité et de sa première et second dérivées par rapport à la pression. Nous avons effectué l’ajustement par la méthode des moindres carrés en utilisant le logiciel EosFit [96]. Les paramètres B_0 et B'_0 , obtenus par ajustement sont comparables aux valeurs expérimentales et théoriques disponibles (tableau 3.5).

Il en ressort, d’après les résultats obtenus pour les éléments purs Fe et Ti, que le choix de nos pseudopotentiels est fiable et, par conséquent, pourraient être utilisés pour l’étude de l’intermétallique TiFe et de ses hydrures. Signalons, enfin, que le temps de calcul dans le cas du Fe est plus long à cause de son caractère magnétique.

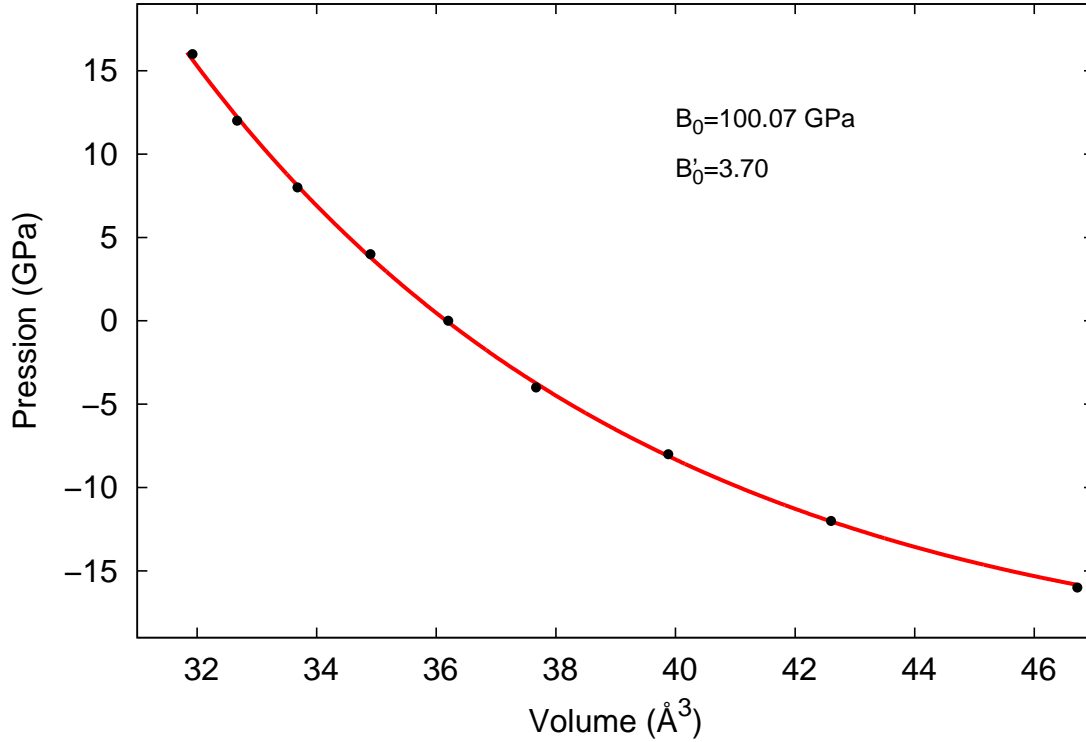


FIGURE 3.9 – Ajustement de la courbe P - V du Ti à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan du 3^{eme} ordre.

3.3.2 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bandes électroniques, de la densité d'état totale TDOS (Total Density of State) et partielle PDOS (Partial Density of State) qui donnent des informations importantes pour la caractérisation des propriétés électroniques et des liaisons entre les éléments constituant le matériau. Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . Ces bandes sont donc représentées dans un espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Les structures de bandes électroniques du Fe et du Ti sont calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone primitive de Brillouin en utilisant, pour la structure cc du Fe (Fig. 3.6), les points :

- Γ (0, 0, 0)
- H (1/2, 0, 0)
- N (1/2, 1/2, 0)
- P (1/2, 1/2, 1/2)
- N (1/2, 1/2, 0)
- P (1/2, 1/2, 1/2)
- H (1, 1, 1)

et pour la structure hc du Ti (Fig. 3.8) les points :

$$\Gamma (0, 0, 0)$$

$$K (2/3, 1/3, 0)$$

$$M (1/2, 0, 0)$$

$$A (0, 0, 1/2)$$

$$H (2/3, 1/3, 1/2)$$

$$L (1/2, 0, 1/2).$$

La figure 3.10 représente les structures de bandes du Fe et du Ti. Le chevauchement de bandes qui apparait au niveau de Fermi confirme le caractère métallique des deux matériaux. Notons que, dans le cas du fer, le dédoublement des différentes lignes de la structure de bandes est dû aux spins \uparrow et \downarrow .

La densité d'état totale et partielle du Fe et du Ti sont représentées dans les figures 3.11, 3.12, 3.13 et 3.14. D'après ces figures, on remarque que la contribution de l'état d est la principale par rapport aux états s et p pour le Fe et le Ti. Le niveau de Fermi se trouve au milieu d'une bande énergétique autorisée indiquant, bien évidemment, le caractère métallique des deux éléments.

Il est clair que le magnétisme du fer provient du niveau 3d partiellement rempli. Nous avons donc présenté sur la figure 3.15 la densité d'états en fonction de l'énergie pour les bandes de valence de spin \uparrow (spins majoritaires) et spin \downarrow (spins minoritaires) issues du niveau 3d. Sur cette figure, on distingue les bandes de spin \uparrow et de spin \downarrow décalées en énergie et ceci à cause de l'énergie d'échange. La valeur calculée du moment magnétique du fer, qui est essentiellement dû à la différence entre le nombre d'électrons de spin \uparrow et de spin \downarrow , est égal à $2.35 \mu_B$. Ce résultat est raisonnable en comparaison avec les valeurs expérimentale et théorique (tableau 3.4). Notons, enfin, que le calcul en formule unitaire de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ est égale à 1.09 et 0.66 état/eV pour le Fe et le Ti, respectivement.

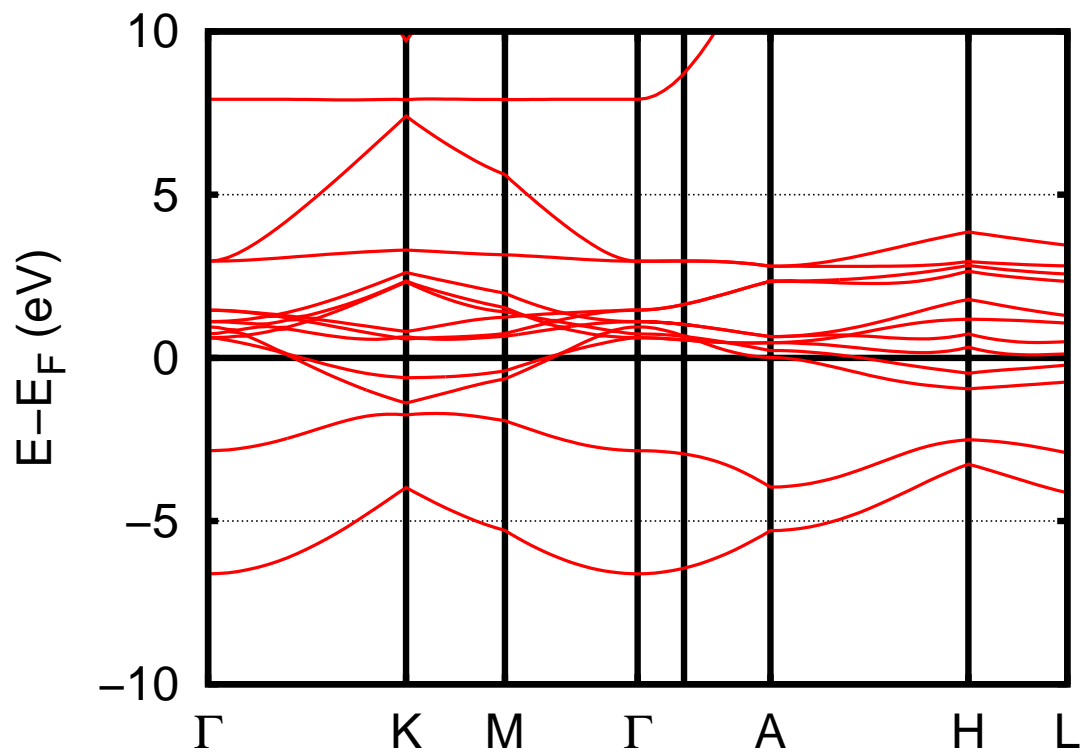
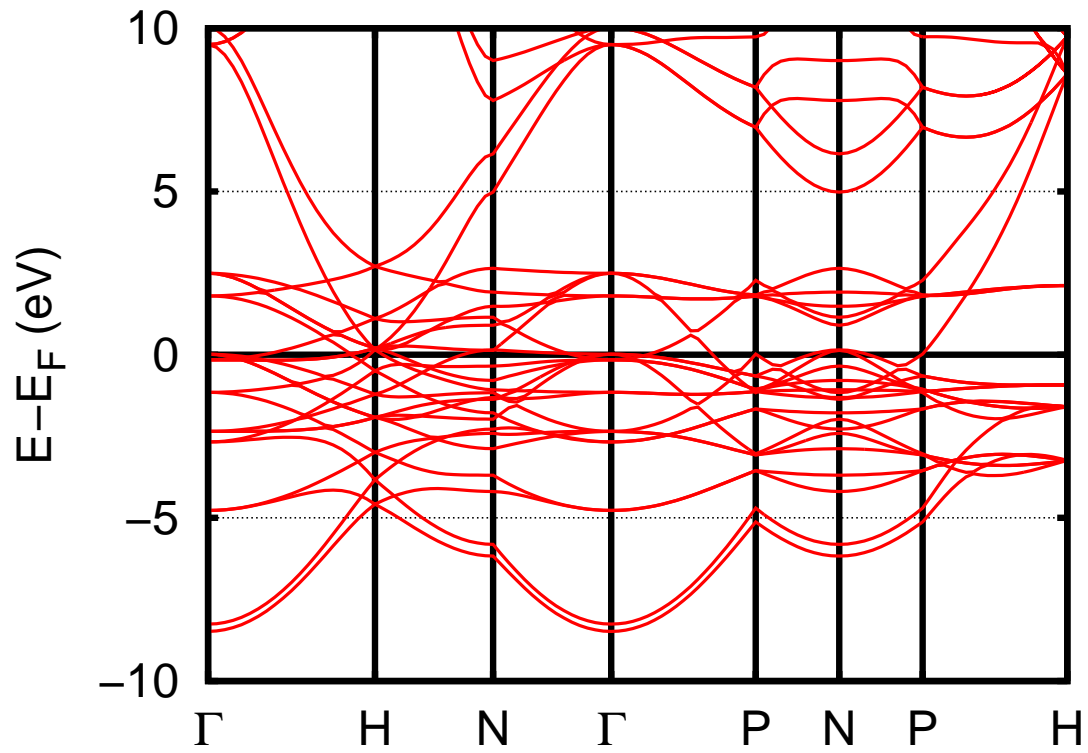


FIGURE 3.10 – Structure de bandes du Fe pour les deux spins \uparrow et \downarrow (haut) et du Ti (bas), le long des lignes de symétrie de la première zone de Brillouin.

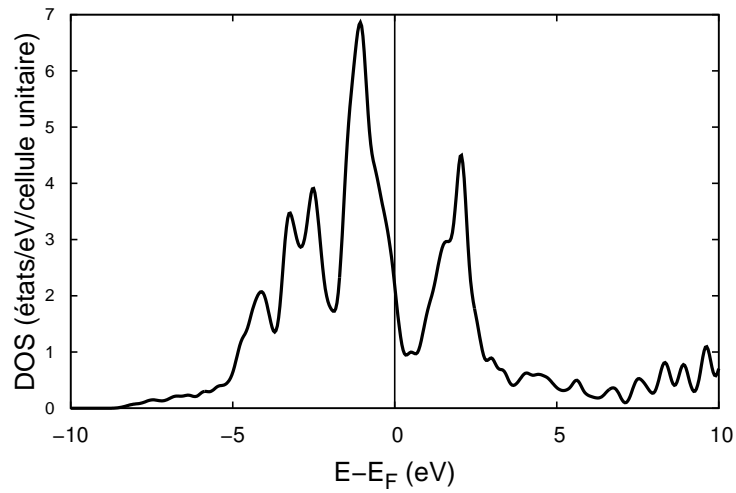


FIGURE 3.11 – Densité d'états totale (TDOS) pour le Fe.

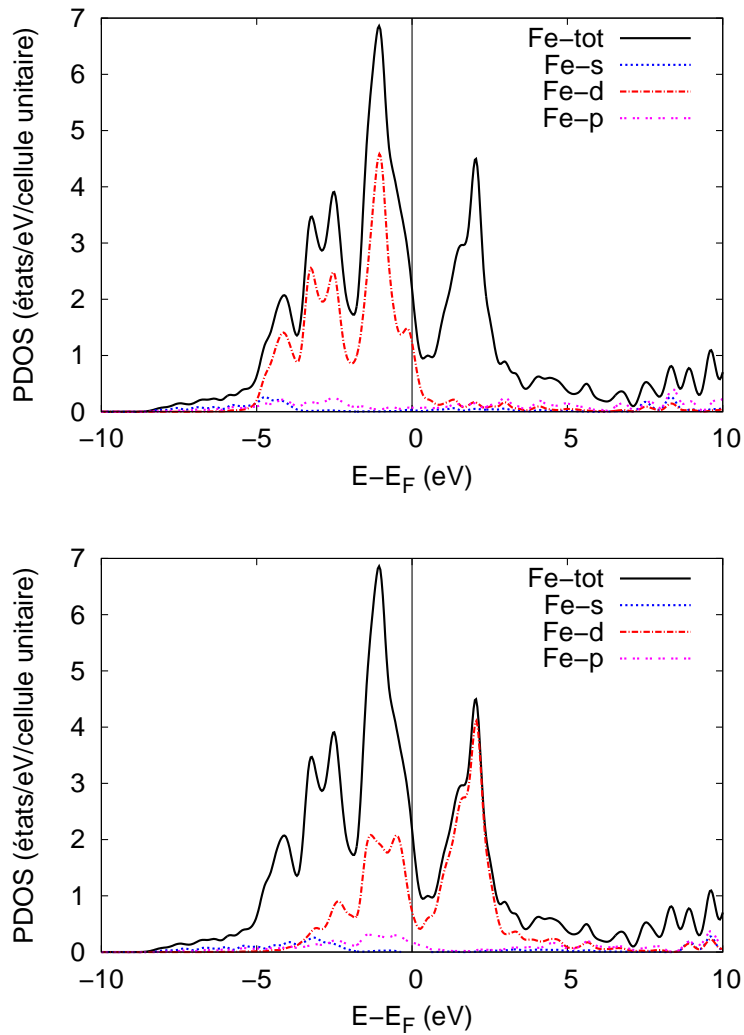


FIGURE 3.12 – Densité d'états partielle (PDOS) pour les spins \uparrow (haut) et les spins \downarrow (bas) du Fe.

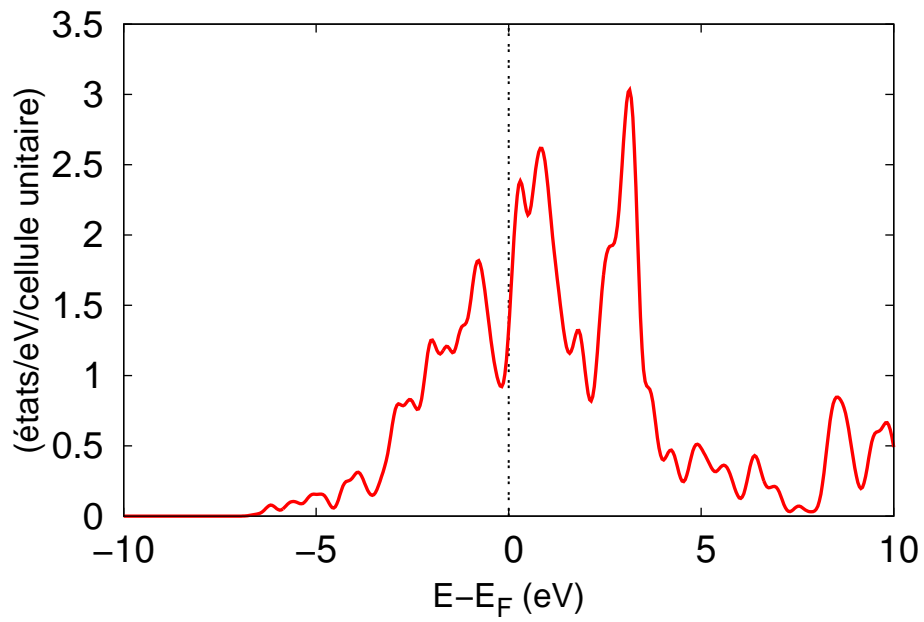


FIGURE 3.13 – Densité d'états totale (TDOS) du Ti.

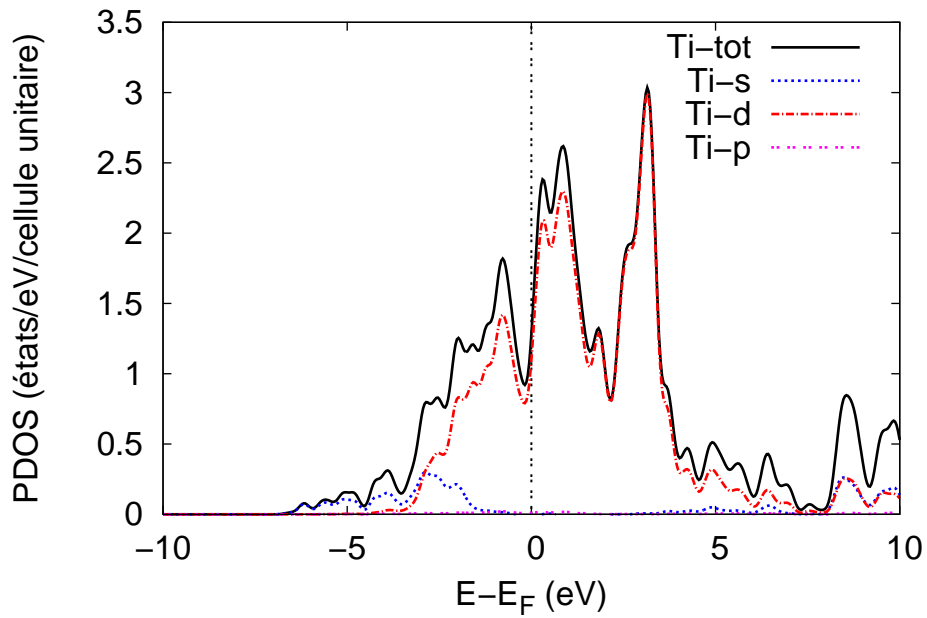


FIGURE 3.14 – Densité d'états partielle (PDOS) du Ti.

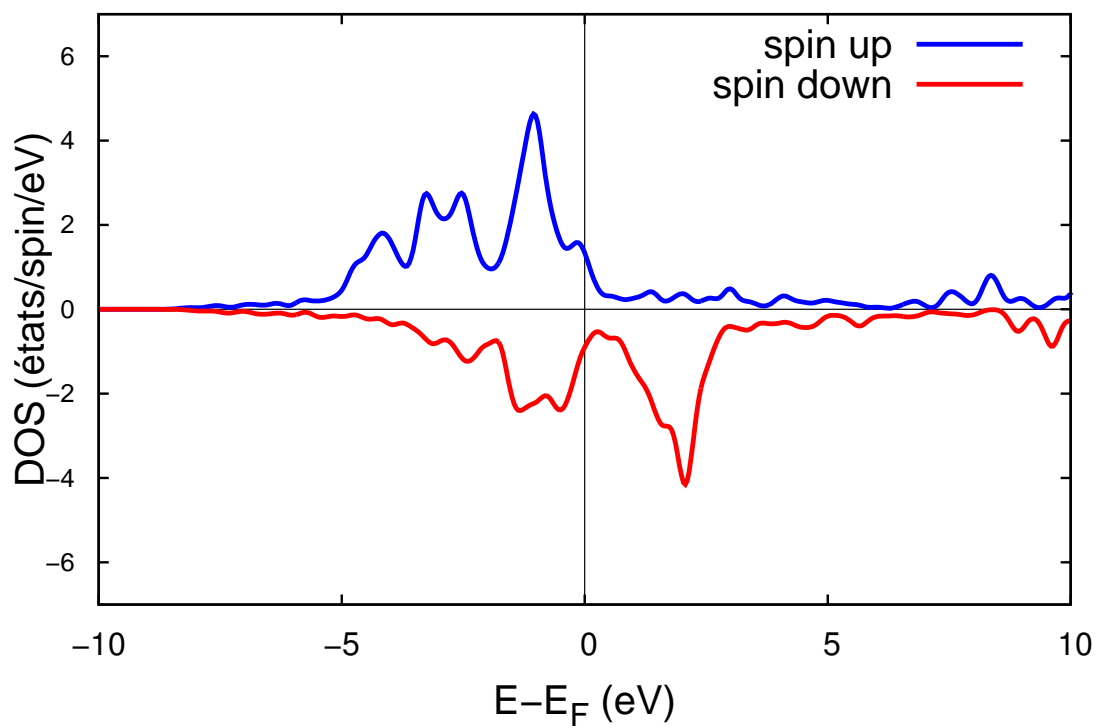


FIGURE 3.15 – Densité d'états de spins des niveaux d du Fe. Les états au-dessous de E_F sont occupés. Les états au-dessus de E_F sont inoccupés.

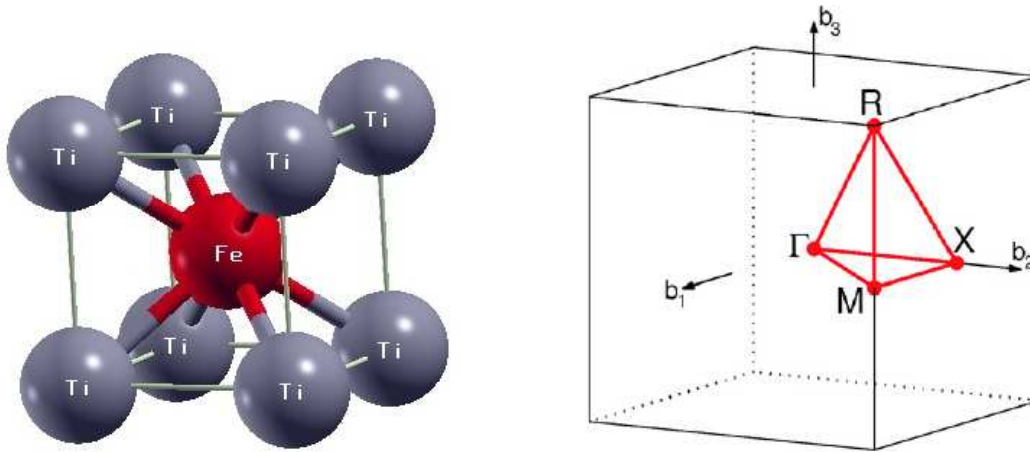


FIGURE 3.16 – Structure B_2 de l’intermétallique TiFe avec les coordonnées atomiques $(0,0,0)$ pour le Ti et $(1/2,1/2,1/2)$ pour le Fe (Schéma réalisé à l’aide du logiciel XCRYSDEN [83]) et sa première zone de Brillouin [82].

3.4 Étude de l’intermétallique TiFe

3.4.1 Propriétés structurales

Le composé intermétallique B_2 -TiFe est paramagnétique et possède une structure cubique de type CsCl correspondant à un groupe d’espace $Pm\bar{3}m$ (No. 221) où le Ti se trouve dans le site 1a $(0, 0, 0)$ et le Fe dans le site 1b $(0.5, 0.5, 0.5)$ (Fig. 3.16), avec un paramètre cristallin expérimental $a = 2.972 \text{ \AA}$ [97].

Nous avons effectué l’optimisation structurale autour de la valeur expérimentale du paramètre de maille a [97] par relaxation totale en utilisant la méthode du gradient conjugué (GC). Les résultats obtenus sont comparés avec ceux d’autres travaux antérieurs (tableau 3.6). Le paramètre cristallin obtenu a est en bon accord avec la valeur expérimentale [97] et avec celle obtenue par le code ABINIT [21] basé sur l’approche du pseudopotentiel (PP) (Tableau 3.6).

Pour illustrer la différence entre nos résultats et ceux de la littérature, nous avons calculé la déviation du volume de la maille par rapport aux valeurs comparées. Cette déviation est seulement de 1.6% et 1.0% par rapport à la valeur expérimentale et la valeur obtenue par le code ABINIT, respectivement. Cependant, cette déviation est plus grande dans les autres cas : 3.0% pour WIEN2k [15], 3.5% pour CASTEP [22] et 5% pour VASP [18]. Cette différence est liée aux différentes approximations utilisées dans les différents codes. Dans la méthode ‘tous électrons’ telle que WIEN2k, les fonctions d’ondes de tous les électrons en chaque atome sont prises en considération. Cependant, dans le cas des méthodes basées sur l’approche du pseudopotentiel, telles que SIESTA, ABINIT et VASP, seuls les électrons de valence sont explicitement inclus dans les équations. En effet, l’approche du pseudopotentiel est basée sur le fait que la majorité des propriétés

a (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Méthode	Référence
2.988	26.69	176	3.3	PP	Nos calculs
2.972	26.25	–	–	Expérimental	[97]
2.978	26.41	–	–	PP-PW	[21]
2.959	25.90	361.39	–	FP-LAPW	[15]
2.960	25.93	182.38	–	FP-LAPW	[17]
2.953	25.75	175.11	–	PP-PW	[22]
2.940	25.41	194.40	4.16	PAW	[18]

Tableau 3.6 – Paramètre cristallin a_0 , volume de la maille élémentaire V_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression (B'_0) du TiFe.

E_f (kJ/mole)	Méthode	Référence
–30.77	PP	Nos calculs
–19.90	Expérimentale	[97]
–22.40	Expérimentale	[21]
–40.48	FP-LAPW	[15]
–45.77	FP-LAPW	[17]
–43.94	PP-PW	[22]
–40.57	PAW	[18]
–64.42	PAW	[18]

Tableau 3.7 – Énergie de formation de l'intermétallique TiFe.

physiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence qui sont généralement réduits par rapport aux électrons de cœur. Ces derniers sont fortement liés au noyau atomique et sont, par conséquent, peu sensibles à l'environnement proche de l'atome. Dans l'approche du pseudopotentiel, considérant seulement les électrons de valence, le nombre d'équations à résoudre est par conséquent réduit. D'autre part, cette différence peut être attribuée au fait que dans le code SIESTA les fonctions d'onde des électrons sont représentées par des fonctions localisées et non pas par des ondes planes.

À partir de ces calculs, il est possible d'estimer d'autres paramètres physiques, comme l'énergie de stabilisation, en utilisant les valeurs de l'énergie totale à l'équilibre E_0 (voir tableau 3.7). En effet, nos calculs prévoient une énergie de formation de -30.77 kJ/mole, valeur proche des valeurs expérimentales -19.90 et -22.40 kJ/mole [97, 21]. Les valeurs de l'énergie de formation de TiFe par calcul DFT reportées par d'autres auteurs présentent une surestimation d'un facteur de 2 voire 3. L'équation utilisée pour le calcul de l'énergie de formation du composé TiFe est :

$$\Delta E_f(\text{TiFe}) = \frac{1}{2}(E_{\text{Tot}}^{\text{TiFe}} - E_{\text{solide}}^{\text{Fe}} - E_{\text{solide}}^{\text{Ti}}) \quad (3.5)$$

où $E_{\text{Tot}}^{\text{TiFe}}$ est l'énergie totale à l'équilibre de la cellule unitaire du TiFe- B_2 , $E_{\text{solide}}^{\text{Fe}}$ et $E_{\text{solide}}^{\text{Ti}}$ sont, respectivement, les énergies totales par atome du Fe-cc et du Ti-hc.

3.4.2 Propriétés électroniques

La structure de bandes électroniques est calculée suivant les directions de hautes symétries dans la zone primitive de Brillouin de la structure cubique (Fig. 3.16) en utilisant les points de symétrie :

Γ (0, 0, 0)

M (1/2, 1/2, 0)

R (1/2, 1/2, 1/2)

X (0, 1/2, 0)

La figure 3.17 présente la structure de bande calculée de l'intermétallique TiFe, l'origine des énergies est l'énergie de Fermi E_F . Pour la plupart des éléments métalliques comme le Fe, le Ti et leurs alliages, le niveau de Fermi est lié à l'état métallique d. La structure de bandes obtenue pour le composé TiFe est similaire à celle reportée par d'autres auteurs [15, 17, 13, 16, 11, 98]. Le caractère métallique de ce composé est confirmé par le chevauchement entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi.

La densité d'état totale du TiFe en fonction de l'énergie est représentée sur la figure 3.18. Le niveau de Fermi, pris comme origine des énergies, est situé au milieu d'une bande énergétique autorisée confirmant le caractère métallique de l'alliage équiatomique TiFe. La densité d'état totale de l'intermétallique TiFe est caractérisée par une vallée située au niveau de Fermi E_F et de deux pics : le premier pic, au-dessous de E_F , est caractéristique de l'état liant de l'alliage et le second pic, au-dessus de E_F , est caractéristique de l'état anti-liant. En comparant avec les TDOS des éléments purs, la densité d'états au niveau de Fermi est plus faible ($N(E_F)=0.235$ état/eV) à cause de l'hybridation des orbitales ce qui indique une bonne stabilité thermodynamique de l'intermétallique TiFe (tableau 3.8).

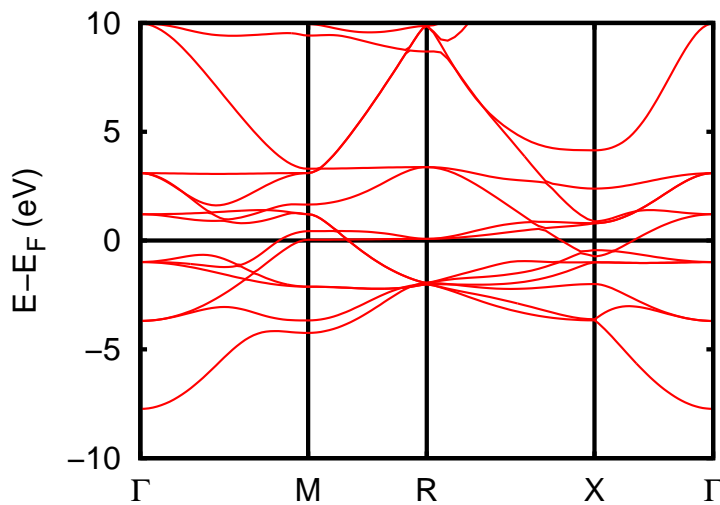


FIGURE 3.17 – Structure de bandes de l'intermétallique TiFe le long des lignes de symétrie de la première zone de Brillouin.

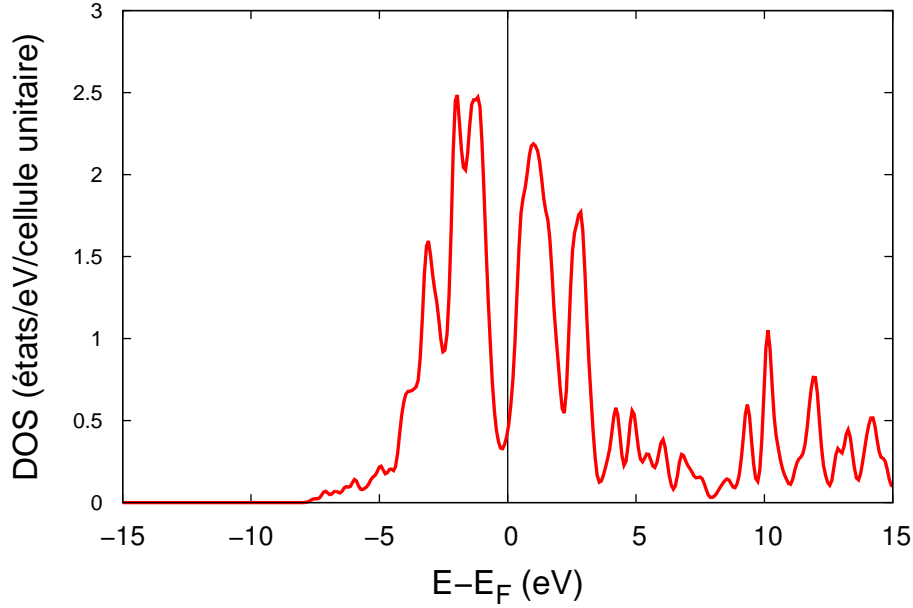


FIGURE 3.18 – Densité d'états totale (TDOS) de l'intermétallique TiFe.

Système	E_F	$N(E_F)$	Méthode	Références
Fe	9.017	1.09	PP	Notre travail
	–	1.1	PP	[99]
	–	1.2	PP	[100]
	–	1.80	PAW	[101]
Ti	5.56	0.66	PP	travail
	8.84	0.47	expérimentale	[102]
	6.98	0.96	FPLAPW	[103]
TiFe	7.51	0.235	PP	Notre travail
	–	0.21	FPLAPW	[16]
	–	0.21	FPLAPW	[104]
	–	0.21	APW	[11]
	–	0.21	LAPW	[98]

Tableau 3.8 – Énergie de Fermi E_F , en eV, et densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$, en états/eV \times f.u., du Fe, Ti et TiFe.

Pour analyser les interactions de la liaison entre les différents atomes, nous avons calculé la densité d'état partielle (PDOS). La courbe de PDOS est illustrée sur la figure 3.19. Comme nous pouvons le voir, la liaison liante (au dessous de niveau de Fermi) est principalement dominée par les orbitales 3d de l'atome de Fe. Cependant, la liaison anti-liante situé au dessus de niveau de Fermi est dominée par les orbitales 3d de l'atome de Ti. La contribution des états s et p du Ti et du Fe est faible dans tout le domaine de l'énergie (Fig. 3.20 et 3.21).

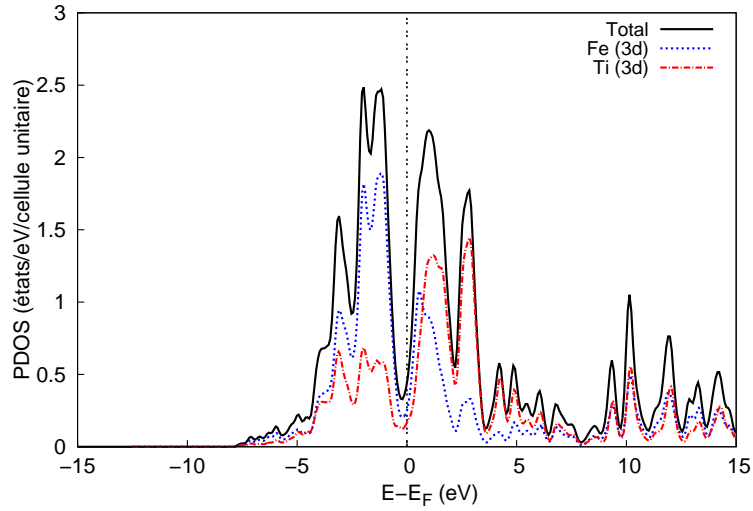


FIGURE 3.19 – Densité d'états partielle (PDOS) de l'intermétallique TiFe.

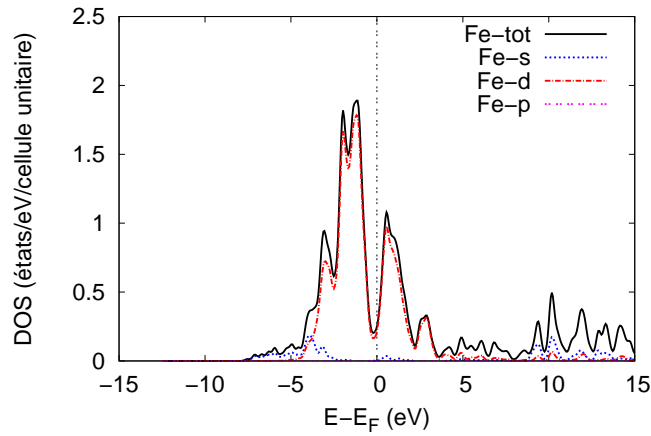


FIGURE 3.20 – Densités d'états partielles (PDOS) du Fe-tot, Fe-s, Fe-p et Fe-d dans l'intermétallique TiFe.

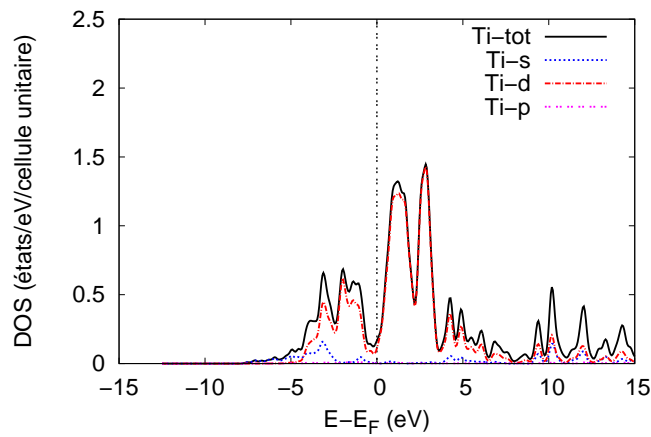


FIGURE 3.21 – Densités d'états partielles (PDOS) du Ti-tot, Ti-s, Ti-p et Ti-d dans l'intermétallique TiFe.

3.5 Étude des hydrures

3.5.1 Propriétés structurales

Après hydrogénation dans les conditions normales de température et de pression, l'intermétallique B_2 -TiFe forme deux phases, la phase β et la phase γ , de composition TiFeH et TiFeH₂, respectivement [47, 48]. L'insertion de l'hydrogène dans la phase cubique du TiFe introduit une dilatation du volume et un changement dans la structure cristalline. Les hydrures TiFeH et TiFeH₂ cristallisent dans la structure orthorhombique de groupes d'espace $P222_1$ (No. 17) et C_{mmm} (No. 65), respectivement (Figure 3.22). La structure orthorhombique de l'hydrure TiFeH est considérée comme un dédoublement de la structure CsCl de l'intermétallique TiFe résultant d'une distorsion tétragonale [13].

L'hydrure FeTiH₄ est une phase qui n'a pas été détectée expérimentalement. Les calculs ab initio ont montré que cette phase de structure tétragonale et d'énergie de formation faible est plus intéressante pour le stockage d'hydrogène [21, 105, 16]. En effet, cette phase de structure tétragonale du groupe d'espace $P4/mmm$ (Figure 3.23) peut absorber de façon réversible 3.7 % en poids d'hydrogène, valeur bien supérieure à celle obtenue pour les autres hydrures (1.9 % en poids d'hydrogène) [21, 105].

Nous avons effectué l'optimisation structurale autour des valeurs expérimentales [106, 48] des paramètres de maille par relaxation totale. Pour déterminer le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 , nous avons effectué les calculs autour de la valeur optimisée du volume V sous l'effet d'une pression hydrostatique variant de -16 à $+16$ GPa et nous avons procédé à la relaxation totale des paramètres cristallins et des coordonnées atomiques. Les résultats obtenus sont comparés avec d'autres travaux antérieurs dans les tableaux 3.9 et 3.10. Pour l'hydrure TiFeH, la déviation du volume de la maille par rapport aux valeurs expérimentales et théoriques est d'environ -1.3% et 3.4% , respectivement. Pour l'hydrure TiFeH₂, cette déviation par rapport aux valeurs expérimentale et théorique est d'environ 1.8% et 2.3% , respectivement. Les coordonnées atomiques calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques. Les valeurs des modules de compressibilité B_0 déduits de l'ajustement des courbes P - V (Fig. 3.24) sont 177, 188.6 et 167.5 GPa pour TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec d'autres études théoriques (voir tableau 3.9).

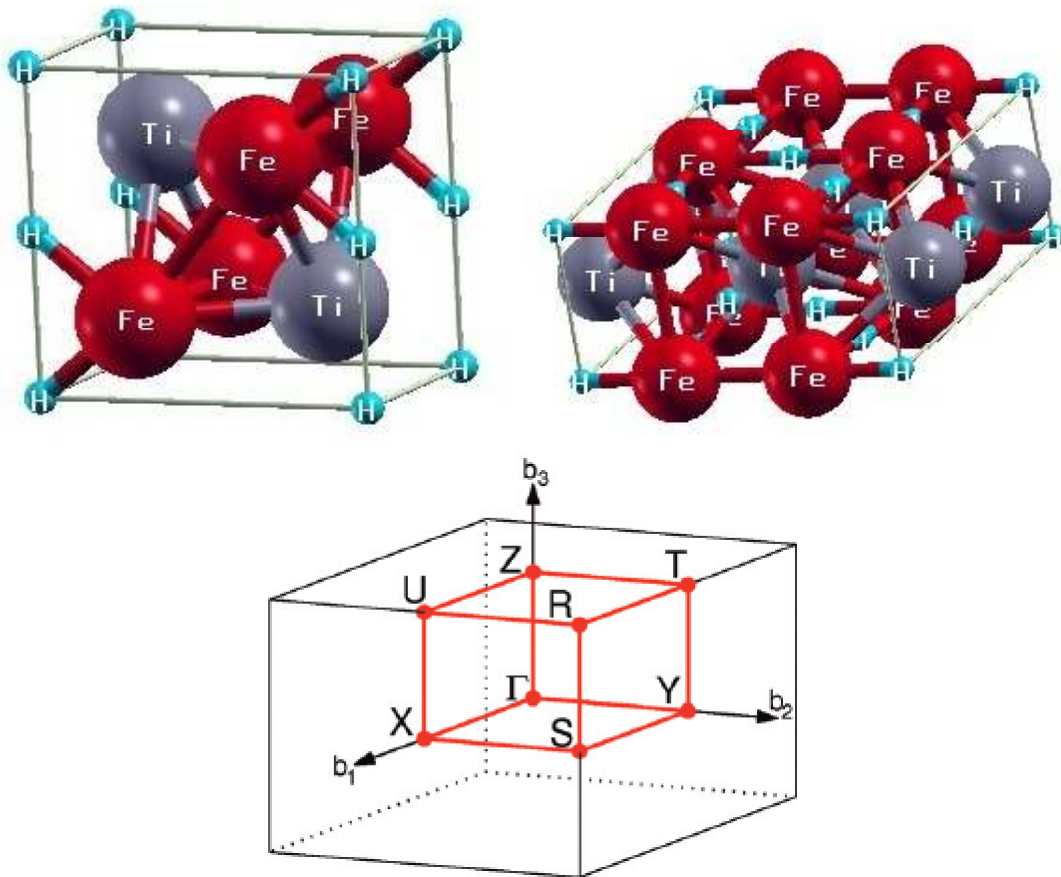


FIGURE 3.22 – Structure du TiFeH orthorhombique de groupe d'espace $P222_1$ (en haut à gauche), TiFeH_2 orthorhombique de groupe d'espace C_{mmm} (en haut à droite) (Schéma réalisé à l'aide du logiciel XCRYSDEN [83]) et première zone de Brillouin de la structure orthorhombique (en bas) [82].

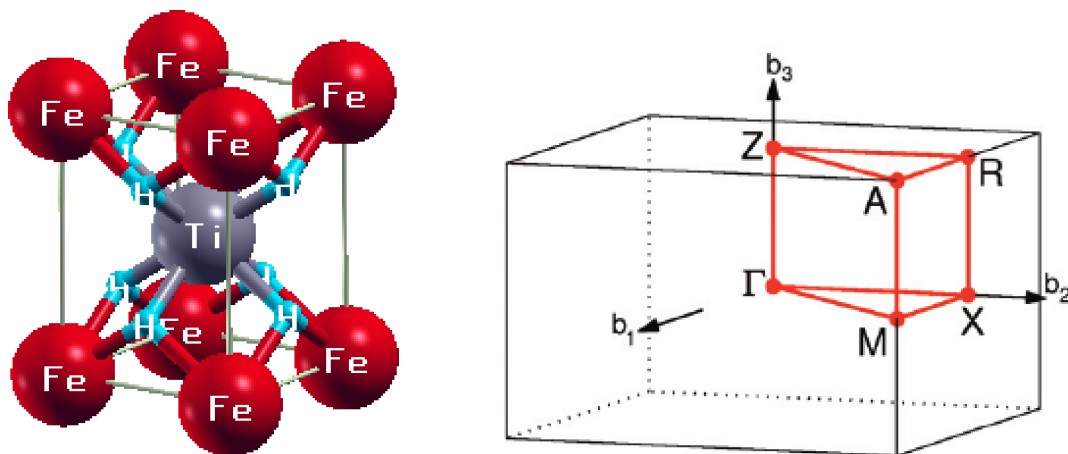


FIGURE 3.23 – Structure de TiFeH_4 tétragonale de groupe d'espace $P4/mmm$ (à gauche) (Schéma réalisé à l'aide du logiciel XCRYSDEN [83]) et de sa zone de Brillouin primitive (à droite) [82].

	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Référence
TiFeH	2.927	4.601	4.315	58.122	177	4.7	Notre travail
	2.956	4.543	4.388	58.927	–	–	Exp. [47]
	2.909	4.507	4.284	56.167	195.43	4.32	Theor. [18]
TiFeH ₂	7.088	6.143	2.800	121.916	188.6	4.5	Notre travail
	7.029	6.233	2.835	124.206	–	–	Exp. [48]
	6.962	6.121	2.795	119.107	199.69	4.29	Theor.[18]
TiFeH ₄	2.994	2.994	4.231	37.959	167.485	4.187	Notre travail
	2.903	2.903	4.477	–	167.485	3.55	Theor.[15]

Tableau 3.9 – Paramètres cristallins a_0 , b_0 , c_0 , volume de la maille élémentaire V_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 de TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ calculés à l'équilibre et comparés avec des valeurs expérimentales et théoriques.

Composé	Site	Notre travail	Exp. [106, 48]	Theor. [18, 15]
TiFeH	Fe(2c)	(0, 0.3016, 0.25)	(0, 0.206, 0.25)	(0, 0.3037, 0.25)
	Ti(2d)	(0.5, 0.25, 0.75)	(0.5, 0.25, 0.75)	(0.5, 0.25, 0.75)
	H (2a)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
TiFeH ₂	Fe(4i)	(0, 0.2943, 0)	(0, 0.288, 0)	(0, 0.2936, 0)
	Ti(4h)	(0.2175, 0, 0.5)	(0.2232, 0, 0.5)	(0.2172, 0, 0.5)
	H_1 (4e)	(0.25, 0.25, 0)	(0.25, 0.25, 0)	(0.25, 0.25, 0)
	H_2 (2c)	(0.5, 0, 0.5)	(0.5, 0, 0.5)	(0.5, 0, 0.5)
	H_3 (2a)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
TiFeH ₄	Fe(1a)	(0, 0, 0)	–	(0, 0, 0)
	Ti(1d)	(0.5, 0.5, 0.5)	–	(0.5, 0.5, 0.5)
	H (4i)	(0, 0.5, 0.25)	–	(0, 0.5, 0.25)

Tableau 3.10 – Coordonnées atomiques (Wyckoff positions) de TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄.

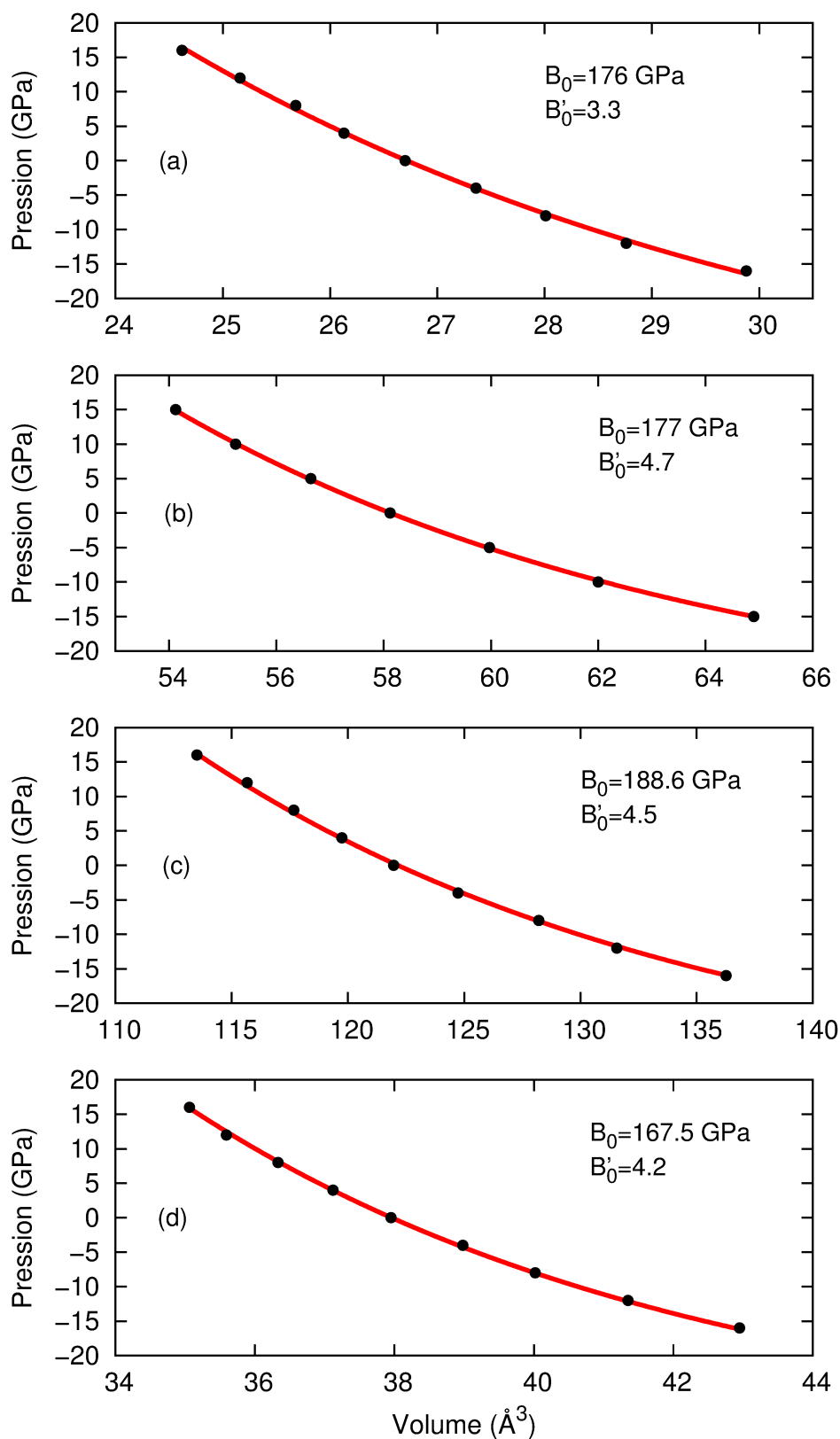


FIGURE 3.24 – Ajustement des courbes P - V de TiFe (a), TiFeH (b), TiFeH₂ (c) et TiFeH₄ (d) à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan du troisième ordre.

Composé	Distance	Exp. [45] (Å)	Theor. [15] (Å)	Nos calculs (Å)
TiFeH	Fe-H	1.72	1.7211	1.7583
	Ti-H	2.14	2.1448	2.1518
	H-H	2.19	2.1850	2.11573
	Fe-Fe	—	—	2.9275
	Ti-Ti	—	—	2.9275
	Ti-Fe	—	—	2.6179
TiFeH ₂	Fe-H ₁	1.774	1.7610	1.7930
	Fe-H ₂	1.935	1.9099	1.8860
	Fe-H ₃	1.800	1.7654	1.8086
	Ti-H ₁	2.115	2.0859	2.0829
	Ti-H ₂	1.951	1.9335	2.0026
	Ti-H ₃	2.111	2.0979	2.0912
	H ₁ -H ₃	2.349	2.0979	2.3452
	Fe-Fe	—	—	2.8008
	Ti-Ti	—	—	2.8008
	Ti-Fe	—	—	2.7508

Tableau 3.11 – Distances interatomiques des hydrures TiFeH et TiFeH₂.

La formation des hydrures commence par l'insertion d'atomes d'hydrogène dans le réseau cubique de l'intermétallique TiFe et création d'une liaison entre les atomes d'hydrogène et les atomes métalliques. Dans le cas de l'hydrure TiFeH, l'hydrogène s'insère dans des sites octaédriques où il est entouré de quatre atomes de titane et de deux atomes de fer. Cependant, dans l'hydrure TiFeH₂, il existe trois types de sites d'insertion de types octaédriques : les deux premiers, notés H1 et H2, sont similaires à celui de l'hydrure TiFeH et le troisième site, noté H3, où l'atome d'hydrogène est entouré de quatre atomes de fer et deux atomes de titane. Dans le cas de l'hydrure TiFeH₄, l'hydrogène s'insère dans des sites tétraédriques où il est entouré de deux atomes de fer et de deux atomes de titane (Fig. 3.23). Les coordonnées atomiques de toutes les espèces sont données dans le tableau 3.10. Le calcul des distances interatomiques entre les différents constituants des trois hydrures (tableaux 3.11 et 3.12) montre une forte liaison entre le fer et l'hydrogène et un affaiblissement dans la liaison métallique. En effet, la distance Fe-H est plus petite que la distance Ti-H malgré la grande affinité entre le titane et l'hydrogène. En outre, l'hydrogénation de l'intermétallique TiFe induit une augmentation de la distance Fe-Fe, Ti-Ti et Fe-Ti. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [45] et théoriques [15, 107, 21].

3.5.2 Propriétés électroniques

La structure de bandes électroniques est calculée suivant les directions de hautes symétries dans la zone primitive de Brillouin de la structure orthorhombique des hydrures TiFeH et TiFeH₂ (Fig. 3.22) en utilisant les points de symétrie suivants :

Distance	Theor. [15] (Å)	Nos calculs (Å)
Fe-H	1.8332	1.7506
Ti-H	1.8332	1.9244
H-H	2.0529	2.1175
Fe-Fe	—	2.9947
Ti-Ti	—	2.9947
Ti-Fe	—	2.9934

Tableau 3.12 – Distances interatomiques de l’hydrure TiFeH_4 .

Γ (0,0,0)
 X (1/2,0,0)
 S (1/2,1/2,0)
 Y (0,1/2,0)
 Z (0,0,1/2)
 U (1/2,0,1/2)
 R (1/2,1/2,1/2)
 T (0,1/2,1/2)

Dans le cas de l’hydrure TiFeH_4 , nous avons utilisé les points de symétrie de la structure tétragonale suivants (Fig. 3.23) :

Γ (0,0,0)
 M (1/2,1/2,0)
 Z (0,0,1/2)
 A (1/2,1/2,1/2)
 R (0,1/2,1/2)
 X (0,1/2,0)

Les structures de bandes calculées des différents composés sont représentées sur la figure 3.25 et sont similaires à celles obtenues par d’autres auteurs [15, 17, 13, 16, 11, 98]. Elles sont caractérisées par un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi confirmant le caractère métallique de ces composés. L’insertion de l’hydrogène entraîne une modification de la largeur des bandes d’énergie. On note également une augmentation de la densité de bandes traversant le niveau de Fermi. Ceci est aussi dû à l’augmentation du nombre d’atome par cellule unitaire. La symétrie moindre de l’hydrure TiFeH_2 et les interactions H-H additionnelles possédant plus de 2 atomes d’hydrogène par maille élémentaire induisent de nouvelles structures à basse énergie dans la densité d’états et conduit, par conséquent, à une augmentation de la dégénérescence des bandes d’énergie comparée à celle du TiFeH .

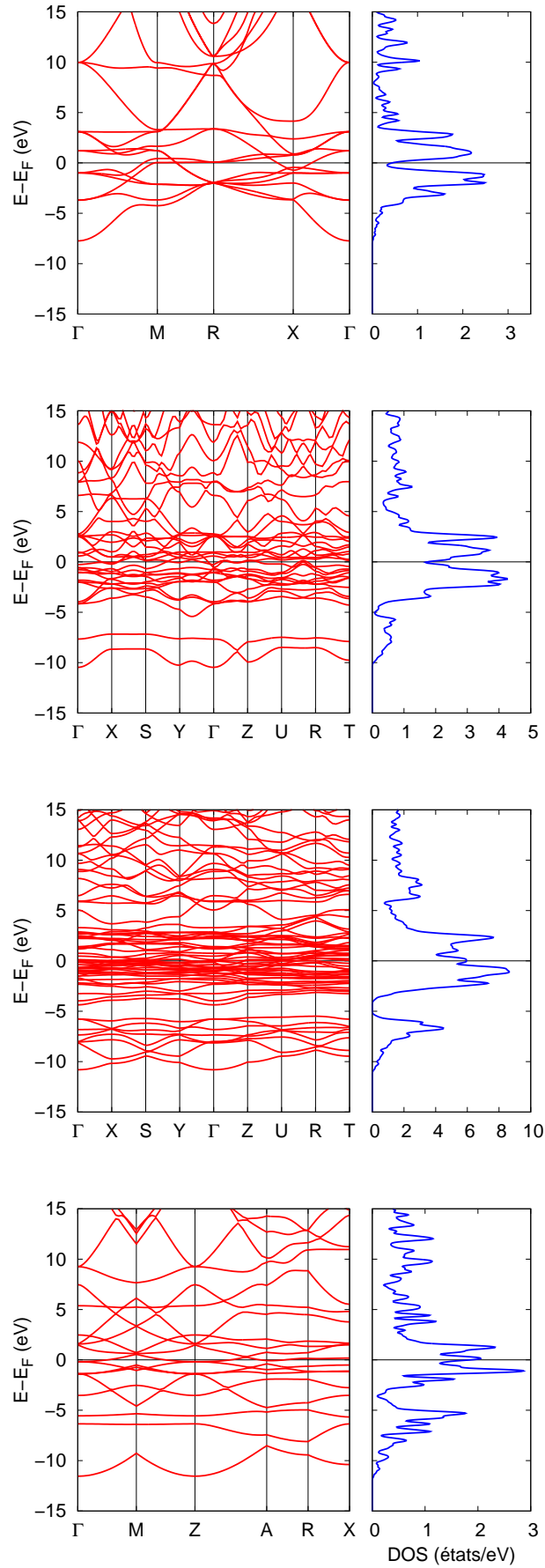


FIGURE 3.25 – Structures de bandes et densités d'états totales (TDOS) du TiFe, TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ le long des lignes de symétrie de la première zone de Brillouin.

Les densités d'états totales (TDOS) des hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ en fonction de l'énergie sont présentées sur la figure 3.25. A titre de comparaison, nous avons rajouté la densité d'états de l'intermétallique TiFe. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. D'après les courbes TDOS, les hydrures sont métalliques. L'interaction métal-hydrogène induit la création de nouveaux états dans la bande de valence dans la gamme d'énergie 5-10 eV et une augmentation significative de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$. Il est important de noter un déplacement du niveau de Fermi vers les faibles valeurs de l'énergie (Tableau 3.13) malgré la création de nouveaux états dans la bande de valence. Les valeurs de $N(E_F)$ estimées pour l'intermétallique TiFe et pour les hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ sont, respectivement, 0.235, 0.60, 1.19 et 0.39 états/eV. Ces résultats sont en parfait accord avec d'autres études théoriques [13, 16, 108]. Il est bien connu que plus la valeur de $N(E_F)$ est petite plus la stabilité structurale des composés est meilleure [109, 108]. Ainsi, on peut conclure, que l'intermétallique TiFe possède une meilleure stabilité structurale à comparer avec ses hydrures. Ceci constitue une bonne caractéristique du stockage d'hydrogène. Par ailleurs, l'analyse des courbes PDOS (Fig. 3.26) révèle une réaction d'hybridation forte entre les états 3d du Fe et 1s de l'hydrogène et faible entre les états 3d du Ti et 1s de l'hydrogène. Ainsi, la formation d'hydrures est assurée par la formation de bandes liantes Fe-H, interaction responsable de la création d'états supplémentaires au dessous du niveau de Fermi. Le remplissage des bandes de l'état s de l'hydrogène est situé à basse énergie. La formation de bandes liantes métal-H constitue une caractéristique commune des hydrures métalliques [110, 111].

System	E_F (eV)	$N(E_F)$	Références
TiFe	7.51	0.235	Notre travail
	–	0.21	[16]
	–	0.21	[104]
	–	0.21	[11]
	–	0.21	[98]
TiFeH	7.32	0.60	Notre travail
	–	1.76	[13]
	–	1.15	[16]
TiFeH ₂	7.280	1.19	Notre travail
	–	1.68	[13]
	–	1.28	[16]
TiFeH ₄	6.604	0.39	Notre travail
	–	1.66	[16]

Tableau 3.13 – Énergie de Fermi E_F , en eV, et densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$, en états/eV \times f.u., de TiFe, TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄.

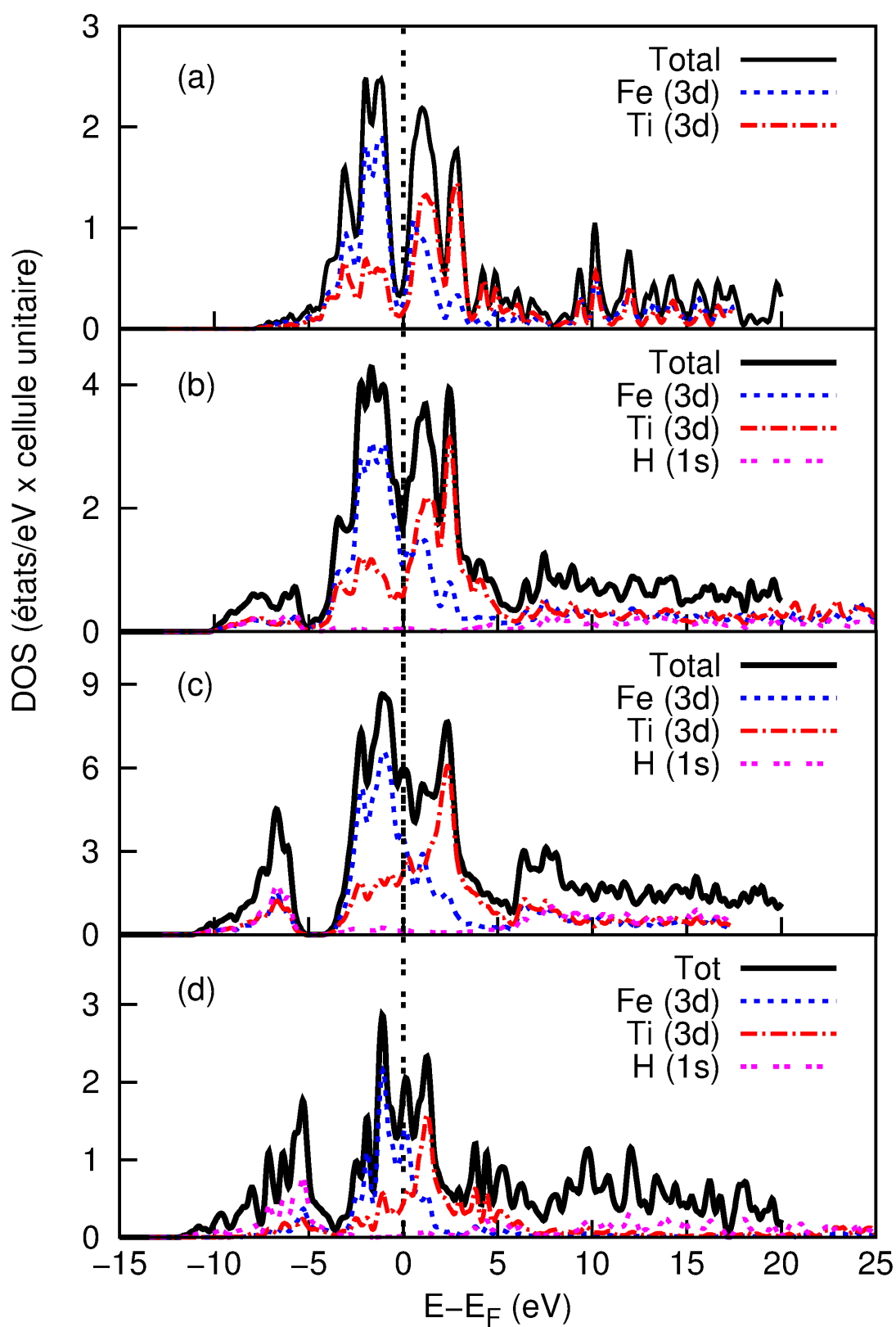


FIGURE 3.26 – Densités d'états partielles (PDOS) du TiFe (a), TiFeH (b), TiFeH₂ (c) et TiFeH₄ (d).

3.5.3 Stabilité énergétique

La stabilité du système peut être étudiée en calculant l'énergie de formation ΔE_f . Celle-ci est définie comme étant la variation d'enthalpie lorsque le composé est formé dans sa forme la plus stable à partir de ses éléments. L'énergie de formation des hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ dans le cas de la restitution totale des atomes d'hydrogène est calculée en utilisant la réaction d'absorption/désorption suivante :



Dans le cas de la restitution partielle des atomes d'hydrogène, l'énergie de formation des hydrures est déterminée en utilisant les équations suivantes :



Dans le cas de la restitution totale des atomes d'hydrogène, l'énergie de formation ΔE_f de l'hydrure TiFeH_n est exprimée par :

$$\Delta E_f = \frac{2}{n}E_{\text{TiFeH}_n} - \frac{2}{n}E_{\text{TiFe}} - E_{\text{H}_2} \quad (3.10)$$

Dans le cas de la restitution partielle des atomes d'hydrogène, l'énergie de formation ΔE_f des différents hydrures est exprimée comme suit :

$$\Delta E_f(\text{TiFeH}_2) = 2E_{\text{TiFeH}_2} - 2E_{\text{TiFeH}} - E_{\text{H}_2} \quad (3.11)$$

$$\Delta E_f(\text{TiFeH}_4) = \frac{2}{3}E_{\text{TiFeH}_4} - \frac{2}{3}E_{\text{TiFeH}} - E_{\text{H}_2} \quad (3.12)$$

$$\Delta E_f(\text{TiFeH}_4) = E_{\text{TiFeH}_4} - E_{\text{TiFeH}_2} - E_{\text{H}_2} \quad (3.13)$$

où E_{TiFeH_n} , E_{TiFe} et E_{H_2} , sont, respectivement, l'énergie totale de l'hydrure formé, de l'intermétallique TiFe et de la molécule H₂. Pour comparer la stabilité relative des différents hydrures, nous avons normalisé les coefficients des réactions d'absorption/désorption par mole de molécule H₂. Sur cette base, l'énergie de formation est une mesure du potentiel chimique de la molécule H₂ en équilibre avec l'intermétallique TiFe et ses hydrures TiFeH_n. La détermination de l'énergie de la molécule gazeuse H₂ ne rentre pas dans le cadre de notre travail de thèse. D'une part, le calcul de ce terme est rendu difficile du

fait que la molécule H_2 possède une entropie importante. Il est bien connu que son estimation, en utilisant les approximations GGA ou LDA, entraîne des erreurs significatives lors des calculs de l'énergie de liaison des petites molécules telle que H_2 . Ce qui demande des approximations en calculant l'énergie à zéro Kelvin appelée énergie zéro-point. Cette contribution à l'énergie totale du système est très élevée notamment dans les hydrures à cause de la faible masse de l'atome d'hydrogène. Ainsi, notre estimation des énergies de formation est à titre comparatif. L'énergie de la molécule H_2 utilisée dans nos calculs est tirée de la littérature ($E_{H_2} = 31.7437$ eV [15]).

Le tableau 3.14 donne les énergies de formation pour les hydrures $TiFeH$, $TiFeH_2$ et $TiFeH_4$ dans le cas de la restitution partielle et totale des atomes d'hydrogène par mole de molécules H_2 . Les résultats obtenus montrent que les hydrures $TiFeH$ et $TiFeH_2$ possèdent des énergies de formation égales, respectivement, à -31.14 et -34.16 kJ/mole H_2 . Ces valeurs sont comparables à celles trouvées expérimentalement ($\Delta E_f(TiFeH) = -28.1$ kJ/mole H_2 , $\Delta E_f(TiFeH_2) = -33.7$ kJ/mole H_2) [2]. Néanmoins, la valeur de l'énergie de formation de $TiFeH_4$ est bien supérieure ($\Delta E_f = -13.78$ kJ/mole H_2). Cette valeur indique que cet hydrure est moins stable thermodynamiquement, ce qui constitue un bon critère de stockage. Cette élévation dans l'énergie de formation est probablement liée au changement dans la transition de phase orthorhombique \rightarrow tétragonale, d'une part, et au changement de sites d'insertion de l'hydrogène (sites octaédriques \rightarrow sites tétraédriques), d'autre part. Par ailleurs, $TiFeH_4$ présente une meilleure réversibilité absorption/désorption partielle en donnant l'hydrure $TiFeH$ ($\Delta E_f = -8$ kJ/mole H_2). La restitution partielle en donnant l'hydrure $TiFeH_2$ d'énergie $\Delta E_f = +6.6057$ kJ/mole H_2 est impossible.

Dans leur travail utilisant la méthode du pseudopotentiel, Kinaci *et al.* [21] ont trouvé que l'hydrure $TiFeH_4$ possède une énergie de formation faible mais positive ($\Delta E_f = +3.5$ kJ/mole H_2) et est donc une phase instable. Dans un autre travail [105], Kinaci *et al.* ont étudié l'effet des éléments d'addition tels que Co, Mg, Mo, Ni, Nb, V et Zr sur la diminution de l'énergie de formation de cet hydrure. Cette étude est basée sur la détermination des propriétés électroniques. Ces auteurs, ont trouvé que la substitution du fer par le Zr, Nb, Mo et Mg diminue considérablement l'énergie de formation. La stabilisation est assurée, d'une part, par la formation de liaisons anti-liantes entre ces atomes et les atomes d'hydrogène et, d'autre part, par une liaison forte entre l'hydrogène et le reste des atomes de fer. Cependant, aucun changement ne se produit dans le cas de la substitution du Ti par ces éléments d'addition. Le même effet a été observé dans le système Ti-H [112], où l'hydrogène interagit fortement avec les éléments de substitution Fe, Co et Ni malgré l'habilité d'hydruration du Ti.

Hydruure de début	Composé de fin	Énergie de formation (kJ/mol H ₂)	Réf.	
TiFeH	TiFe	-31.14	Notre travail	
		-45.0964	[15]	
		-25.28	[97]	
		-21.9	[21]	
		-28.49	[105]	
		-28.1	[2].	
TiFeH ₂	TiFe	-34.1634	Notre travail	
		-42.7075	[15]	
		-26.86	[97]	
		-15.5	[21]	
		-28.06	[105]	
		-28.10	[47]	
	-31 à -33.7	[2].		
		TiFeH	-37.182	Notre travail
			-40.3190	[15]
	TiFeH ₄	TiFe	-13.7788	Notre travail
-8.3144			[15]	
+3.5			[21]	
-19.64			[105]	
		TiFeH	-7.99	Notre travail
			-3.94	[15]
		TiFeH ₂	+6.6057	Notre travail
			-26.0786	[15]

Tableau 3.14 – Énergie de formation, en (kJ/mol H₂), des hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ dans le cas de la restitution totale et partielle de l'hydrogène.

Conclusion

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au stockage d'hydrogène dans le système Ti-Fe et, plus précisément, dans l'intermétallique équiatomique TiFe. L'insertion de l'hydrogène dans l'intermétallique B₂-TiFe est traité par la formulation Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à l'approche du pseudopotentiel à norme conservée. Lors de notre étude, trois étapes de calcul ont été entreprises :

1. Création des pseudopotentiels du Fe et du Ti et choix de leurs fonctions de base ;
2. Test de convergence des paramètres de calcul ;
3. Calcul des propriétés structurales et électroniques du TiFe et de ses hydrures.

Le choix du pseudopotentiel dépend sensiblement de la configuration électronique des atomes. La génération des pseudopotentiels a été effectuée en considérant :

- les électrons du cœur figés, c'est-à-dire ni leurs fonctions d'onde ni leurs niveaux d'énergie ne sont considérés dans les calculs ;
- un rayon de coupure en choisissant une valeur pour décrire la région cœur où sont localisés les électrons insensibles aux liaisons interatomiques ;
- la correction NLCC pour séparer la contribution des électrons du cœur et des électrons de valence dans l'énergie et le potentiel.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code SIESTA qui nous a permis d'exécuter les calculs auto-cohérents avec le choix de bases localisées LCAO pour les orbitales numériques. L'énergie d'échange-corrélation a été estimée par l'approximation Généralisée du Gradient (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof. La création des pseudopotentiels des éléments purs a été réalisée à l'aide du programme ATOM implémenté dans le code SIESTA. Un traitement semi-cœur est effectué pour le titane. Le choix du pseudopotentiel et de la base pour le fer et le titane a été validé en reproduisant les propriétés structurales et électroniques de ces deux éléments à l'état massif. A cause du caractère magnétique du fer, nous avons procédé aux calculs de polarisation de spin.

La détermination des paramètres structuraux du fer de structure c.c. a été réalisée par minimisation de l'énergie totale à l'aide de l'équation de Murnaghan du premier ordre. En revanche, l'optimisation de la géométrie du titane, de l'intermétallique TiFe et des hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ a été effectuée en utilisant comme méthode de minimisation celle du Gradient Conjugué (CG). Plus précisément, dans le cas du titane

de structure hc, nous avons optimisé, en premier lieu, le rapport c/a pour chaque valeur du volume V . Ensuite, le volume V est optimisé en gardant le rapport c/a fixé à la valeur d'équilibre $(c/a)_0$.

A l'aide du calcul sous une pression hydrostatique, allant de -16 à 16 GPa, nous avons pu estimer le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 . La détermination de ces paramètres a été réalisée en ajustant les courbes $P-V$ avec l'équation de Birch-Murnaghan du 3^{eme} ordre. Les valeurs obtenues indiquent que l'hydrogénation de intermétallique TiFe mène à une augmentation du module de compressibilité et, par conséquent, à un durcissement du système intermétallique. Signalons que tous les composés sont mécaniquement stables dans le domaine de pression choisi (-16 à 16 GPa), ce qui signifie que cet intervalle de pression modifie la distance interatomique du réseau sans pour autant provoquer des changements dans la symétrie.

Le calcul des distances interatomiques montre que les atomes d'hydrogène sont plus proches aux atomes de Fe qu'aux atomes de Ti malgré la grande affinité de l'hydrogène avec le Ti, indiquant ainsi une forte liaison entre le fer et l'hydrogène. En outre, l'hydrogénation induit une augmentation de la distance Fe-Fe, Ti-Ti et Ti-Fe, ce qui indique un affaiblissement de la liaison métallique.

L'étude des propriétés électroniques montre que l'insertion de l'hydrogène dans l'intermétallique TiFe induit une diminution de l'énergie de Fermi et une augmentation de la densité de bandes au niveau de Fermi. L'insertion de hydrogène dans le composé TiFe induit une hybridation forte entre les orbitales s de hydrogène et les orbitales d des atomes de Fe dans le gamme d'énergie entre -10 et -5 eV. Malgré la grande affinité de l'hydrogène avec le titane, celui-ci interagit faiblement avec les orbitales s de l'hydrogène. Le nombre d'états au niveau de Fermi est plus élevé dans les trois hydrures que dans l'intermétallique TiFe, montrant que le composé TiFe est plus stable que ses hydrures ce qui constitue une bonne caractéristique pour le stockage d'hydrogène.

D'autre part, nous avons calculé l'énergie de formation des hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄. Les valeurs de l'énergie de formation obtenues montrent que l'hydrure TiFeH₄ est thermodynamiquement moins stable que les autres hydrures et présente une meilleure réversibilité absorption/désorption totale et aussi partielle en donnant l'hydrure TiFeH. La restitution partielle en donnant l'hydrure TiFeH₂ d'énergie $\Delta E_f = +6.6057$ kJ/mole H₂ est impossible.

En conclusion, l'introduction de l'hydrogène dans le réseau du TiFe conduit à des modifications tant de la structure cristallographique que de la structure électronique. Les principaux effets apportés par l'hydrogène sont les suivants :

- Changements structuraux et donc formation de phases hydrures TiFeH, TiFeH₂ de structure orthorhombique et TiFeH₄ de structure tétragonale ;
- Formation de bandes liantes Fe-H et anti-liantes Ti-H ;
- Création de niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande de valence ;

- Déplacement du niveau de Fermi vers les faibles valeurs de l'énergie.

Les différentes propriétés calculées sont en général en bon accord avec les données expérimentales et les calculs théoriques antérieurs.

Comme perspective, nous espérons étudier l'effet de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques des différents hydrures et l'effet de l'addition de quelques éléments sur la stabilité thermodynamique de l'hydrure TiFeH_4 .

Annexe

Précision numérique et tests de convergence

Les causes principales de l'imprécision numérique dans le code SIESTA, mis à part la génération des pseudopotentiels et le choix des fonctions de base, sont :

- l'énergie de coupure E_c qui contrôle la précision sur l'énergie totale du système ;
- l'échantillonnage de la zone primitive de Brillouin ou finesse de la grille k mesurée par le paramètre appelé $kgrid_{cutoff}$. Celui-ci, mesuré en Å, est donnée par les divisions le long des trois directions de l'espace réciproque.

Nous avons commencé, tout d'abord, par faire un test de convergence de ces paramètres de calcul. L'optimisation de ces paramètres se fait par la variation d'un des paramètres jusqu'à l'obtention d'une valeur de l'énergie totale quasi constante. Le choix de ces paramètres de calculs est conditionné par un compromis entre la précision et le temps de calcul. En effet, une augmentation de E_c se traduit par une augmentation du nombre de fonctions de base et donc une augmentation du temps de calcul. Par ailleurs, pour la grille k , plus la valeur du $kgrid_{cutoff}$ est grande et plus la maille est dense donc plus homogène mais ceci demande un temps de calcul plus long.

L'ensemble des résultats de ces tests de convergence pour les différents composés à étudier sont présentées sur les figures suivantes.

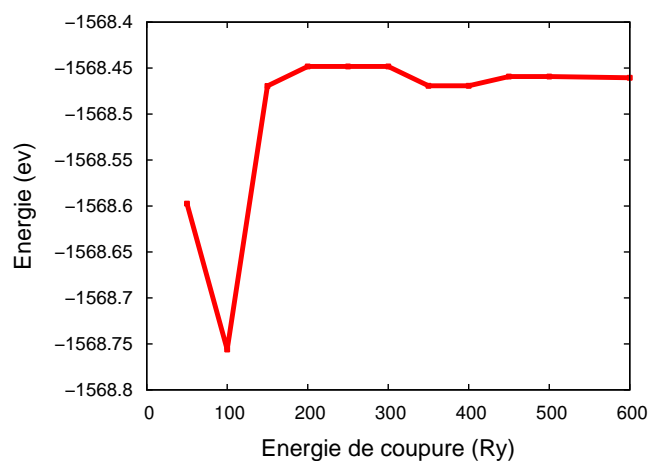


FIGURE 27 – Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du Fe.

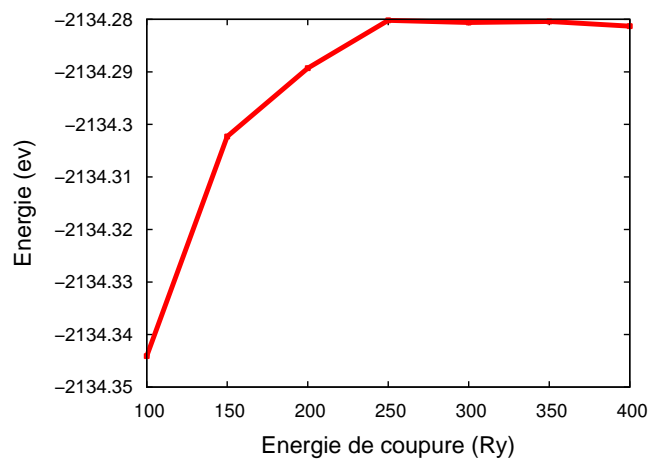


FIGURE 28 – Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du Ti.

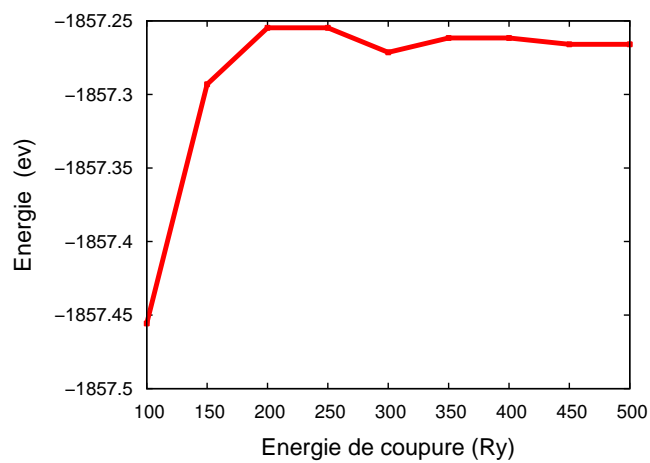


FIGURE 29 – Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du TiFe.

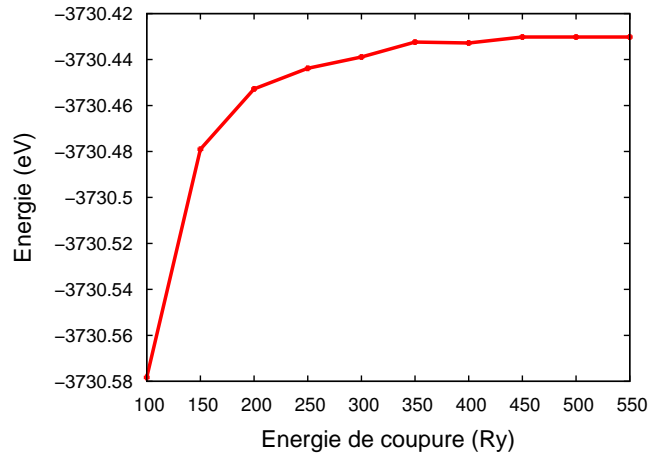


FIGURE 30 – Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure de l'hydrure TiFeH.

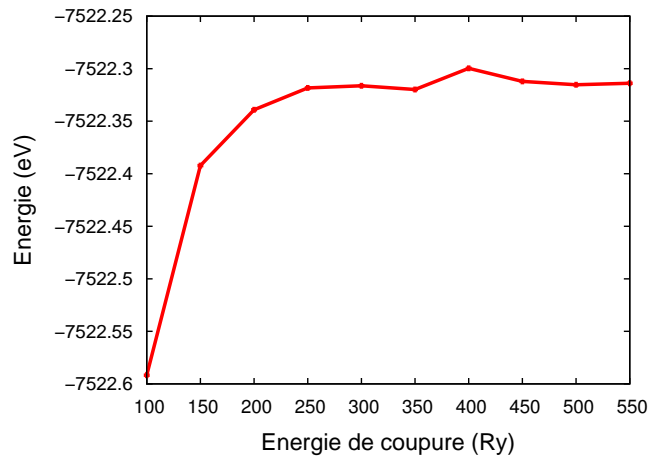


FIGURE 31 – Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure de l'hydrure TiFeH₂.

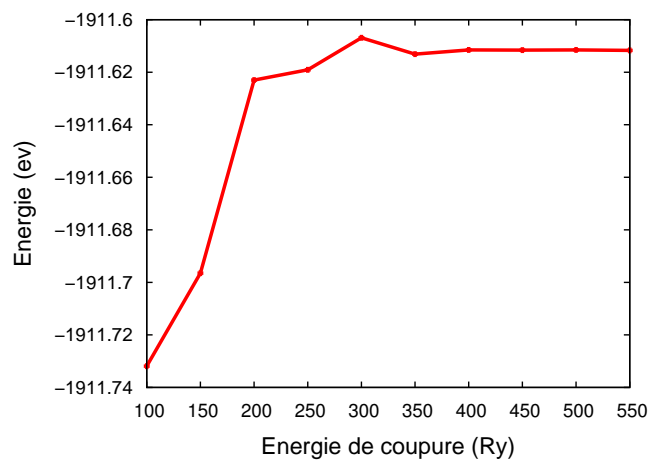


FIGURE 32 – Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure de l'hydrure TiFeH₄.

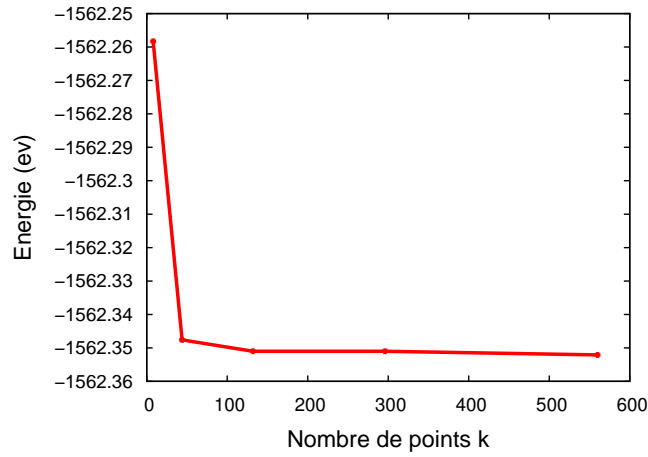


FIGURE 33 – Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le Fe.

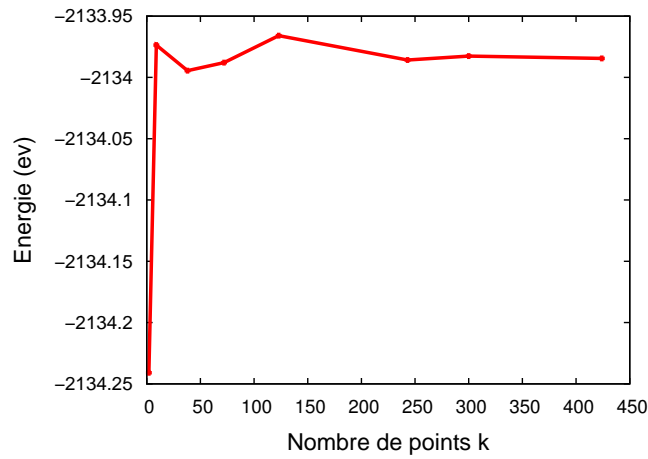


FIGURE 34 – Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le Ti.

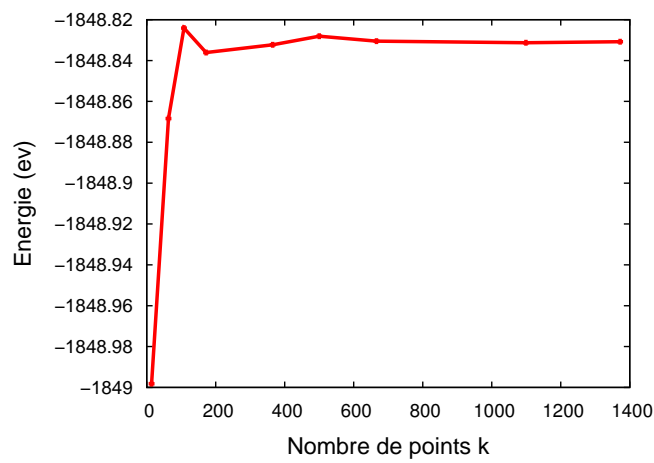


FIGURE 35 – Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le TiFe.

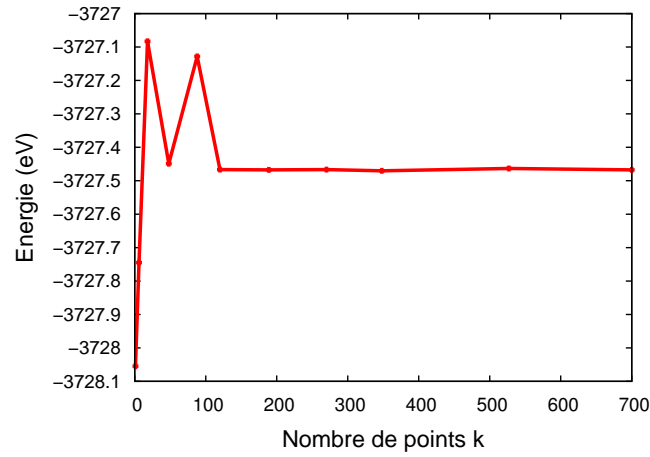


FIGURE 36 – Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le TiFeH.

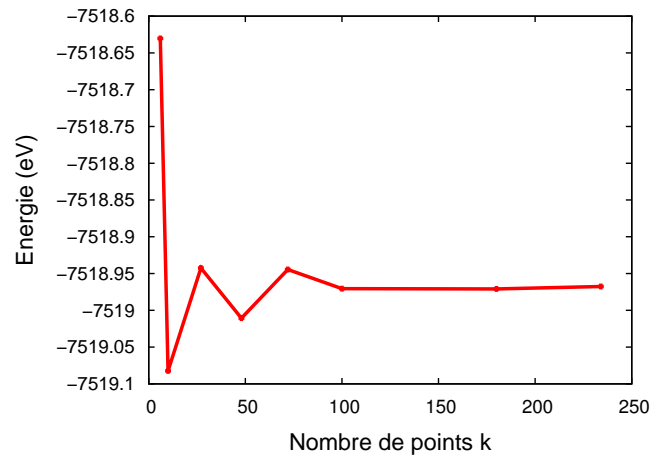


FIGURE 37 – Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le TiFeH₂.

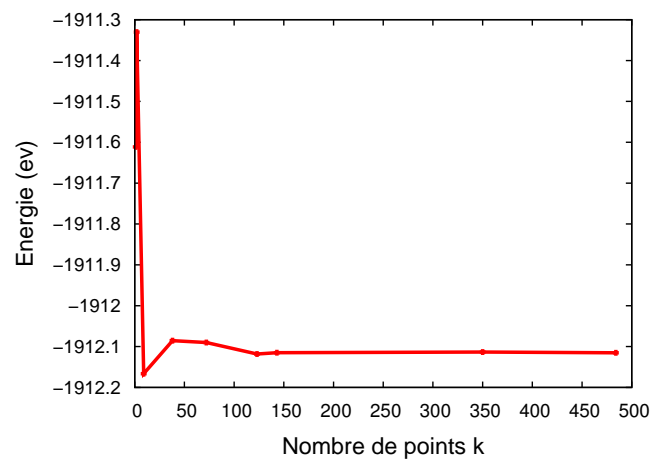


FIGURE 38 – Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le TiFeH₄.

Bibliographie

- [1] M. Boudina, D. Grant, G. Walker, Review on hydrogen absorbing materials-structure, microstructure and thermodynamic properties, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 177. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.049.
- [2] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Formation and properties of iron titanium hydride, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 218. doi:10.1021/ic50131a042.
- [3] F. Reidinger, J. F. Lynch, J. J. Reily, An X-ray diffraction examination of the FeTi- H_2 system, *J. Phys. F* 12 (1982) L49–55. doi:10.1088/0305-4608/12/3/007.
- [4] J. H. Sanders, B. Tatarchuk, Investigation of internal interfacial reaction of the Fe -Ti hydride system, *Hyperfine Interaction* 57 (1990) 2083. doi:10.1007/BF02405767.
- [5] N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, Formation of BCC TiFe hydride under high H pressure, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 6726. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.120.
- [6] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J. O. Strom-Olsen, R. Schulz, Effects of relaxation on H absorption in Fe -Ti produced by ball-milling, *J. Alloys Comp.* 227 (1995) 53. doi:10.1016/0925-8388(95)01623-6.
- [7] V. Zadorozhnyy, S. Khyamkin, O. Zadorozhnyy, M. Bermesheva, S. Kaloshkin, Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound : Synthesis by mechanical alloying and compacting, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 17131. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.078.
- [8] T. Haraki, K. Oishi, H. Uchida, M. Miyamoto, M. Abe, T. Kokaji, S. Uchida, Properties of hydrogen absorption by nano-structured FeTi alloys, *Int. J. Mat. Res.* 99 (2008) 507. doi:10.3139/146.101669.
- [9] D. A. Papaconstantopoulos, D. J. Nagel, Band structure and Fermi surfaces of ordered intermetallic compounds TiFe, TiCo, TiNi, *Int. J. Quantum Chem.* 5 (1971) 515. doi:10.1002/qua.560050859.
- [10] J. Yamashita, S. Asano, Electronic structure of CsCl-Type transition metal alloys, *Prog. Theor. Phys.* 48 (1972) 2119. doi:10.1143/PTP.48.2119.
- [11] D. A. Papaconstantopoulos, Electronic structure of TiFe, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 4801. doi:10.1103/PhysRevB.11.4801.

- [12] R. Eibler, J. Redinger, A. Neckel, Electronic structure, chemical bonding and spectral properties of the intermetallic compounds FeTi, CoTi and NiTi, *J. Phys. F : Met. Phys.* 17 (1987) 1533. doi:10.1088/0305-4608/17/7/011.
- [13] M. Gupta, L. Schlapbach, *Hydrogen in intermetallic compounds I*, Springer-Verlag, 1988.
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [15] L. Mohammedi, L. Daoudi, A. Boukraa, Ab-initio structural and electronic properties of the intermetallic compound TiFeH₂, *Comp. Cond. Mater.* 02 (2015) 11. doi:10.1016/j.cocom.2014.12.001.
- [16] L. Mohammedi, Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des hydrures métalliques TiFe-H : Restitution totale et partielle de l'hydrogène, Ph.D. thesis, Ourgla, Algérie (2015).
- [17] A. Nikita, F. Buchra, S. C. Sunil, S. P. S., First principles study on structural, electronic, elastic and thermal properties of equiatomic MTi (M = Fe, Co, Ni), *Chem. and Mater. Res.* 03 (2013) 2225.
- [18] K. Benyelloul, Y. Bouhadda, M. Bououdina, H. I. Faraoun, H. Aourag, L. Seddik, The effect of hydrogen on the mechanical properties of FeTi for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 12667. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.190.
- [19] L.-F. Zhu, M. Friák, A. Udyansky, D. Ma, A. Schlieter, U. Kühn, J. Eckert, J. Neugebauer, Ab initio based study of finite-temperature structural, elastic and thermodynamic of FeTi, *Intermetallics* 45 (2014) 11. doi:10.1016/j.intermet.2013.09.008.
- [20] F. C. Yang, J. A. Muñoz, O. Hellman, L. Mauger, M. S. Lucas, S. J. Tracy, M. B. Stone, D. L. Abernathy, Y. Xiao, B. Fultz, Thermally driven electronic topological transition in FeTi, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 076402. doi:10.1103/PhysRevLett.117.076402.
- [21] A. Kinaci, M. K. Aydinol, Ab initio investigation of FeTi-H system, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2466. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.006.
- [22] Z. S. Nong, J. C. Zhu, H. L. Yu, Z. H. Lai, First principles calculation of intermetallic compounds in FeTiCoNiVCrMnCuAl system high entropy alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22 (2012) 1437. doi:10.1016/S1003-6326(11)61338-1.
- [23] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, Density functional method for large systems with LCAO basis sets, *Int. J. Quantum Chem.* 65 (1997) 453. doi:10.1002/(SICI)1097-461X(1997)65:5<453::AID-QUA9>3.0.CO;2-V.

- [24] P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems, *Phys. Rev. B* 53 (1996) R10441. doi:10.1103/PhysRevB.53.R10441.
- [25] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys. : Condens. Matter.* 14 (2002) 2745. doi:0953-8984/14/i=11/a=302.
- [26] W. Leung, N. March, H. Motz, *Phys. Lett. A* 56 (1976) 425.
- [27] F. Lamari, P. Malbrunot, C. Lamy, Stockage de l'hydrogène dans les solides, *AF-HYPAC 11* (2014) 1.
- [28] Y. Bouhadda, A. Rabehi, Stockage de l'hydrogène par les nouveaux matériaux, *Bulletin des energies renouvelables* (2006) 20.
- [29] K. Liu, E. K. Parks, S. C. Richtsmeier, L. G. Pobo, S. Riley, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 2882.
- [30] A. Salomons, R. Griessen, D. G. de Groot, A. Magerl, *Europhys. Lett.* 5 (1988) 449.
- [31] D. M. Cox, A. Fayet, R. Brickman, M. Y. Hakn, A. Kaldor, *Catal. Lett.* 4 (1990) 271.
- [32] M. B. Knickelbein, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 50 (1999) 79.
- [33] B. Massicot, Etude du système Fe-Ti-v et de ses applications au stockage de l'hydrogène, Ph.D. thesis, Université Paris XII-VAL de MARNE (FRANCE) (2009).
- [34] L. Wang, X. Wang, L. Chen, L. Gao, X. Xiao, C. Chen, Effects of surface modification on the electrode behavior of ball-milled $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + 200 \text{ wt}\% \text{ Ni}$ composite in alkaline solution, *J. Alloys and compounds* 420 (2006) 306.
- [35] G. G. Libowrrz, H. F. Hayes, T. R. P. Gibb, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 76.
- [36] T. Mori, y. Shi, T. Tanaka, Physical properties of a novel rare-ear boron carbide compound $\text{SC}_3\text{B}_{0.75}\text{C}_3$, *J. of Alloys and compounds* 308 (2000) 115.
- [37] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gaz reaction point of view, *J. Alloys Comp.* 293 (1999) 877.
- [38] A. Z. Schlappbach, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* 414 (2001) 353.
- [39] G. Sandrock, S. Suda, L. Schlappbach, *Topics in applied physics* 67 (1992) 197.
- [40] M. Latroche, Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage, *J. Phys. Chem. Sol.* 65 (2004) 517. doi:10.1016/j.jpcs.2003.08.037.
- [41] C. H. Chiang, Z. H. Chin, T. P. Perng, Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling, *J. Alloys compd.* 307 (2000) 259.

- [42] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Hydrogen storage and purification systems ii, BNL. (1974) 19436.
- [43] H. Okamoto, Phase diagrams for binary alloys, ASM International (2000).
- [44] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Binary alloy phase diagrams, ASM International 1-3 (1990) 1485.
- [45] P. Fischer, W. Half, L. Schlapbach, F. Stucki, A. F. Anderesen, Deuterium storage in FeTi measurement of desorption isotherms and structural studies by means of neutron diffraction, Mat. Res. Bull. 13 (1978) 931.
- [46] P. Thompson, J. J. Reilly, J. M. Hastings, F. Reidinger, L. M. Corliss, Neutron diffraction study of γ iron titanium deuteride, J. Phys. F 9(4) (1979) L61–6. doi:10.1088/0305-4608/8/4/001.
- [47] P. Thompson, M. A. Pick, F. Reidinger, L. M. Corliss, J. M. Hastings, J. J. Reilly, Neutron diffraction study of β iron titanium deuteride, J. Phys. F 8(4) (1978) L75–80. doi:10.1088/0305-4608/8/4/001.
- [48] P. Fischer, J. Schefer, K. Yvon, L. Schlapbach, T. Riesterer, Orthorhombic structure of γ TiFeD₂, J. Less-Common Met. 129 (1987) 39. doi:10.1016/0022-5088(87)90031-2.
- [49] M. Born, R. Oppenheimer, Quantum theory of the molecules, Ann. Phys. 84 (1927) 457.
- [50] L. Zosiak, Simulations of atomic and electronic structure of realistic Co and Pt based nanoalloy clusters, Ph.D. thesis, Strasbourg University (2013).
- [51] D. R. Fock, Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, Z. Phys. 61 (1930) 126.
- [52] D. R. Hartree, M. K. Aydinol, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89. doi:10.1017/S0305004100011919.
- [53] M. Cococcioni, A LDA+U study of selected iron compounds, Ph.D. thesis, SISSA, Trieste (2002).
- [54] M. Groting, Ab-initio calculations of the relaxor ferroelectric Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ and its solid solutions, Ph.D. thesis, Darmstadt University (2013).
- [55] D. Ceperley, Ground state of the fermions one-component plasma : A monte carlo study in two and three dimensions, Phys. Rev. B. 18 (1978) 3126. doi:10.1103/PhysRevB.18.3126.
- [56] D. Ceperley, B. Alder, Ground state of the electron gaz by a stochastic method, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [57] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.

- [58] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane wave calculation, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993. doi:10.1103/PhysRevB.43.1993.
- [59] D. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [60] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane wave calculation.ii.operators for fast iterative diagonalization, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 8861.
- [61] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [62] D. J. Chadi, L. C. Marvin, Special points in the brillouin zone, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [63] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, Separable dual-space gaussian pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1703.
- [64] C. Hartwigsen, S. Geodecker, J. Hutter, Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 3541.
- [65] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter, Pseudopotentials that work : From H to Pu, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [66] S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 1738.
- [67] D. Hamann, Generalized norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2980.
- [68] L. Kleinman, D. M. Bylander, Efficacious form for odel pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1425.
- [69] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integration, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [70] B. Delley, Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications, *J.Chem. Phys.* 71 (1969) 197.
- [71] S. Huzingara, *Comput. Phys. Rep.* 2 (1985) 279.
- [72] S. Huzingara, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, Gaussian basis sets for molecular calculations, Elsevier Science, Amsterdam.
- [73] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, J. M. Garcia, A. Soler, Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems, *Physica status solidi (b)* 215 (1999) 809.
- [74] R. Poirier, R. Kari, R. Csizmadia, Handbook of gaussian basis sets, Elsevier Science, Amsterdam, 1985.
- [75] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, Numérical atomic orbitats for linear-scaling calculations, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235111.

- [76] N. Richard, Actinides et terres rares sous pression : Approche pseudopotentiel, Ph.D. thesis, Université Ile de France (2002).
- [77] E. Stiefel, *Z. Angew. Math. Phys.* 3 (1979) 1.
- [78] M. R. Hestenes, E. Stiefel, Methods of conjugate gradients for solving linear systems, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 409 (1952) 49. doi:10.6028/jres.049.044.
- [79] C. Lanczos, Solution of systems of linear equations by minimized iterations, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 49 (1952) 33.
- [80] R. Harrison, A. Voter, S. Chen, Simulation of materials ed V viteck and D J srolovitz, New York Plenum, 1989.
- [81] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Nat. Aca. Sci.* 30 (1944) 244.
- [82] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools, *Computational Materials Science* 49 (2010) 299. doi:10.1016/j.commatsci.2010.05.010.
- [83] A. Kokalj, Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Comp. Mater. Sci.* 28 (2003) 155 [<http://www.xcrysden.org/>].
- [84] T. C. Leung, C. T. Chan, B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 2923.
- [85] S. M. Yosusif, Y. Yu, W. Hongxia, L. Kai, D. Xiaobo, Stability of ferromagnetism in Fe, Co and Ni under high pressure with gga and gga+u, *J. of Magnetism and Magnitic Materials* 322 (2010) 653. doi:10.1016/j.jmmm.2009.10.033.
- [86] D. J. Singh, W. E. Pickett, H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 431 (1991) 11628.
- [87] N. Stojic, N. Binggeli, *J. Magn. Magn. Mater* 320 (2008) 100.
- [88] P. Villars, L. p. Calvert, Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases, ASM. International Materials Park, Ohio, 1991.
- [89] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, New York : Wiley, 1996.
- [90] A. Jephcoat, H. Mao, P. Bell, *J. Geophys. Res.* 91 (1986) 4677.
- [91] A. T. Raji, S. Scandolo, R. Mazzarello, S. Nsengiyumva, M. Hrting, D. T. Britton, *Phil. Mag.* 89 (2009) 1629.
- [92] D. Spisák, J. Hafner, Interface stabilization of Fe Al (001) films by Ti interlayers-abinitio dft study, *Surface Science* 582 (2005) 69. doi:10.1016/j.susc.2005.03.005.
- [93] C. Miguel, The structural and mechanical properties of the Pt-Ti and Ir-Ti systems, Ph.D. thesis, Strasbourg University (2013).

- [94] M. Jafari, H. Hajiyani, Optical properties of α , β and ω structure of titanium : Ab-initio approach, Computational Materials Science 50 (2011) 2553. doi:10.1016/j.ommatsci.20110.03.018.
- [95] E. Suleyman, J. V. S. Michiel, G. A., G. B., First principles modelling of magnesium titanium hydrides, J. Phys. : Condens. Matter 22 (2010) .74208. doi:10.1088i0953-8984/22/7/074208.
- [96] R. J. Angel, J. Gonzalez-platas, M. Alvaro, Eosfit7c and fortran module (library) for equation of state calculations, Z. Kristallogr. 229 (2014) 405. doi:10.1515/zkri-2013-1711.
- [97] A. Izanlou, M. K. Aydinol, An ab initio study of dissociative adsorption of H₂ on FeTi surfaces, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 1681. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.136.
- [98] J. Rhee, B. Harmon, D. Lynch, Optical properties and electronic structures of equiatomic XTi (X = Fe, Co and Ni) alloys, Phys. Rev. B 54 (1996) 17385. doi:10.1103/PhysRevB.54.17385.
- [99] Z. Y. Zeng, C. E. Hu, X. R. Chen, L. C. Ca, F. Q. Jing, Magnetism and phase transitions of iron under pressure, J. Phys. : Condens. Matter 20 (2008) 425217. doi:10.1088/0953-8984/20/42/425217.
- [100] J. P. Alnemrat, I. Vasiliev, B. Kierfer, The role equilibrium volume and magnetism on the stability of iron phases at high pressures, J. Phys. Condens. Matter 26 (2014) 046001. doi:10.1088/0953-8984/26/4/046001.
- [101] Y. S. Mohammed, Y. Yan, H. Wang, K. Li, X. Du, Stability of ferromagnetism in Fe, Co, and Ni metals under high pressure with GGA and GGA + U, J. Mag. Mag. Mater. 322 (2010) 653. doi:10.1016/j.jmmm.2009.10.033.
- [102] O. Jepsen, Phys. Rev. B 12 (1975) 2988.
- [103] B. P. Panda, Electronic structure and equilibrium properties of hcp titanium and zirconium, Journal of Physics 79 (2012) 327.
- [104] K. D. Ciric, A. Kocjan, A. Gradisek, V. J. Koteski, A. M. Kalijadis, V. N. Ivanovski, Z. V. Lausevic, D. L. Stojic, A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti-Fe-Ni intermetallics-behind substitution of iron by nickel, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 8408. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.047.
- [105] F. G. Sen, A. Kinaci, M. K. Aydinol, Effect of allowing elements on the formation of FeTiH₄ : An ab initio study, Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems (2008) 573.
- [106] D. G. Westlake, Application of geometric model to the hydrides of FeTi, J. Mater. Sci. 19 (1984) 316. doi:10.1007/BF00553024.

- [107] J. S. Kim, S. Y. Oh, G. Lee, Y. M. Koo, S. E. Kulkova, V. E. Egorushkin, Theoretical study of the electronic structure and hydrogen adsorption properties in B_2 -TiFe thin films with Pd coating, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 87. doi:10.1016/S0360-3199(03)00051-X.
- [108] Z.-S. Nong, J.-C. Zhu, X.-W. Yang, Y. Cao, Z.-H. Lai, Y. Liu, First-principles study of hydrogen storage and diffusion in B_2 FeTi alloy, *Comp. Mater. Sci.* 81 (2014) 517. doi:10.1016/j.commatsci.2013.08.060.
- [109] J.-H. Xu, T. Oguchi, A. J. Freeman, Solid-solution strengthening : Substitution of V in Ni_3Al and structural stability of $Ni_3(Al,V)$, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4186. doi:10.1103/PhysRevB.36.4186.
- [110] J. G. Roquefere, S. F. Matar, J. Huot, J. L. Bobet, X-ray/neutron diffraction studies and ab initio electronic structure of $CeMgNi_4$ and its hydride, *Sol. Stat. Sc.* 11 (2009) 1971. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.07.003.
- [111] H. Smithson, C. A. Marinetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, G. Ceder, First-principles study of stability and electronic structure of metal hydrides, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144107. doi:10.1103/PhysRevB.66.144107.
- [112] T. Nambu, H. Ezaki, H. Yukawa, M. Morinaga, Electronic structure property of titanium compounds with CsCl-type structure, *J. Alloys Comp.* 293-295 (1999) 213.