

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD DE TLEMEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX  
ET ENERGIES RENOUVELABLES (URMER)

DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX



## THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE PHYSIQUE**

Spécialité : *Physique de la Matière Condensée et des Semi-conducteurs.*

Par

**Mme. Aouatef SARI**

Sur le thème

**Etude ab-initio des propriétés Structurales, Electroniques et  
Elastiques d'Alliages intermétalliques : Matériaux Prometteurs  
pour le Stockage de l'Hydrogène.**

Soutenue publiquement le:16Juin 2015, devant la commission d'examen :

<b>Président</b>	Pr HOUARI Ahmed	Univ. Tlemcen
<b>Directeur de Thèse</b>	Pr MERAD Ghouti	Univ. Tlemcen
<b>Examineurs</b>	Pr BOUHAFS Bachir	Univ. Sidi Bel Abbes
	Pr BENZAIER Abdelnour	Univ. Sidi Bel Abbes
	Pr KELLOU Abdelhafid	Univ. S.T.H.B. Alger

-Année universitaire 2014/2015-



*En hommage à mon père*

*Sari Abdelghani*

*(1945-2012)*

# Remerciements

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

Ce travail de thèse s'est déroulé à la Division Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energie Renouvelables (URMER) à l'Université de Tlemcen.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Ahmed Houari qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à saluer courtoisement Messieurs le Professeur. Abdelhafid Kellou, Professeur. Bachir Bouhafs et Professeur. Abdennour Benzair d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je suis infiniment reconnaissant envers le Professeur G. Merad, directeur de cette thèse, pour m'avoir guidé avec efficacité, tout en me laissant une part d'autonomie. Ses conseils ont été toujours très avisés. Je reconnais l'entière disponibilité de cet homme et sa faculté à inculquer connaissances et compétences.

Je remercie Melle. H. I. Faraoun, Professeur à l'université de Tlemcen, pour m'avoir formé dans le domaine des calculs *ab-initio*.

J'exprime toute ma gratitude envers mes collègues, et plus particulièrement Hayet, Kerim, Malika, Amina Ammaria, Brahim et Benali.

En espérant n'omettre personne, je tiens à remercier l'ensemble des personnels administratifs et techniciens.

Je m'excuse auprès de ceux que j'ai sans doute oubliés dans cette liste, mais que je remercie également.

Enfin, mes plus profonds respects vont vers ma mère et mes sœurs, pour leurs encouragements, leur soutien et surtout de m'avoir épaulée durant tout ce parcours.

Je ne pourrais finir sans remercier ma petite famille qui a su me supporter et surtout me soutenir dans les moments difficiles.

# Table des matières

Introduction générale.....	07
----------------------------	----

## Chapitre 1 : Les composés intermétalliques et les matériaux absorbant l'hydrogène

1.1. Les composés intermétalliques.....	11
1.2. Les différentes familles de matériaux absorbant l'hydrogène.....	12
1.2.1. Le magnésium.....	12
1.2.2. Les composés de type AB <sub>5</sub> .....	13
1.2.3. Les composés de type AB.....	14
1.2.4. Les alliages de structure cubique centrée.....	16
1.2.5. Les composés de type AB <sub>2</sub> ou Phases de Laves .....	17
1.2.5.1. Les propriétés structurales des phases de Laves. ....	17
1.2.5.2. La stabilité des phases de Laves. ....	20
a) Le facteur géométrique (taille atomique). ....	20
b) La différence d'électronégativité.....	20
c) La concentration des électrons de valence. ....	21
1.2.5.3. Le domaine d'applications des phases de Laves. ....	21
1.3. Généralités sur les hydrures métalliques.....	22
1.3.1. La réaction d'un métal avec l'hydrogène. ....	22
1.3.2. Localisation de l'hydrogène dans l'hydrure.....	23
1.3.3. Les enthalpies de formation des hydrures. ....	24
1.4. Le choix du matériau. ....	25
<b>Référence.....</b>	<b>26</b>

## Chapitre 2 : Cadre théorique des calculs ab-initio

2.1. Généralités et calcul de la structure électronique.....	30
2.1.1. L'équation de Schrödinger.....	30
2.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	31
2.1.3. Approximation du champ auto-cohérent (self-consistent) .....	32
2.1.3.1. Approximation de Hartree.....	32
2.1.3.2. Approximation de Hartree-Fock.....	33

2.1.3.3. Approximation de Hartree-Fock-Slater.....	34
2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	35
2.2.1. Etat fondamental.....	35
2.2.2. Equations de Kohn-Sham.....	35
2.2.3. Les approximations utilisées en <i>DFT</i> .....	38
2.2.3.1. La fonctionnelle locale : <i>LDA</i> .....	38
2.2.3.2. La fonctionnelle semi locale : <i>GGA</i> .....	39
2.2.3.3. Les fonctionnelles hybrides.....	40
2.3. Les pseudo-potentiels.....	41
2.3.1. Construction des pseudo-potentiels.....	42
2.3.2. Méthode de la conservation de la norme.....	42
2.3.3. Méthode de la non-conservation de la norme.....	43
2.4. Description succincte du code VASP.....	44
2.4.1. Principe de fonctionnement du code VASP.....	44
2.4.2. Données essentielles du code VASP.....	44
<b>Référence</b> .....	45

### **Chapitre 3 : Résultats et interprétations**

3.1. La stabilité et structure cristalline du $\text{TiCr}_2$ et $(\text{Ti,Mg})(\text{Mg,Cr})_2$ .....	48
3.1.1. Optimisation structurale et enthalpies de formation de $\text{TiCr}_2$ .....	48
3.1.2. Insertion du magnésium dans le $\text{TiCr}_2$ .....	50
3.1.2.1. Enthalpie de formation de $(\text{Ti,Mg})(\text{Mg,Cr})_2$ .....	50
3.1.2.2. Les sites préférentiels de Mg dans $(\text{Ti,Mg})(\text{Mg,Cr})_2$ .....	52
3.2. Les propriétés mécaniques de $\text{TiCr}_2$ et de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ .....	52
3.2.1. La méthode de Mehl.....	53
3.2.2 Les modules de compression, de cisaillement et le facteur d'anisotropie .....	55
3.3. Les propriétés thermiques de $\text{TiCr}_2$ et de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ .....	58
3.3.1. Le modèle quasi harmonique de Debye.....	58
3.3.2. Les températures de Debye de $\text{TiCr}_2$ et de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ .....	59
3.4. Les Propriétés électroniques de $\text{TiCr}_2$ et de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ .....	60
3.4.1. Les densités d'états électroniques des composés cubiques.....	60
3.4.2. Les densités d'états électroniques des composés hexagonaux.....	63

3.5. L'hydruration du $\text{TiCr}_2$ et de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ .....	65
3.5.1. Les enthalpies de formation et les paramètres structuraux de $\text{TiCr}_2\text{H}_3$ et de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$ .....	65
3.5.2. Les densités d'états électroniques de $\text{TiCr}_2\text{H}_3$ et de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$ .....	67
3.5.2.1. Les densités d'états totales et partielles de $\text{TiCr}_2\text{H}_3$ .....	68
3.5.2.2. Les densités d'états totales et partielles de $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$ .....	69
3.6. Conclusion.....	70
<b>Référence</b> .....	72
<b>Conclusion Générale</b> .....	74

# Liste des tableaux

## Chapitre I : Les composés intermétalliques et les matériaux absorbant l'hydrogène

- 1- **Tableau 1.1** : Les données cristallographiques de la structure  $\text{CaCu}_5$ . 13
- 2- **Tableau 1.2** : Les données cristallographiques du type structural  $\text{CsCl}$ . 15
- 3- **Tableau 1.3** : Les données cristallographiques du type structural  $\text{CrB}$ . 16
- 4- **Tableau 1.4** : Les données cristallographiques de la structure cubique centrée. 17
- 5- **Tableau 1.5** : Les données cristallographiques de la structure C14. 18
- 6- **Tableau 1.6** : Les données cristallographiques de la structure C15. 19
- 7- **Tableau 1.7** : Les données cristallographiques de la structure C36. 20
- 8- **Tableau 1.8** : La nature et les positions idéales des sites interstitiels dans les structures C14 et C15. 23

## Chapitre III : Résultats et Interprétations

- 9- **Tableau 3.1** : Les paramètres de mailles ( $a, c$ ), les volumes d'équilibres ( $V_0$ ) par formule unitaire, le module de compression ( $B$ ) et les enthalpies de formation ( $\Delta H$ ) de C15, C36, et C14-TiCr<sub>2</sub>. 49
- 10- **Tableau 3.2** : Les valeurs calculées du paramètre de maille ( $a$ ), de la fraction molaire de Mg ( $x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}}$ ) et des enthalpies de formation ( $\Delta H$ ) de C15-(Ti,Mg)(Mg,Cr)<sub>2</sub> pour différentes concentrations ( $x_{\text{Mg}}$ ) de Mg. 51
- 11- **Tableau 3.3** : Les paramètres de maille calculés ( $a$  et  $c$ ), la fraction molaire de Mg ( $x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}}$ ) et les enthalpies de formation ( $\Delta H$ ) de C36-(Ti,Mg)(Mg,Cr) pour différentes concentrations ( $x_{\text{Mg}}$ ) de Mg. 52
- 12- **Tableau 3.4** : Les contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques dans la méthode de Mehl. Les  $\delta_{ij}$  non mentionnées sont nulles. 54
- 13- **Tableau 3.5** : Les constantes élastiques et le module de compressions calculés de TiCr<sub>2</sub> et Ti<sub>0.875</sub>Mg<sub>0.125</sub>Cr<sub>2</sub> dans les phases C15 et C36. 54
- 14- **Tableau 3.6** : Le module de compression ( $B$ ), le module de Young ( $E$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), la micro-dureté ( $H$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), et le facteur d'anisotropie ( $A$ ) de TiCr<sub>2</sub> et de Ti<sub>0.875</sub>Mg<sub>0.125</sub>Cr<sub>2</sub>. 56



- 15- Tableau 3.7 :** Les valeurs de  $B/G$ ,  $C12-C44$ ,  $B/C44$  de  $\text{TiCr}_2$  et de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  dans la structure C15 et dans la structure C36. 58
- 16- Tableau 3.8 :** Les vitesses de propagation longitudinale, transversale et moyennes ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$ ) et les températures de Debye ( $\theta_D$ ) de  $\text{TiCr}_2$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ . 60
- 17- Tableau 3.9 :** Les paramètres de maille ( $a$ ), les énergies totales ( $E$ ) et les enthalpies de formation  $\Delta H$  de  $\text{TiCr}_2$ ,  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$ ,  $\text{TiMgCr}_2$ ,  $\text{TiMgCr}_2\text{H}_3$ . 66

# Liste des figures

## Chapitre I : Les composés intermétalliques et les matériaux absorbant l'hydrogène

- 1- **Figure 1.1** : La structure type CaCu<sub>5</sub>. 13
- 2- **Figure 1.2** : La structure type CsCl (B2). 15
- 3- **Figure 1.3** : La structure type CrB. 16
- 4- **Figure 1.4** : La structure cubique centrée. 17
- 5- **Figure 1.5** : La structure type C14. 18
- 6- **Figure 1.6** : La structure type C15. 19
- 7- **Figure 1.7** : La structure type C36. 19
- 8- **Figure 1.8** : Transition des phases de Laves en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome dans un alliage à base de Mg. 21
- 9- **Figure 1.9** : La stabilité des hydrures d'éléments purs. 24

## Chapitre II : Méthode de Calculs

- 10- **Figure 2.1**: Tracé d'un pseudo-potentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts. 43

## Chapitre III : Résultats et Discussions

- 11- **Figure 3.1**: Le diagramme de phase partiel du système Ti-Cr. 50
- 12- **Figure 3.2**: Les densités d'états électroniques totales et partielles de TiCr<sub>2</sub> dans la structure cubique C15. 61
- 13- **Figure 3.3** : Les densités d'états électroniques totales et partielles de Ti<sub>0.875</sub>Mg<sub>0.125</sub>Cr<sub>2</sub> dans la structure cubique C15. 62
- 14- **Figure 3.4**: Les densités d'états électroniques totales et partielles de TiCr<sub>2</sub> dans la structure hexagonale C36. 63
- 15- **Figure 3.5**: Les densités d'états électroniques de TiCr<sub>2</sub> et de Ti<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>Cr<sub>2</sub> dans la structure hexagonale C36. 64
- 16- **Figure 3.6**: Hydrogénation de TiCr<sub>2</sub>. 67
- 17- **Figure 3.7**: Les densités d'états électroniques de TiCr<sub>2</sub>H<sub>3</sub>. 68

## *Introduction générale*

La civilisation humaine a toujours été étroitement liée à l'utilisation des matériaux, rien n'en témoigne plus que le fait que l'histoire de l'homme soit classifiée selon le développement de ses connaissances. Nous sommes passés par l'âge de pierre, l'âge de bronze, l'âge de fer.

En effet, même si nous l'oublions la plupart du temps, la technologie qui nous entoure, à laquelle nous nous sommes si familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre mode de vie, n'a connu une poussée aussi éminente que depuis que l'homme a appris à se servir des propriétés innombrables de ces matériaux. Ainsi, ces derniers ont occupé les premières pages des revues scientifiques, jetant de l'ombre sur le pétrole et le charbon qu'ils les ont occupés durant plusieurs siècles.

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

L'outil informatique de base qui sert de guide au génie de matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Le présent travail, s'inscrit dans la continuité des études entreprises déjà au sein de notre équipe sur les composés intermétalliques dits phases de Laves. En plus des propriétés communes aux autres intermétalliques, (point de fusion élevé, bonne tenue mécanique jusqu'aux températures élevées...), les phases de Laves présentent l'avantage indéniable d'être des composés utilisés dans plusieurs domaines, c'est probablement ce qui a motivé les nombreuses recherches menées depuis les années vingt jusqu'aujourd'hui en vue

d'applications comme matériaux structurels pour l'aéronautique, l'automobile, ainsi que les turbines à gaz et le stockage de l'énergie. Toutefois les principales raisons qui limitent leur application sont leur fragilité à température ambiante et la forte diminution de leur résistance pour des températures élevées. Ces insuffisances que l'on peut surmonter via l'ajout des éléments d'alliage et la mise au point de procédés spéciaux d'élaboration.

L'objectif de cette étude est tout d'abord d'explorer les propriétés structurales et mécaniques du  $\text{TiCr}_2$  et de son alliage  $(\text{Ti},\text{Mg})(\text{Mg},\text{Cr})$  dans les phases cubique et hexagonale, après avoir vérifié la stabilité de leurs structures cristallines et la composition optimale du composé ternaire. Ensuite on incorpore de l'hydrogène dans les deux matériaux. Ainsi, une étude comparative entre des hydrures  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$ , et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$  est établie en se basant sur les enthalpies de formation et les propriétés électroniques calculées.

Les calculs ont été établis dans le cadre des méthodes du premier principe (*ab initio*). Ces méthodes ont pu se développer et arriver à un stade très élaboré grâce à l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Le calcul de l'énergie totale, de la structure de bandes électroniques et de toutes les propriétés qui en découlent sont devenus possible et avec une précision très satisfaisante.

Ce manuscrit comporte trois chapitres. Dans le premier chapitre on présente des généralités sur les matériaux qui absorbent l'hydrogène et les composés intermétalliques de type  $\text{AB}_n$ . Les phases de Laves seront abordées en détail. Le second chapitre est réservé aux méthodes *ab initio*, et au code de calcul. Nous exposerons ainsi les fondements de la *DFT*, quelques bases théoriques concernant les propriétés étudiées y figureront. Le troisième chapitre sera consacré aux résultats des calculs des propriétés structurales, à l'étude de la stabilité des deux composés  $\text{TiCr}_2$  et  $(\text{Ti},\text{Mg})(\text{Mg},\text{Cr})$ , et aux calculs des propriétés mécaniques et électroniques des hydrures  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$ . Enfin une conclusion résume l'essentiel de ce travail.

***Chapitre 1 : Les composés intermétalliques et les  
matériaux absorbant l'hydrogène***

Cette première partie s'attache à présenter tous les éléments nous ayant conduit au choix de cette étude. En fait, nous proposons d'abord une description générale des composés intermétalliques et des différentes familles absorbant l'hydrogène. Nous décrivons ensuite en détail les phases de Laves à laquelle appartiennent les composés sur lesquels est fondé ce travail. Des généralités sur les hydrures métalliques sont exposées et le choix du matériau est justifié.

### **1.1. Les composés intermétalliques :**

La combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques ou semi métalliques donne naissance à des composés bien définis appelés *intermétalliques*. La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières, telles qu'une résistance mécanique élevée, une haute température de fusion et une assez bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Initialement, ces composés étaient utilisés comme phases durcissantes, produites par un phénomène de précipitation ou de microprécipitation. Par la suite, ces phases ont été isolées afin de les développer comme des composantes principales dans différentes applications tout en profitant de leurs caractéristiques physiques dues essentiellement à leurs structures cristallines et à la présence d'ordre à grandes distances.

La majeure partie du marché des matériaux intermétalliques cible les domaines automobile et aéronautique, ainsi que les turbines à gaz où ces composés sont considérés comme matériaux structurels utilisés sous forme de revêtements dans le but d'améliorer les propriétés de rigidité, de légèreté et de ductilité. Un autre domaine d'application inédit des composés intermétalliques et auquel nous nous intéressons dans ce travail est le stockage de l'hydrogène qui est absorbé spontanément et stocké sous forme d'hydrures. Cependant, le poids de l'hydrogène stocké représente moins de 7% du poids total du dispositif. Ainsi les matériaux les plus favorables au stockage de l'hydrogène se caractérisent par :

- Une grande capacité d'absorption.
- Une faible pression d'équilibre pour une température voisine de la température ambiante.
- Une vitesse de la réaction rapide, car le cas contraire conduit à un chargement incomplet en hydrogène, donc diminution de la capacité de stockage.
- Une enthalpie de formation exothermique et peu élevée.
- De bonnes propriétés mécaniques dont une bonne résistance au vieillissement.
- Coût du composé intermétallique utilisé modéré.

- Pour des applications mobiles et de transport, l'utilisation d'hydrures composés par des éléments légers (tel que l'aluminium, le bore, le magnésium...) est fortement recommandée afin d'améliorer la densité massique et d'augmenter les capacités massiques de l'hydrure.

## **1.2. Les différentes familles de matériaux absorbant l'hydrogène:**

### **1.2.1. Le magnésium :**

Initialement les alliages à base de Magnésium ont été développés pour répondre à certains critères de légèreté dans le domaine de l'automobile, et aussi pour des applications de revêtements [1]. Toutefois, du fait de leur grande capacité d'absorption de l'hydrogène, le magnésium et les alliages à base de magnésium sont considérés comme de bons candidats pour des applications de stockage de l'hydrogène, d'autant plus que le magnésium est un élément abondant et relativement bon marché. Cependant, les hydrures de composés à base de magnésium présentent des problèmes pratiques, puisque le magnésium ne réagit pas avec l'hydrogène à température ambiante, et la réaction d'hydrogénation est lente (plusieurs heures) à plus haute température.

Les problèmes d'activation sont attribués à la formation spontanée d'oxyde ou d'hydroxyde de magnésium par simple contact avec l'air. Cette couche empêche la dissociation de la molécule de dihydrogène, et empêche la diffusion de celui-ci vers la surface métallique [2]. L'activation consiste alors à chauffer l'échantillon au-delà de 400°C, faisant apparaître des fissures dans la couche d'oxyde du fait de différents coefficients de dilatation entre le magnésium et MgO. L'hydroxyde est quant à lui dégradé à une température de l'ordre de 350°C [3,4]. Une autre cause de la faible activité du magnésium, vis-à-vis de l'hydrogène, est la faible vitesse de dissociation des molécules de dihydrogène à la surface du métal [5, 6].

Une solution pour s'affranchir de ces problèmes de surface est alors de déposer une fine couche de palladium [7] ou de nickel [8] sur la surface du matériau. Ceci favorise la dissociation des molécules de dihydrogène et offre un effet catalytique intéressant. Une fois nucléé MgH<sub>2</sub> croît lentement, car cet hydrure contient peu de lacunes permettant aux atomes d'hydrogène de diffuser pour rejoindre la zone non hydrogénée [9,10].

Plusieurs études ont montré que la taille des particules de magnésium a une influence sur les propriétés d'absorption des composés à base de magnésium [11,12], puisque la préparation du composé (broyage à haute énergie) fournit des grains de taille nanométrique, donc de surface spécifique très élevée, qui favorisent la réaction solide-gaz et donc la cinétique. Une légère modification des pressions d'équilibre a également été observée sur de tels matériaux après



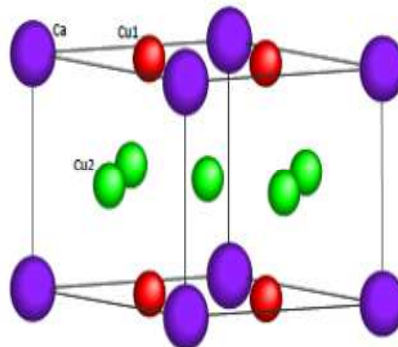
broyage avec de l'indium ou du cadmium [13], mais les structures métastables ainsi formées disparaissent après quelques cycles d'hydrogénation- déshydrogénation [14,15].

Afin d'améliorer encore la cinétique, des groupes de recherche ont broyé du magnésium en présence de métaux de transition [14], d'oxydes de métaux de transition [15] ou de graphite [16,17]. Compte tenu des problèmes de cinétique et de thermodynamique (stabilité excessive des hydrures) et malgré une capacité d'absorption très intéressante, les composés à base de magnésium sont peu propices au stockage de l'hydrogène pour l'alimentation d'une pile à combustible.

### 1.2.2. Les composés de type $AB_5$ :

Les composés de type  $AB_5$  dits phases de Haucke cristallisent dans 34 types structuraux différents, mais la plupart optent principalement pour la structure hexagonale de type  $CaCu_5$  dont le groupe d'espace est  $P6/mmm$ . Le composé  $LaNi_5$  est l'exemple type des intermétalliques de type  $CaCu_5$ .

La figure 1.1 représente la structure cristalline de  $CaCu_5$  et le tableau 1.1 regroupe ses données cristallographiques.



**Figure 1.1** : La structure type  $CaCu_5$ .

Système cristallin : hexagonal

Groupe d'espace :  $P6/mmm$

Symbole de Pearson : hP6

Type structural :  $CaCu_5$

Strukturbericht : D2d

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques			Taux d'occupation
		x	y	z	
Ca	1a	0	0	0	1
Cu1	2c	1/3	2/3	0	1
Cu2	3g	1/2	0	1/2	1

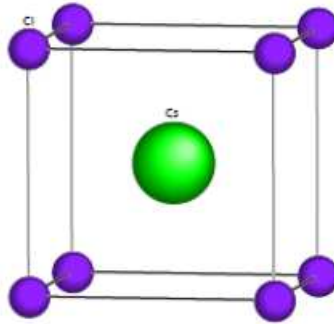
**Tableau 1.1** : Les données cristallographiques de la structure  $CaCu_5$ .

Les propriétés d'absorption de l'hydrogène du  $\text{LaNi}_5$  ont été découvertes aux laboratoires Philips de Eindhoven [18]. Ce composé absorbe facilement et réversiblement l'hydrogène [19] à température ambiante sous une pression de 2 bars. Lors de l'hydrogénation, la structure de l'intermétallique est conservée, avec une augmentation du volume de maille d'environ 25 % [20]. Outre le  $\text{LaNi}_5$ , différents composés de type  $\text{AB}_5$  sont connus pour absorber l'hydrogène, notamment  $\text{CeNi}_5$ ,  $\text{NdNi}_5$  et  $\text{PrNi}_5$ . Ils cristallisent aussi dans une structure hexagonale de type  $\text{CaCu}_5$ . Cette structure peut être décrite comme l'alternance de deux plans, le plan  $z = 0$  comportant les atomes de terre rare et  $2/5$  des atomes de nickel, le reste des atomes de nickel se trouvant dans le plan  $z = 1/2$ . La substitution de l'atome de terre rare se fait sur le site 1a par un atome de type A, tandis que la substitution de l'atome nickel par des atomes tels que Al, Co, Mn ou Sn (atomes de type B) s'effectue préférentiellement sur les sites 2c. Le site 3g, offrant plus de place, sera occupé en priorité par des atomes plus volumineux.

Le cas de la substitution du lanthane par l'yttrium est intéressant, puisque son plus faible rayon atomique entraîne une diminution du volume de la maille, ayant pour conséquence une augmentation de la pression d'équilibre. De plus, le numéro atomique de l'yttrium étant plus faible que celui du lanthane, cette substitution permet un gain en masse de l'alliage [21]. Une autre caractéristique qui rend le  $\text{LaNi}_5$  relativement facile à étudier est la cinétique d'absorption, puisqu'un avancement de la réaction d'absorption de 90 % est atteint en quelques minutes, à condition que l'échantillon soit parfaitement thermostaté [22- 24]. La substitution du nickel par un autre élément tel que l'aluminium, le cobalt, le manganèse ou l'étain [25, 26] atténue la perte de capacité en vieillissement. La capacité massique maximale conditionnée par le numéro atomique élevé des terres rares représente la limite des composés à base de  $\text{LaNi}_5$ .

### **1.2.3. Les composés de type AB :**

Les composés de formule AB cristallisent dans des structures de type CsCl cubique ou CrB orthorhombique dont les groupes d'espace sont  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  et  $\text{Cmcm}$  respectivement. Les figures 1.2 et 1.3 représentent respectivement les structures cristallines de CsCl et de CrB et les tableaux 1.2 et 1.3 regroupent leurs données cristallographiques.



**Figure 1.2** : La structure type CsCl (B2).

Système cristallin : cubique

Groupe d'espace :  $Pm\bar{3}m$

Symbole de Pearson : cP2

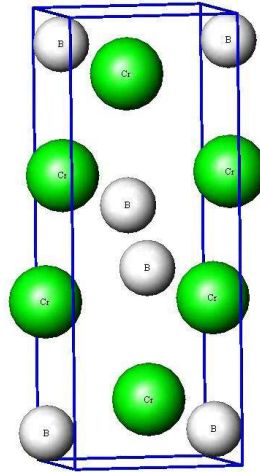
Type structural : CsCl

Strukturbericht : B2

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques			Taux d'occupation
		x	y	z	
Cl	1a	0	0	0	1
Cs	1b	1/2	1/2	1/2	1

**Tableau 1.2** : Les données cristallographiques du type structural CsCl.

Les intermétalliques de type AB sont utilisés dans le domaine du stockage de l'hydrogène car ils forment généralement des hydrures stables à température ambiante. Ils possèdent une bonne capacité en réaction solide-gaz. Le ZrNi a été le premier composé de ce type à être étudié [27], mais il s'est avéré que l'hydrures est trop stable pour que ZrNi soit utilisé comme matériau de stockage réversible de l'hydrogène. Des composés AB à base de Ti ont été également étudiés comme de potentiels réservoirs à hydrogène. Le titane possède un rayon atomique et une masse inférieurs à ceux du zirconium, ceci procure aux composés à base de Ti une pression d'équilibre et une capacité massique supérieures à celles de ZrNi. Les composés TiNi [28], TiCo [29] et TiFe [30] sont de structure CsCl. Le TiNi a la particularité de transiter vers une structure monoclinique en-dessous de 52 °C [31,32] (c'est un alliage à mémoire de forme).



**Figure 1.3** : La structure type CrB.

Système cristallin : orthorhombique

Groupe d'espace : Cmcm

Symbole de Pearson : oC4

Type structural : CrB

Strukturbericht : (B<sub>f</sub>) B33

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques			Taux d'occupation
		x	y	z	
Cr	4c	0	0.146	1/4	1
B	4c	0	0.440	1/4	1

**Tableau 1.3** : Les données cristallographiques du type structural CrB.

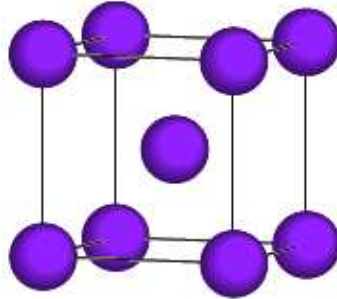
#### 1.2.4. Les alliages de structure cubique centrée :

Dès 1930, l'absorption de l'hydrogène par le vanadium de structure cubique centrée, était mentionnée [33]. Le système vanadium-hydrogène a depuis été largement étudié, notamment par Maeland et coll. [34,35] et Reilly et coll. [36]. La réaction du vanadium avec l'hydrogène est typique du comportement des alliages de structure cubique centrée.

Le niobium et le tantale, tous deux éléments de la colonne 5, comme le vanadium, ont des propriétés d'hydrogénation proches de celles de ce dernier. Les éléments de la colonne 5 présentent des problèmes d'activation. En effet, une fois synthétisés, ces composés réagissent très lentement, voire pas du tout au contact de l'hydrogène. Si l'hypothèse d'une mauvaise pureté des métaux ou d'une oxydation en surface est souvent avancée pour expliquer ces problèmes d'activation [37-42], elle n'est pas suffisante.

Parmi les éléments de la colonne 5, le plus attractif pour le stockage de l'hydrogène est le vanadium, puisqu'il est le plus léger et offre donc la meilleure capacité massique. Cependant, son coût élevé constitue un inconvénient. Afin de diminuer son coût, Ono et coll.

[43] ont eu l'idée d'allier du titane au vanadium, ceci a l'avantage de permettre d'ajuster les propriétés thermodynamiques d'absorption de l'hydrogène, puisque les enthalpies de formation du vanadium et du titane sont différentes. La figure 1.4 représente la structure cristalline cubique centrée et le Tableau 1.4 regroupe ses données cristallographiques.



**Figure 1.4** : La structure cubique centrée.

Système cristallin : cubique  
 Groupe d'espace :  $Im\bar{3}m$   
 Symbole de Pearson : cI2  
 Type structural : W  
 Strukturbericht : A2

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques			Taux d'occupation
		x	y	z	
W	2a	0	0	0	1

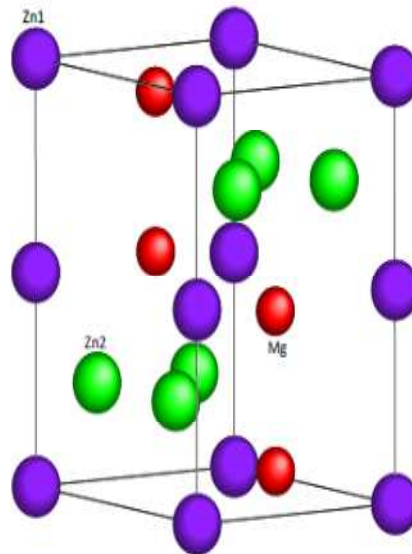
**Tableau 1.4** : Les données cristallographiques de la structure cubique centrée.

### 1.2.5. Les composés de type $AB_2$ ou Phases de Laves :

#### 1.2.5.1. Les propriétés structurales des phases de Laves :

Les composés de type  $AB_2$  sont aussi appelés phases de Laves [44, 45], l'élément A peut être une terre rare (Er, Ho, Dy...) ou un élément de transition formant un hydrure stable, comme Zr ou Ti, l'élément B est un élément de transition comme V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni. Les critères régissant leur formation sont basés plus sur des considérations géométriques qu'électroniques. Les phases de Laves correspondent en effet à des empilements compacts pour un rapport de rayons atomiques  $R_A/R_B=1.225$ . Ces composés adoptent les structures C14 (hexagonale), C15 (cubique) ou C36 (hexagonale). Leurs caractéristiques dépendent de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stœchiométrie du composé.

Les figures 1.5, 1.6 et 1.7 représentent respectivement les structures cristallines C14, C15 et C36. Les tableaux 1.5, 1.6 et 1.7 regroupent leurs données cristallographiques correspondantes.



**Figure 1.5** : La structure type C14.

Système cristallin : hexagonal

Groupe d'espace :  $P6_3/mmc$

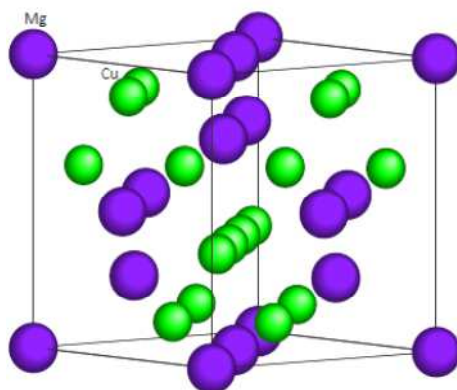
Symbole de Pearson : hP12

Type structural :  $MgZn_2$

Strukturbericht : C14

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques			Taux d'occupation
		x	y	z	
Mg	4f	1/3	2/3	1/16	1
Zn1	2a	0	0	0	1
Zn2	6h	5/6	2/3	1/4	1

**Tableau 1.5** : Les données cristallographiques de la structure C14.



**Figure 1.6 :** La structure type C15.

Système cristallin : cubique

Groupe d'espace : Fd3m

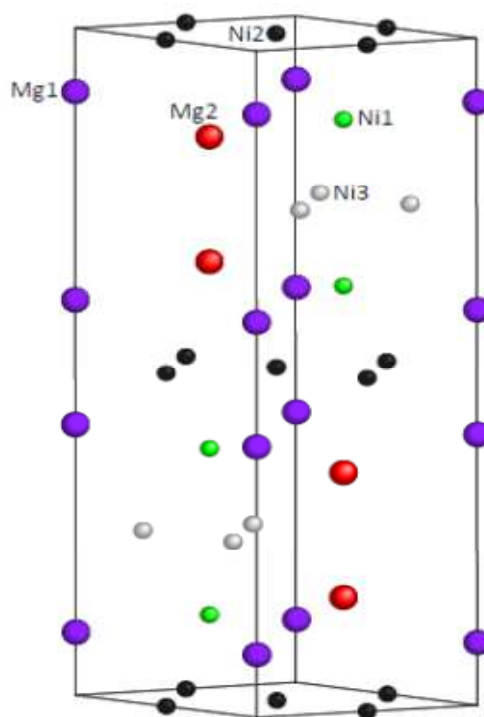
Symbole de Pearson : cF24

Type structural : Mg Cu<sub>2</sub>

Strukturbericht : C15

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques			Taux d'occupation
		x	y	z	
Mg	8a	0	0	0	1
Cu	16d	5/8	5/8	5/8	1

**Tableau 1.6:** Les données cristallographiques de la structure C15.



**Figure 1.7 :** La structure type C36.

Système cristallin : hexagonal

Groupe d'espace :  $P6_3/mmc$

Symbole de Pearson : hP24

Type structural :  $MgNi_2$

Strukturbericht : C36

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques			Taux d'occupation
		x	y	z	
Mg1	4e	0	0	0.094	1
Mg2	4f	1/3	2/3	5/6	1
Ni1	4f	1/3	2/3	1/8	1
Ni2	6g	1/2	0	0	1
Ni3	6h	1/6	1/3	1/4	1

**Tableau 1.7:** Les données cristallographiques de la structure C36.

### 1.2.5.2. La stabilité des phases de Laves :

L'apparition et la stabilité des phases de Laves sont affectées par quelques facteurs géométriques et électroniques tels que: la taille des atomes A et B, leur différence d'électronégativité et la concentration des électrons de valence [46].

#### a) Le facteur géométrique (taille atomique) :

Pour des raisons géométriques, l'empilement le plus compact des sphères rigides est obtenu pour un rapport idéal des deux rayons atomiques  $R_A/R_B = 1.225$  ( $R_A$  pour l'atome A et  $R_B$  pour l'atome B) [47-53]. Pour les phases de Laves, ce rapport varie entre 1.05 et 1.70. Ce qui leur confère une compacité importante allant jusqu'à 0.72 [48]. Pour étudier l'influence de ce facteur sur la stabilité des phases de Laves, Zhu *et al* [52] ont tracé la variation de l'énergie de formation d'un grand nombre de phases en fonction de ce rapport. Les résultats ont montré une stabilité maximale des phases ayant la valeur idéale et l'instabilité relative des autres phases a été expliquée par la contraction ou la dilatation des deux atomes A et B pour se ramener au rapport idéal des rayons atomiques.

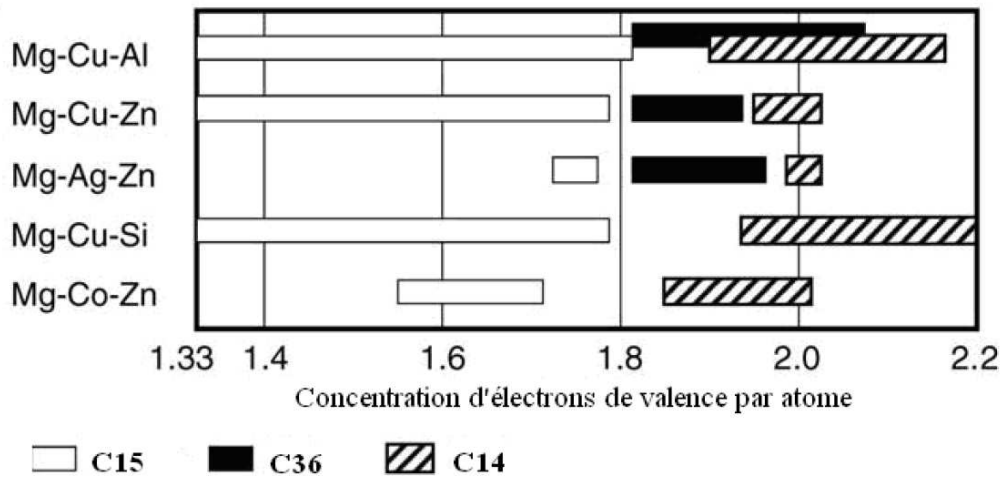
#### b) La différence d'électronégativité :

La contraction qui résulte de l'attraction entre les atomes A et B est proportionnelle au carré de la différence d'électronégativité entre ces atomes [48]. L'importance de ce facteur apparait quand le facteur géométrique est favorable, en effet, il explique l'instabilité structurale de quelques phases de Laves malgré leur rapport des rayons atomiques idéal, et de l'autre coté, la possibilité de formation des phases de Laves avec un large rapport atomique.



c) La concentration des électrons de valence :

La concentration électronique joue un rôle important sur le choix entre les trois structures possibles. En effet, une étude faite par Laves et Witte [54], sur des composés ternaires à base de Mg, a fait apparaître des basculements d'une structure à l'autre en fonction de la concentration électronique. Les phases substituées par l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium et le cobalt présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électrons de valence une alternance entre la C15, C14 et C36 (fig. 1.8).



**Figure 1.8 :** Transition des phases de Laves en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome dans un alliage à base de Mg.

Ces transitions de phases ont été attribuées à la taille de la zone de Brillouin correspondante à chaque structure, ce qui fait que l'ajout d'électrons excédentaires provoque la perturbation des hybridations et donc des liaisons atomiques, ce qui induit un changement de structure. Bien que différentes méthodes de calculs ont été appliquées avec succès pour la prédiction de la structure la plus stable parmi les trois structures de Laves, ces calculs se sont limités à la composition stœchiométrique et à la température  $T = 0^{\circ}\text{K}$ . Cette prédiction devient plus difficile lorsqu'on veut tenir compte de la température, de la composition ou des effets des différentes phases pouvant coexister.

**1.2.5.3. Le domaines d'applications des phases de Laves :**

Les phases de Laves font l'objet de recherche dans différents domaines et sont utilisées dans plusieurs applications. Leurs propriétés mécaniques remarquables et leur résistance à la corrosion et à l'oxydation leur confèrent des propriétés intéressantes et des applications à hautes températures. Des travaux, entrepris il y a déjà quelque temps [55-57], ont révélé des propriétés supraconductrices de quelques composés de cette classe de matériaux. Par ailleurs, des recherches en cours visent leur utilisation comme couches de revêtements. Des couches

minces des phases de Laves sont appliquées dans les turbines des métaux des moteurs d'avion, les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine afin d'améliorer leur résistance mécanique [58]. Ceci conduit notamment aux gains de rendement en offrant la possibilité à ces systèmes de fonctionner à des températures élevées.

Un autre champ d'investigation de cette classe de matériaux concerne le stockage de l'hydrogène. Certains composés intermétalliques de type  $AB_2$  absorbent facilement l'hydrogène. La capacité massique d'absorption de ces matériaux peut atteindre des niveaux élevés [59-64]. Sachant que l'hydrogène occupe des sites tétraédriques, le nombre de ce dernier est de 17 par unité formulaire  $AB_2$ , dans la structure C15. Ceci impliquerait une capacité d'absorption très élevée si tous ces sites étaient occupés par des atomes d'hydrogène. Cependant, du fait des critères de Westlake [65,66], seuls trois à quatre atomes d'hydrogène par unité formulaire peuvent être absorbés. La structure C14 présente le même nombre de sites interstitiels [67]. D'une façon générale, les composés de type  $AB_2$  présentent une cinétique relativement rapide, puisqu'un taux d'avancement de la réaction de 90 % est atteint en moins de deux minutes environ lors de la réaction solide-gaz [63, 64]. La diffusion de l'hydrogène peut être étudiée par une large gamme de méthodes macroscopiques [68,69], par des méthodes microscopiques comme la résonance magnétique nucléaire ou la diffusion inélastique des neutrons [70-72] ou des méthodes électrochimiques [73-75].

### **1.3. Généralités sur les hydrures métalliques :**

#### **1.3.1. La Réaction d'un métal avec l'hydrogène :**

Certains métaux ou alliages ont la propriété de réagir spontanément avec l'hydrogène. Dans le cas qui nous intéresse, le type de liaisons mis en jeu avec l'hydrogène n'est ni ionique ni covalent : le métal ou l'alliage conserve son caractère métallique. La réaction est exothermique et s'écrit schématiquement :



A l'exception du palladium, les métaux purs peuvent être classés en deux catégories par rapport à leur réactivité avec l'hydrogène :

- les éléments comme le zirconium, le titane, les terres rares qui forment des oxydes stables forment aussi des hydrures de grande stabilité.
- les éléments comme le chrome, le nickel ou le fer...ne forment des hydrures que dans des conditions de très fortes pressions.

Les hydrures de stabilité intermédiaires sont obtenus avec des composés intermétalliques où ces deux types d'éléments sont associés (TiFe,  $ZCr_2$ ,  $LaNi_5$ ...). Ces hydrures sont appelés

hydrures réversibles. En général, leur formation et leur décomposition sont obtenues dans des conditions de température et de pression proches des conditions ambiantes.

En ce qui concerne la structure cristalline, l'étude des hydrures de phases de Laves montre qu'en général, la structure du composé intermétallique est conservée après l'absorption d'hydrogène [76-79]. Des exceptions sont observées soit à basse température soit sous très forte pression où des mises en ordre ou des distorsions de la maille peuvent être mises en évidence [76].

### 1.3.2. Localisation de l'hydrogène dans l'hydrure :

Beaucoup de travaux se sont focalisés sur la détermination des sites pouvant être occupés par l'hydrogène dans les phases de Laves. Les positions de l'hydrogène dans les structures C15 et C14 sont répertoriées dans le tableau 1.8.

L'hydrogène occupe dans les phases de Laves AB<sub>2</sub> des sites interstitiels tétraédriques. Ces sites peuvent avoir trois environnements A2B2, AB3 ou B4. Quel que soit le type de structure adoptée (C14 ou C15), le nombre de sites par unité est le même (12 A2B2, 4 AB3, 1B4). Cependant, contrairement à la structure C15, dans la structure C14 les sites A2B2 et AB3 correspondent à plusieurs positions cristallographiques différentes comme le montre le tableau 1.8. Les sites A2B2 sont les plus souvent occupés car ce sont les plus grands et ceux qui représentent la plus grande affinité pour l'hydrogène.

	C14 (4 AB <sub>2</sub> par maille)				C15 (8 AB <sub>2</sub> par maille)			
	site	x	y	z	site	x	y	z
A2B2	24l (D1)	0.044	0.326	0.565	96g	5/16	5/16	1/8
	12k (D2)	0.456	2x	0.631				
	6h (D3)	0.203	2x	1/4				
	6h (D4)	0.464	2x	1/4				
AB3	12k	0.129	2x	0.139	32e	0.847	0.847	0.847
	4f	1/3	2/3	0.667				
B4	4c	0	0	5/16	8b	3/8	3/8	3/8

**Tableau 1.8** : La nature et les positions idéales des sites interstitiels dans les structures C14 et C15 [67].

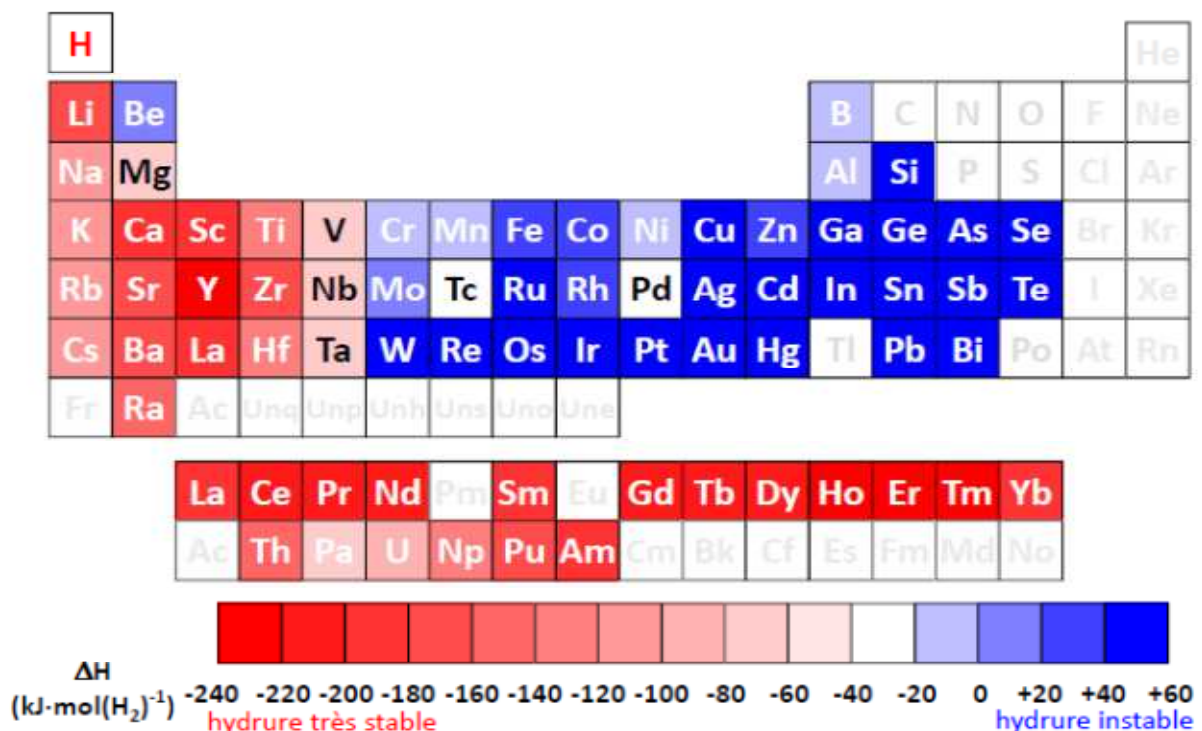
Les travaux de Shoemaker et al. sur les phases de Laves [80] et de Westlake notamment sur les hydrures dérivant de LaNi<sub>5</sub> [65, 66] ont permis de déterminer des règles, basées sur des considérations géométriques, pour la formation des hydrures:

- pour des raisons électrostatiques, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène insérés doit être de 2,1 Å.

- le site qui accueille l'hydrogène (en général de symétrie tétraédrique, mais aussi octaédrique voire triangulaire dans le cas des terres rares) doit avoir un rayon sphérique minimal de 0,4 Å.
- deux tétraèdres présentant une face commune ne peuvent accueillir un ion hydrure simultanément.
- lorsque plus d'un site satisfait à la condition de taille, l'occupation se fera dans celui donnant l'empilement d'hydrogène le plus compact, tout en respectant la règle de distance minimale.
- les sites les plus gros seront occupés en priorité sauf s'ils contreviennent à une des règles précédentes (remarque : des sites trop volumineux ne permettront pas la formation d'hydrures stables).
- des sites de faible priorité au regard des règles précédentes pourront être occupés s'ils jouent un rôle important dans les mécanismes de diffusion.

### 1.3.3. Les enthalpies de formation des hydrures :

La première chose à vérifier pour un hydrure est son enthalpie de formation. Plus la valeur de cette dernière est négative, plus l'hydrure est stable. La figure 1.9 reprend le tableau périodique en précisant l'enthalpie de formation des hydrures des éléments.



**Figure 1.9 :** La stabilité des hydrures d'éléments purs.

D'après cette figure, on peut classer les éléments du tableau périodique quant à la stabilité de leurs hydrures.

- les éléments dits de type A, symbolisés en rouge, forment des hydrures très stables à température et pression ambiantes, et il faudrait une pression extrêmement faible et/ou une

température élevée pour les désorber. Parmi les éléments de type A, on compte : les terres rares, les actinides, Sc, Y, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf et dans une moindre mesure Mg.

- Les éléments dits de type B (en bleu) n'absorbent pas l'hydrogène à température et pression ambiantes. Pour qu'ils absorbent, il faut appliquer des pressions énormes. On citera entre autres : Mn, Fe, Co, Ni, Cr

- le vanadium présente des propriétés particulières, puisqu'il absorbe à très basses pressions un atome d'hydrogène, et en absorbe un deuxième à des pressions proches de la pression atmosphérique. Le palladium absorbe également dans des conditions proches de l'ambiante.

On observe que des composés constitués d'un mélange d'éléments de types A et B ont des propriétés intermédiaires et peuvent, s'ils sont choisis judicieusement, absorber et désorber dans des conditions proches des conditions ambiantes.

#### **1.4. Le choix du matériau :**

Le composé choisi est l'un des plus abondants intermétalliques. Il appartient à la classe de matériaux de type  $AB_2$  dits Phase de Laves. Cette dernière a suscité beaucoup d'intérêt grâce à son implication dans beaucoup de domaines. En effet, le  $TiCr_2$  exhibe un grand potentiel à des applications structurelles à haute température grâce à ses bonnes propriétés mécaniques, sa résistance à l'oxydation et à la corrosion [48]. D'autre part ce composé a été testé pour stocker de l'hydrogène [81]. Le Ti forme un hydrure très stable à température et pression ambiantes, dont la difficulté de désorption et le Cr, une fois allié avec l'hydrogène, il forme un hydrure de stabilité moyenne. Le fait d'allier un élément A (formant un hydrure stable) à un élément B (formant un hydrure instable voire peu stable) confèrera au matériau une stabilité intermédiaire vis-à-vis de l'hydrogène, le rendant de ce fait potentiellement utilisable pour le stockage réversible de l'hydrogène. Ainsi le mélange des deux éléments Ti et Cr aura préalablement des propriétés intermédiaires et peut, absorber et désorber dans des conditions favorables. Cependant, comme tout intermétallique le poids est l'inconvénient de l'utilisation de ces composés. Pour contourner ce problème, nous avons choisi d'incorporer le Magnésium dans le  $TiCr_2$ . Ce choix est justifié par le fait que les alliages contenant du Mg sont plus légers, puisque leurs capacités volumiques sont plus grandes. Aussi, comme nous l'avons cité au part avant, le Mg est très réputé pour son absorption de l'hydrogène et rentre dans la composition des matériaux destinés à cette application.

**Références:**

- [1] K Shannon, *Engineered casting solution* **24**, (2006).
- [2] F. Manchester, D. Khatamian, *Mater. Sci. Forum*, **31**, 261 (1988).
- [3] C. Chen, B. Liu, Z. Li, J. Wu, Q. Wang, *Phys. Chem.*, **181**, 817 (1993).
- [4] G. Liang, E. Wang, S. Fang, *J. Alloys Compd.*, **223**, 111 (1995).
- [5] L. Schlapbach, Hydrogen in Intermetallic Compounds II, chapter Surface Properties and Activation, 15-95. *Springer Verlag* (1992)
- [6] J.K. Norskov, A. Houmoller, P.K. Johansson, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 257 (1981).
- [7] A. Krozer, B. Kasemo, *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 1533 (1989).
- [8] F. Stillesö, S. Ólafsson, B. Hörvasson, E.Z. Karlsson, *Phys. Chem.*, **181**, 353 (1993).
- [9] Z. Luz, J. Genossar, P. Rudman, *J. Less-Common Met.*, **73**, 113 (1980).
- [10] P. Selvam, B. Viswanathan, C. Swamy, V. Srinivasan, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **11** (3), 169 (1986).
- [11] A. Zaluska, L. Zaluski, J. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.*, **288**, 217 (1999).
- [12] K. Gerasimov, I. Konstanchuck, S. Chizhik, J.L. Bobet, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34** (4), 1916 (2009).
- [13] G. Liang, *J. Alloys Compd.*, **370**, 123 (2004).
- [14] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, **292**, 247 (1999).
- [15] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.*, **315**, 237(2001).
- [16] J. Huot, M. L. Tremblay, R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, **356**, 603 (2003).
- [17] S. Dal Toè, S. Lo Russo, A. Maddalena, G. Principi, A. Saber, S. Sartori, T. Spataru, *Mat. Sci. Eng. B*, **108**, 24 (2004).
- [18] J. van Vucht, F. Kuijpers, H. Bruning, *Philips Research Reports*, **25**, 133 (1970).
- [19] S. Luo, T. B. Flanagan, R. Bowman, *J. Alloys Compd.*, **330**, 531 (2002).
- [20] A. Percheron-Guégan, C. Lartigue, J. Achard, P. Germi, F. Tasset, *J. Less-Common Met.*, **74**, 1 (1980).
- [21] H. van Mal, K. Buschow, A. Miedema, *J. Less-Common Met.*, **35**, 65 (1974).
- [22] O. Boser, *J. Less-Common Met.*, **46**, 91 (1976).
- [23] S. Tanaka, J. Clewley, T. B. Flanagan, *J. Less-Common Met.*, **56**, 137 (1977).
- [24] H. Dhaou, F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, J. Lamloumi, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 576 (2007).
- [25] M. Wanner, G. Friedlmeier, G. Hoffmann, M. Groll, *J. Alloys Compd.*, **253**, 692 (1997).
- [26] K. Suzuki, K. Ishikawa, K. Aoki, *Mater. Trans. JIM*, **41** (5), 581(2000).

- [27] G. G. Libowitz, H. F. Hayes, T. R. P. Gibb, *J. Phys. Chem.*, **62**, 76 (1958).
- [28] E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridakis, M. H. Schaefer, *Energy Conversion*, **10**, 183 (1970).
- [29] Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, M. Nakane, Y. Miyake, *J. Less-Common Met.*, **72**, 79 (1980).
- [30] J. Reilly, R. Wiswall, *Inorg. Chem.*, **13**, 218 (1974).
- [31] K. Otsuka, X. Ren, *Intermetallics*, **7 (5)**, 511 (1999).
- [32] K. Otsuka, X. Ren, *Progress in Material Science*, **50**, 511 (2005).
- [33] L. Kirschfeld, A. Sieverts, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, **36**, 123 (1930).
- [34] A. Maeland, T. Gibb, D. Schumacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3728 (1961).
- [35] A. Maeland, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2197 (1964).
- [36] J. Reilly, R. Wiswall, *Inorg. Chem.*, **9**, 1678 (1970).
- [37] J. Pryde, C. Titcomb, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2758 (1969).
- [38] L. Johnson, M. Dresser, E.E. Donaldson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9 (2)**, 857 (1972).
- [39] S. Ko, L. Schmidt, *Surf. Sci.*, **42 (2)**, 508 (1974).
- [40] S. Ko, L. Schmidt, *Surf. Sci.*, **47(2)**, 557 (1975).
- [41] E. Fromm, H. Uchida, *J. Less-Common Met.*, **66**, 77 (1979).
- [42] A. Maeland, G. Libowitz, J. Lynch, G. Rak, *J. Less-Common Met.*, **104**, 133 (1984).
- [43] S. Ono, K. Nomura, Y. Ikeda, *J. Less-Common Met.*, **72**, 159 (1980).
- [44] F. Laves, K. Löhberg, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1**, 59 (1934).
- [45] F. Laves, H. Witte, *Metallwirtsch.*, **14**, 645 (1935).
- [46] A.E. Dwight, *Trans. ASM*, **53**, 479 (1961).
- [47] C. T. Liu, J. O. Stiegler, *Science New serie*, **226 (4675)**, 636 (1984).
- [48] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Intermetallics* **12**, 713 (2004).
- [49] D. J. Thoma, J. H. Perepezko, *J. Alloys Compd.* **224**, 330 (1995).
- [50] Y. Hishinuma et al, A. Kikuchi, Y. Iijima, Y. Yoshida, S. Nishimura, T. Takeuchi, K. Inoue, *J. Nuclear Materials*, **329**, 1580 (2004).
- [51] R. L. Johnston, R. Hoffmann, *Z. anorg. Allg. Chem.* **616**, 105 (1992).
- [52] J. H. Zhu, L. M. Pike, C. T. Liu, P. K. Liaw, *Acta mater*, **47 (7)**, 2003 (1999).
- [53] S. Asano, S. Ishida, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **70**, 39 (1987).
- [54] F. Laves, H. Witte, *Metallwirtsch* **15**, 840 (1936).
- [55] E. Olzi, F.C. Maticotta, P.J. Setina, *J. Less-Common Met.* **139**, 123 (1988).
- [56] K. Inoue, K. Tachikawa, *IEEE Trans. Magn.* **15**, 635 (1979).

- [57] M.B. Moffett, A.E. Clark, M. Wun-Fogle, J. Lindberg, J.B. Teter, E.A. McLaughlin, J. Acoust. Soc. Am. **89**, 1448 (1991).
- [58] S. Milenkovic et M. Palm, *Intermetallics* **16**, 1212 (2008).
- [59] D. Gualtieri, K. Narasimhan, T. Takeshita, *J. Appl. Phys.*, **47** (8), 3432 (1976).
- [60] D. Gualtieri, , W. Wallace, *J. Less-Common Met.*, **55** , 53 (1977).
- [61] G. Srinivas, V. Sankaranarayanan, S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 2965 (2007).
- [62] H. Li, K. Ishikawa, K. Aoki, *J. Alloys Compd.*, **388**, 49 (2005).
- [63] M. Kandavel, S. Ramaprabhu, *Intermetallics*, **15**, 968 (2007).
- [64] M. Kandavel, V. Bhat, A. Rougier, L. Aymarda, G. Nazrib, J. Tarascona, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **33**, 3754 (2008).
- [65] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met.*, **90**, 251 (1983).
- [66] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met.*, **91**, 1 (1983).
- [67] C.B. Magee, J. Liu, C.E. Lundin, *J. Less-Common Met.*, **78**, 119 (1981).
- [68] D. Beisenherz, D. Guthardt, H. Wipf, *J. Less-Common Met.*, **173**, 693 (1991).
- [69] R. Schmidt, M. Schlereth, H. Wipf, W. Assmus, M. Mullner, *J. Phys. Condens. Matter*, **1** (**14**), 2473 (1989).
- [70] R. Karlicek, I. Lowe, *J. Less-Common Met.*, **73**, 219 (1980).
- [71] R.C. Bowman, D.M. Gruen, M.H. Mendelsohn, *Solid State Commun.*, **32** (**7**), 501 (1979).
- [72] D.Richter, R. Hempelmann, L. Vinhas, *J. Less-Common Met.*, **88**, 353 (1982).
- [73] N. Cui, J. Luo, K. Chuang, *J. Electroanalytical Chemistry*, **503**, 92 (2001).
- [74] B.S. Haran, B.N. Popov, R.E. White, *J. Power Sources*, **75**, 56 (1998).
- [75] T. Nishina, H.Ura, I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (4), 1273 (1996).
- [76] A. V. Irodova, O.A. Lavrova, G.V. Laskova, L.N. Padurets, *Sov. Phys. Solid State*, **24**, 22 (1982).
- [77] J.J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel, P. Fisher, *Solid State Commun*, **31**, 47 (1979).
- [78] D. Fruchart, J.L. Soubeyroux, R. Hempelmann *J. less-Common Met.*, **99**, 307 (1984).
- [79] D. Fruchart, A. Rouault, C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker *J. Less-common Met.*, **73**, 363 (1980).
- [80] D.P. Shoemaker, C.B. Shoemaker, *J. Less-Common Met.*, **68**, 43 (1979).
- [81] F. Li, J. Zhao, D. X. Tian, H. L. Zhang, X. Z. Ke, B. Johansson, *J. Appl. Phys.* **105**, 043707 (2009).



## ***Chapitre 2 : Cadre théorique des calculs ab initio***

Dans cette partie, nous considérons un système constitué de  $N_N$  noyaux et  $N_e$  électrons en interaction. Toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.) qui reposent sur le choix :  $\hbar=m_e=e=1$ ,  $m_e$  étant la masse de l'électron et  $e$  la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1)

## 2.1. Généralités et calcul de la structure électronique :

La compréhension des propriétés complexes des atomes, des molécules, des nanostructures à la surface nécessite une connaissance à la fois macroscopique et microscopique des états électroniques régissant leurs mouvements et leurs interactions mutuelles. Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier. Elle a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années grâce aux progrès de l'informatique et la puissance de calcul de plus en plus grande des ordinateurs. De nombreux théoriciens physiciens et chimistes ont contribué à cet essor depuis l'avènement de la mécanique quantique, parmi eux Walter Kohn prix Nobel de chimie 1998. Le point de départ de tous ces développements est l'équation de Schrödinger.

### 2.1.1. L'équation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du théoricien physico-chimiste. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation, dans le cas non relativiste, pour un système composé de  $N_e$  électrons liés, de coordonnées d'espace  $\vec{r}_i$ , et de  $N_N$  noyaux de charge  $Z_N$ , de masse  $m_N$  et de coordonnées d'espace  $\vec{R}_N$  s'écrit sous la forme:

$$H\psi_n(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_N\}) = E_n\Psi_n(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_N\}) \quad (2.1)$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système,  $\psi_n$  la fonction d'onde associée au niveau d'énergie  $E_n$ , avec  $n$  un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

Le développement de l'hamiltonien  $H$  du système s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{N_e}\Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N}\frac{\Delta_N}{m_N}\right) + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j<i}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N}\sum_{\tilde{N}<N}\frac{Z_N * Z_{\tilde{N}}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{\tilde{N}}|} - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{N=1}^{N_N}\frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (2.2)$$

Les termes contenant les Laplaciens  $\Delta_i$  et  $\Delta_N$  représentent l'énergie cinétique respectivement du  $i^{\text{ème}}$  électron et du  $N^{\text{ème}}$  noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons. De plus, les électrons doivent être traités comme des fermions. D'après le principe de Pauli, la fonction d'onde doit être antisymétrique pour l'échange de deux fermions.

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (2.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques. Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de  $(N_e+N_N)$  corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales.

### 2.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer:

Un noyau atomique possède une masse 1836 fois supérieure à celle d'un électron. Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. Autrement dit, pour une position  $(\vec{R})$  donnée des noyaux, seule la contribution électronique  $E_{el}(\vec{R})$  à l'énergie totale  $E_n$  est nécessaire pour déterminer les propriétés du système. On peut théoriquement, en première approximation, étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est-à-dire, résoudre deux équations de type Schrödinger: l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. C'est l'approximation, dite *adiabatique*, de Born-Oppenheimer [1]. Dans cette approximation, on recherche une solution de la fonction  $\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\})$  sous la forme :

$$\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \cdot \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (2.3)$$

où  $\chi(\{\vec{R}_N\})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $\vec{R}_N$  des noyaux figés.

En écrivant l'hamiltonien  $H$  sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{\hat{N}<N} \frac{Z_N * Z_{\hat{N}}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{\hat{N}}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (2.4)$$

on fait apparaître un opérateur électronique  $H_{el}$  de la forme :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{\hat{N}<N} \frac{Z_N * Z_{\hat{N}}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{\hat{N}}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

On remarque cependant que le dernier terme du membre de droite de l'équation (2.5) est un terme biélectronique, ce qui pose une difficulté supplémentaire pour le traitement du système électronique. On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace (2.3) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{el} \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (2.6)$$

La fonction  $\phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\})$  est une fonction propre de l'opérateur  $H_{el}$  avec la valeur propre  $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$ , pour des positions  $\{\vec{R}_N\}$  des noyaux figés. Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation du type de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_{nucl} \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (2.7)$$

Où  $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (2.6), et  $E_{nucl}$  l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien électronique  $H_{el}(\{\vec{R}_N\})$ , où les  $\{\vec{R}_N\}$  sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à Ne particules (électrons) insoluble directement par la résolution de l'équation de Schrödinger dès que l'on dépasse quelques électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

### 2.1.3. Approximation du champ auto-cohérent (self-consistent) :

#### 2.1.3.1. Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (2.6) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de Ne corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\})$  (nous avons omis volontairement la dépendance paramétrique  $\vec{R}_N$  sur les coordonnées nucléaires) comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\phi(\vec{r}_i)$

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.8)$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [2], s'écrit sous la forme :

$$h_i \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

où l'hamiltonien  $h_i$  à un électron s'écrit :

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (2.10)$$

$V_{ext}(\vec{r})$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.11)$$

est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons. La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r})$  dans l'équation (2.11) est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.12)$$

où la somme est faite sur les  $N_e$  états monoélectroniques occupés.

En substituant les équations (2.10), (2.11) et (2.12) dans (2.9), on trouve les équations de Hartree pour un système monoélectronique :

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par l'équation (2.11), qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (2.12). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée *approximation du champ autocohérent*.

Mais, trouver une solution autocohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons  $N_e$  mis en jeu est très grand. Très souvent on suppose que la densité monoélectronique  $\rho_i(\vec{r})$  est égale à la densité électronique totale  $\rho(\vec{r})$  d'où :

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

Ainsi, le potentiel subi par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes.

### 2.1.3.2. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [3] a montré que les solutions de l'hamiltonien (2.10) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (2.15)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ . Hartree et Fock ont

généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « déterminant de Slater »

La fonction  $\phi$  conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Où  $\sigma$  représente le spin.

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes *d'énergie de corrélation* selon Wigner [4]. Toute une catégorie de méthodes, dites *d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction)* s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes. En principe l'*AHF* pose un problème du fait du caractère non local du potentiel *d'échange*. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

### 2.1.3.3. Approximation de Hartree-Fock-Slater :

Slater [5] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'*AHF*. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (2.17)$$

Où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha = 1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode  $X_\alpha$  de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'*AHF* (due au fait qu'il est local) ; deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants. De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma monoélectronique est *l'approximation locale de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.

## 2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

### 2.2.1. Etat fondamental :

La *DFT* permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [6]. L'idée fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique (en particulier les molécules et autres surfaces...). Aujourd'hui, on préfère une formulation légèrement plus générale et plus rigoureuse due à Lévy [7]. Considérons un système de  $N_e$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ . L'hamiltonien est alors :

$$H_{\text{él-él}} = T + V_{\text{él-él}} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (2.18)$$

Où  $T$  et  $V_{\text{él-él}}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction (en général coulombienne) entre électrons.

Pour des densités  $\rho(\vec{r})$  obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique  $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ , Lévy a défini la fonctionnelle  $F[\rho]$

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{\text{él-él}} | \phi \rangle \quad (2.19)$$

où le minimum cherché est pris sur tous les  $\phi$  qui donnent la densité  $\rho(\vec{r})$ .  $F(\rho)$  est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

Désignons par (EF) l'état fondamental du système. Son énergie est  $E_{EF}$ , sa fonction d'onde  $\phi_{EF}$  et sa densité  $\rho_{EF}$ . Ainsi (EF) peut être déterminé par les deux théorèmes de base de la *DFT* sont :

- l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique ( $\vec{r}$ ) .

Cette fonctionnelle peut s'écrire, donc, sous la forme :

$$E[\rho] = \int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{EF} \quad (2.20)$$

- pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho_{EF}(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (2.21)$$

### 2.2.2. Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [8] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3 \vec{r} V_{ext} \rho(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.22)$$

où :

$T_s[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissant (en fait  $T_s[\rho]$  ne représente pas la vraie (exacte) fonctionnelle énergie cinétique, mais Kohn et Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre  $T_s[\rho]$  à l'énergie cinétique exacte).

$\int d^3 \vec{r} V_{ext} \rho(\vec{r})$  est l'intégrale représentant l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur,

$\int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  est l'intégrale représentant l'énergie de répulsion électrostatique électrons-électrons.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est le terme lié à l'échange, de corrélation et l'auto-interaction ;

L'échange provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature.

La corrélation : i.e. le fait que statistiquement des électrons d'énergie quasi dégénérée puissent s'échanger et que dynamiquement les électrons peuvent « s'éviter » pour minimiser leur énergie.

L'auto-interaction : liée à la forme du terme répulsion électrons-électrons.

Le principe variationnel appliqué à l'équation (2.22) donne :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (2.23)$$

Où  $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de normalisation de la densité.

Si on compare cette équation à l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissants, se déplaçant dans un potentiel effectif  $U_{eff}(\vec{r})$ ,

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + U_{eff}(\vec{r}) = \mu \quad (2.24)$$

On trouve que les deux équations (2.23) et (2.24) sont identiques sous la condition

$$U_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Où l'on a posé  $V_H(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  et  $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$

Puisque le système est sans interaction, la fonction d'onde multiélectronique est simplement un produit antisymétrisé des fonctions d'onde monoélectroniques. C'est ainsi que Kohn et



Sham proposent de résoudre le système d'équations auto-cohérentes suivant qui permet de trouver la densité  $\rho(r)$  qui minimise l'énergie du système.

$$\begin{cases} H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + U_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (2.26)$$

$\varepsilon_i^{KS}$  et  $\varphi_i(\vec{r})$  étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres monoélectroniques (dites de Kohn-Sham) à partir desquelles on détermine la densité électronique  $\rho(r)$ ,  $f_i$  est le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$  avec la condition de normalisation  $\sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = N_e$  [9], et  $N_{occ}$  sont les états occupés.

Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il faut écrire la sommation sur  $\rho(r)$  en deux parties, l'occupation de chaque spin-orbitale étant désormais fixée à 1 [10].

En remplaçant dans l'équation (2.22), l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant le système (2.26), on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3 \vec{r} V_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (2.27)$$

On note que les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes. Le problème de  $N_e$  électrons en interaction est remplacé par un problème de  $N_e$  électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifie considérablement les calculs.

Cependant les orbitales  $\varphi_i(\vec{r})$  solutions de l'équation (2.26) n'ont pas de « réalité » physique et peuvent être utilisées seulement pour déterminer la densité d'électrons. Seule la somme des valeurs propres  $\varepsilon_i$ , liées aux fonctions propres reproduisent de façon satisfaisante les spectres d'énergie expérimentaux. Elle est donc considérée comme l'énergie totale de l'état fondamental. Quant à l'énergie déterminée à l'équation (2.27), la prise en compte du spin change uniquement la forme analytique du terme d'échange-corrélation, car il est le seul à traduire les effets dépendant du spin. Pour profiter

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation. Ce terme  $E_{xc}[\rho]$  n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. Dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations.

### 2.2.3. Les approximations utilisées en *DFT*

Il existe trois types d'approximations dans les calculs de la *DFT*. Le premier type d'approximation est conceptuel et concerne l'interprétation de deux grandeurs que sont les énergies et les orbitales obtenues par résolution de l'équation de Kohn-Sham. On s'interroge si ces énergies et fonctions d'ondes décrivent bien la réalité physique? La réponse a été donnée, au paragraphe précédent, qui indiquait que dans les solutions de l'équation (2.26), seule la somme des valeurs propres  $\varepsilon_i$ , a une signification comme étant une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental. Le deuxième type est numérique et concerne les méthodes de résolution de l'équation (2.26). Cette approche nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. Le troisième type concerne la construction de l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ , inconnue qui contient tous les aspects d'un problème à  $N_e$  corps.

#### 2.2.3.1. La fonctionnelle locale : *LDA*

L'approximation de la densité locale (*LDA*, *Local Density Approximation*) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Mais pour comprendre toute la philosophie de la *LDA*, il est important de rappeler que dans l'approximation de Thomas-Fermi l'expression de l'énergie cinétique  $T(\rho)$  d'un gaz inhomogène d'électrons est donnée par :

$$T[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (2.28)$$

où  $\rho(r)$  est la densité électronique. En intégrant l'équation (2.28) dans tout l'espace, on obtient l'énergie totale dans le formalisme de la *LDA*

$$T^{LDA}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (2.29)$$

Dans cette approche, les énergies cinétiques calculées sont nettement moins bonnes comparées à celles tirées des équations de Kohn-Sham. Cependant la *LDA* permet de calculer l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Cette énergie comporte deux composantes :

Pour l'échange, on sait l'écrire pour un système inhomogène dont la densité dépend de  $\vec{r}$

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{4/3} \quad (2.30)$$

Par contre la détermination de l'énergie de corrélation  $E_c[\rho]$  n'est pas une tâche facile même si quelques approximations ont été formulées sur la base de la théorie des perturbations.

C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer  $E_{xc}[\rho]$ . Elle a été proposée par Kohn et Sham [8] pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité

d'électrons (dans le schéma à une particule) varie peu de sa valeur dans le cas homogène. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire ;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.31)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ .

D'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [11], Vosko-Wilk-Nussair [12], Perdew-Zunger [13], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, *Variational Quantum Monte-Carlo*) de Ceperley et Alder [14] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (2.32)$$

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (2.33)$$

où  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin haut ( $\uparrow$ ) et bas ( $\downarrow$ ). La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles *LSDA* ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [15-17]. Les formes analytiques de  $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$  ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

### 2.2.3.2. La fonctionnelle semi locale : *GGA*

La *LSDA* donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable. Mais comme toute modélisation, elle atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité  $\rho(\vec{r})$  varie localement, à travers son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

Les premières tentatives d'approximations consistaient à calculer systématiquement toutes les corrections des gradients de la forme  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ ,  $|\nabla\rho(\vec{r})|^2$ ,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , ... de la *LDA*. Cette approche a été appelée approximation de développement du gradient (*GGA*, *Gradient Expansion Approximation*). Pour les premiers termes du développement des corrections des gradients de l'énergie cinétique dans l'approximation de Thomas-Fermi s'écrit :

$$T^{GGA}[\rho] = T^{LDA}[\rho] + \frac{1}{72} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (2.34)$$

Dans ce développement, on calcule l'énergie d'échange par une expression de la forme :

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - \frac{10}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \quad (2.35)$$

Les corrections d'ordre supérieur sont très difficiles à calculer. Toutefois leurs contributions à l'énergie d'échange sont faibles par rapport aux premiers termes. Le calcul de  $E_x^{GGA}[\rho]$  en série de puissances du gradient de la densité électronique est une tâche qui n'est pas facile. On a recours à l'Approximation du Gradient Généralisé (*GGA, Generalized Gradient Approximation*) dans laquelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépend de manière générale comme une fonction de la densité d'électrons et également de sa variation locale.  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est donné par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (2.36)$$

où  $f_{xc}^{GGA}$  dépend en particulier de la *GGA* utilisée.

En pratique, les fonctionnelles *GGA* traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivante :

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - \sum_{\sigma} \int d^3\vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r})^{4/3} F_x(x_{\sigma}) \quad (2.37)$$

Avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (2.38)$$

Pour le spin  $\sigma$ , le terme représente le gradient de densité réduit. La puissance 4/3 au dénominateur pour  $\rho_{\sigma}$  a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension. En fait,  $\rho_{\sigma}$  peut être considéré comme une mesure de l'inhomogénéité du système.

L'approximation *PW91* introduite par Perdew-Wang [17] corrige à la fois l'échange et la corrélation et a montré ses performances pour les atomes, les molécules et les surfaces [18]. Elle permet d'obtenir de meilleurs résultats que la *LDA*, notamment pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à équilibre et les modules de compression. De nombreuses autres expressions pour les fonctionnelles *GGA* existent dans la littérature [19–22]. Parmi les plus utilisées on citera l'approximation de Perdew, Burke et Ernzerhof qu'on note généralement *PBE* [20].

### 2.2.3.3. Les fonctionnelles hybrides

De manière générale, les *GGA* les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous les types de liaison chimique (covalente, ionique et métallique). Cependant la *LDA* et les *GGA* ne tiennent compte que des effets de corrélation à courte portée. Pour résoudre ce désavantage, il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de

corrélation à longue portée dans le terme d'échange. Une telle opération pourrait être réalisée en utilisant plusieurs déterminants de Slater pour décrire la fonction  $\phi$

Cela demanderait un temps de calcul beaucoup plus important. Becke [23] calcule l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation. Son expression, qu'on désigne souvent par *B3*, est la suivante :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{BLYP} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (2.39)$$

Où  $E_x^{exact}$  est l'énergie d'échange exacte calculée à partir de la méthode Hartree-Fock, les coefficients  $a_i$  ( $i=0, x, c$ ) s'obtiennent de façon empirique par un ajustement sur les données expérimentales. Formellement, ceci pourrait être considéré comme un inconvénient, mais en pratique *B3* représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme [23]. Cette approximation s'est affinée lorsqu'on utilise les corrections des gradients généralisées. Aujourd'hui la fonctionnelle la plus utilisée est *B3LYP*. C'est une combinaison de la *GGA LYP* (*Lee-Yang-Parr*) pour la fonctionnelle de corrélation [21], et de la fonctionnelle hybride *B3* pour la fonctionnelle d'échange [23]. Il semble que *B3LYP* donne des résultats quantitativement précis pour un grand nombre de systèmes. De plus, elle décrit mieux, contrairement aux *GGA*, les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition.

Un certain nombre de voies sont explorées pour la construction des fonctionnelles. Ce sont des fonctionnelles hybrides de Becke [24, 25] qui contiennent 10 paramètres ajustables sur les données expérimentales, et les fonctionnelles développées par Tozer et Handy [26], et par van Voorhis et Scuseria [27], dont chacune contient 21 paramètres ajustables. Tous les calculs auto-cohérents dans l'approximation des fonctionnelles hybrides sont faits en terme d'orbitales à une particule (comme dans la méthode de Hartree-Fock et de Kohn-Sham [28]) mais pas en ce qui concerne la densité elle-même. Mais, les problèmes liés à la détermination de l'énergie de l'échange-corrélation ne sont pas pour autant résolus et restent par conséquent un écueil très pointu en *DFT*. Les tests récents de la *Méta-GGA* [30–35] ont donné des résultats favorables, même comparés aux meilleures *GGA*, mais le potentiel de ce type d'approximation n'est pas systématiquement exploré.

### **2.3. Les pseudo-potentiels**

Les calculs numériques sur l'état fondamental électronique d'un système (dans la formulation de Kohn-Sham) rencontrent des problèmes techniques supplémentaires. En effet, ils deviennent de plus en plus onéreux au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons, c'est le cas des métaux de transition qui se caractérisent par une localisation des orbitales d. On sait que ce sont les électrons de valence, dans la majorité des

cas, qui contribuent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur sont presque inertes aux changements environnementaux et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'ion isolé : c'est *l'approximation du cœur gelé* [36].

Un pseudo-potentiel permet de remplacer le potentiel coulombien divergeant dans la région du cœur de l'atome ( $r=0$ ) par un potentiel ionique effectif. Ce dernier agira ensuite sur les électrons de valences du système étudié, les premières valeurs propres coïncident avec les états de valences qui seraient obtenus avec un calcul "tout électrons".

### 2.3.1. Construction des pseudo-potentiels :

Les méthodes de construction des pseudo-potentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions :

- (i) les méthodes de conservation de la norme.
- (ii) les méthodes de non-conservation de la norme.

Dans toutes ces méthodes, le pseudo-potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

1. Il doit être additif, i.e. il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
2. Il doit être transférable, i.e. pour des environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même potentiel.
3. Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

### 2.3.2. Méthode de la conservation de la norme :

Dans la méthode de conservation de la norme, on résout l'équation radiale de Kohn-Sham pour un seul atome. Cela donne la partie radiale  $R_{n,l}(r)$  de l'orbitale atomique avec des nombres quantiques principal  $n$  et angulaire  $l$ . Une pseudo-fonction d'onde  $R_l^{pp}(r)$ , plus douce (présentant moins de nœuds) est construite à partir de la fonction d'onde (représentant les électrons de valence)  $R_{n,l}(r)$ .  $R_l^{pp}(r)$  doivent satisfaire les conditions suivantes :

- les fonctions  $R_{n,l}(r)$  et  $R_l^{pp}(r)$  coïncident à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  :

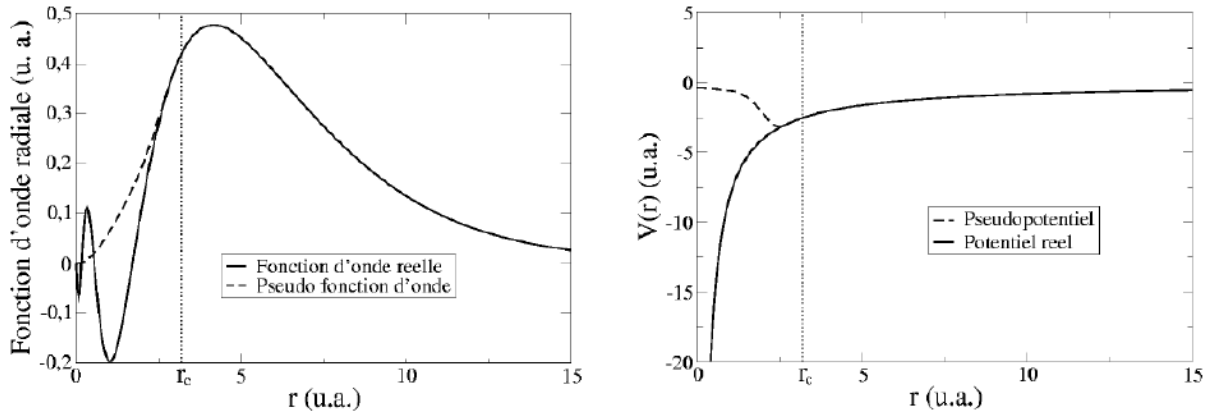
$$R_l^{pp}(r) = R_{n,l}(r) \quad r > r_c \quad (2.40)$$

- les valeurs propres de  $R_l^{pp}(r)$  et de  $R_{n,l}(r)$  sont égales :

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l \quad (2.41)$$

- à l'intérieur de cette sphère de rayon  $r_c$ , la forme de la fonction est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'ondes [36].

La figure 2.1 illustre le tracé d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts [36].



**Figure 2.1 :** Tracé d'un pseudo-potentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts.

-les fonctions d'ondes des électrons de cœur et de valence ne doivent pas se chevaucher. De plus, on suppose que les orbitales associées aux électrons de cœur de différents atomes ne se recouvrent pas. Il est possible de séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie.

-le pseudo-potentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau. On résout ce problème par le concept de conservation de la norme : la densité de charge à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  est la même pour la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle. Ces pseudo-potentiels à **norme conservée** (*norm-conserving potentials*) développés par Trouiller et Martins [37], Hamann [38] présentent un coût prohibitif en temps de calcul pour les éléments de la deuxième ligne du tableau périodique.

### 2.3.3. Méthode de la non-conservation de la norme : ultra-soft potentials (US-PP) :

L'approche de la non-conservation de la norme a été développée par Vanderbilt en 1990 [39]. Dans le schéma proposé par Vanderbilt, les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. Ceci a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudo-potentiels à norme conservée. Malheureusement, ces fonctions d'ondes ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante. Autrement dit, la limite à partir de laquelle les électrons sont considérés comme électrons de valence correspond en réalité à un compromis entre la douceur et la précision de ce type de pseudo-potentiel.

Les pseudo-potentiels Ultra-soft présentent un inconvénient résultant de la non-conservation de la norme qui entraîne une baisse de transférabilité des pseudo-potentiels. Malgré cet inconvénient, l'approche de Vanderbilt est très utilisée dans les calculs ab initio. L'avantage de cette méthode réside dans la convergence qui est extrêmement rapide d'où la réduction du temps et du coût de calculs.

## **2.4. Description succincte du code VASP :**

### **2.4.1. Principe de fonctionnement du code VASP :**

Pour connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale, tout en sachant que cette énergie ne présente qu'un seul minimum. Le fonctionnement du code VASP (Vienna Ab initio simulation Package) [40-43] consiste à partir d'un jeu de fonctions initiales (par conséquent de charges initiales), à construire l'hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, afin d'obtenir les états propres et les énergies propres. Ces états propres serviront à construire une nouvelle densité ou un nouvel hamiltonien et ainsi de suite jusqu'à l'auto-cohérence.

### **2.4.2. Données essentielles du code VASP :**

- Données du calcul des fonctions d'onde :
  - base d'ondes planes pour la description des états monoélectroniques de Kohn-Sham.
  - interactions ions-électrons de valence simulées par un pseudo-potential ultrasoft US-PP de Vanderbilt [39].
- Calcul périodique :
  - technique de la supercellule.
  - modèle de « slab ».
- Optimisation de la géométrie
  - calcul des forces par le théorème de Hellmann-Feynman [44].
- Données des fonctionnelles
  - fonctionnelle d'échange-corrélation (LDA)
  - fonctionnelle d'échange-corrélation (GGA)
- Points-k et bandes
  - génération des points-k par la méthode de Monkhorst et Pack [45].
  - intégration des états occupés par la méthode de Fermi-Dirac



**Références:**

- [1] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, **24**, 328 (1928).
- [3] V.A. Fock, *Z. Phys.*, **15**, 126 (1930).
- [4] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 678 (1938).
- [5] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 867 (1964).
- [7] M. Lévy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [9] J.C. Slater, J.B. Mann, J.M. Wilson, J.H. Wood, *Phys. Rev.*, **184**, 672 (1969).
- [10] D.J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method*. Kluwer Academic Publishers, Boston (USA), (1994)
- [11] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 678 (1938).
- [12] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [13] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [14] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [15] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972)
- [16] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1993).
- [18] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [21] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [22] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [23] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)
- [24] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997)[25] A.D. Becke, *J. Comp. Chem.* **20**, 63 (1999)
- [26] D.J. Tozer and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **108**, 2545 (1998)
- [27] T. van Voorhis and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998)
- [28] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [29] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [30] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401

(2003).

[31] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **119**, 12129

(2003).

[32] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).

[33] Y.H. Ki, I.H. Lee, S. Nagaraja, J.P. Leburton, R.Q. Hood and R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **61**, 5202 (2000).

[34] S. Kurth, J.P. Perdew and P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 889 (1999).

[35] C. Adamo, M. Ernzerhof and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **112**, 2643 (2000).

[36] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).

[37] N. Trouillier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).

[38] D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **40**, 2980 (1989).

[39] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).

[40] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* **184**, 680 (1996).

[41] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993) -.

[42] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994) .

[43] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996) -.

[44] R.P. Feynmann, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).

[45] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **18**, 5897 (1978).

## ***Chapitre 3 : Résultats et interprétations***

La présente étude vise en premier lieu à déterminer et discuter des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques de l'intermétallique  $TiCr_2$  et ses alliages  $(Ti, Mg)(Mg, Cr)_2$  en phase cubique et hexagonal. La stabilité de leurs hydrures et les densités d'états correspondantes sont comparées entre elles après avoir incorporé le magnésium dans les composés initiaux. Les concentrations du magnésium sont examinées et étudiées. L'idée de rajouter du magnésium est justifiée par le fait de vouloir inclure un élément qui soit à la fois léger et qui présente une bonne réaction avec l'hydrogène (bonne capacité massique d'absorption) de manière à obtenir un matériau possédant des propriétés mécaniques optimales, une bonne capacité massique de stockage de l'hydrogène et les conditions modérées des alliages métalliques.

### **3.1. La stabilité et structure cristalline du $TiCr_2$ et $(Ti, Mg)(Mg, Cr)_2$ :**

Le  $TiCr_2$  appartient à la classe intermétallique dite phase de Laves qui englobe trois structures cristallines possibles : C15, C14 et C36. Afin d'identifier la structure la plus stable de ce composé, nous devons optimiser la géométrie du cristal et calculer l'enthalpie de formation correspondante à chaque phase.

#### **3.1.1. Optimisation structurale et enthalpies de formation de $TiCr_2$ :**

Les résultats présentés ici sont issus des calculs auto-cohérents menés à l'aide du code VASP à base de pseudo-potentiels (PP) en utilisant les PP ultra-doux (voir chapitre 2). Les effets d'échange-corrélation ont été traités dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

La première étape consiste à optimiser le maillage en points k et l'énergie de coupure afin de déterminer les paramètres de maille, les modules de compression ainsi que les énergies de référence qui serviront par la suite.

L'énergie totale par atome a été convergée pour 1-2 meV à l'aide d'une énergie de coupure de 400 eV. Le même degré de convergence du maillage en points k a été atteint en utilisant une grille de Monkhorst-Pack de 11x11x11, 8x8x8, 8x8x3 pour les phases C15, C14 et C36 respectivement.

Par ailleurs les enthalpies de formation correspondantes sont calculées suivant la formule suivante :

$$\Delta H(TiCr_2) = E_{tot}(TiCr_2) - [E_{tot}(Ti) + 2E_{tot}(Cr)] \quad (3.1)$$

Où  $E_{tot}(TiCr_2)$  est l'énergie totale de la maille unitaire de  $TiCr_2$  et  $E_{tot}(Ti)$  et  $E_{tot}(Cr)$  représentent les énergies par atome des constituants purs (dans leurs états non magnétique), avec des structures, cubique centrée pour le Cr, et hexagonale compacte pour le Ti.

Les valeurs calculées des paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ), des volumes d'équilibres correspondants ( $V_0$ ), des modules de compression  $B$ , et des enthalpies de formation  $\Delta H$  sont présentées dans le **tableau 3.1**.

Les calculs faits avec les PP-GGA sont un bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques.

Structure	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B$ (GPa)	$\Delta H$ (eV/atom)
C15	6.857	-	40.31	199.270	-0.121
	6.910 <sup>a</sup>	-	41.2 <sup>a</sup>		
	6.809 <sup>b</sup> -6.857 <sup>c</sup>	-	39.5 <sup>b</sup> , 40.3 <sup>c</sup>	201 <sup>b</sup> , 208 <sup>c</sup>	-0.372 <sup>c</sup> , -0.105 <sup>f</sup>
C36	4.866	15.741	40.35	196.42	-0.114
	4.932 <sup>a</sup>	16.001 <sup>a</sup>	42.1 <sup>a</sup>		
	4.869 <sup>c</sup>	15.748 <sup>c</sup>	40.4 <sup>c</sup>	199 <sup>c</sup>	-0.342 <sup>c</sup> , -0.098 <sup>f</sup>
C14	4.904	7.954	41.41	170.790	0.282
	4.900 <sup>e</sup>	7.927 <sup>e</sup>	41.2 <sup>e</sup>		
	4.882 <sup>d</sup> , 4.885 <sup>c</sup>	7.831 <sup>d</sup> , 7.83 <sup>c</sup>	40.4 <sup>d</sup> , 40.5 <sup>c</sup>	190.5 <sup>d</sup> , 199 <sup>c</sup>	-0.317 <sup>c</sup> , -0.087 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Exp. [1]

<sup>b</sup> LMTO[2]

<sup>c</sup> PP [3]

<sup>d</sup> PP [4]

<sup>e</sup> Exp. [5]

<sup>f</sup> PP [6]

**Tableau 3.1:** Les paramètres de mailles ( $a, c$ ), les volumes d'équilibres ( $V_0$ ) par formule unitaire, le module de compression ( $B$ ) et les enthalpies de formation ( $\Delta H$ ) de C15, C36, et C14-TiCr<sub>2</sub>.

D'après le tableau 3.1, on constate pour les volumes d'équilibres  $V_0$  calculés, que ceux des phases C15 et C36, sont plus petits que ceux expérimentaux de 2 à 4%, alors que celui de la phase C14 il est sensiblement plus grand d'environ 0.5%. Par ailleurs, les valeurs des paramètres de mailles  $a$  des structures hexagonales C14 et C36 sont similaires, et sont plus petits d'environ  $\approx 1/\sqrt{2}$  que celui de la structure cubique. Le rapport  $c/a$  de la phase C36 est proche de la valeur idéale  $\approx 2\sqrt{8/3}$  et vaut deux fois celui de la phase C14 dont la valeur idéale est égale à  $\sqrt{8/3}$ . En ce qui concerne les modules de compression, Ils sont en bon accord avec les valeurs théoriques [2-4].

Les valeurs des enthalpies de formation  $\Delta H$  des phases C15 et C36 calculées sont négatives ; elles sont cohérentes avec les travaux [3,6]. Ce n'est pas le cas pour la phase C14 où l'enthalpie de formation trouvée est positive. Ceci peut être argumenté par le diagramme de phase du système Cr-Ti illustré dans la **figure 3.1** [7]. Ce diagramme montre le passage de la phase cubique C15 à basse températures à la phase C36 qui se trouve à des températures intermédiaires, puis le composé migre vers la structure C14 mais cette fois ci à très haute

températures. Ainsi le  $\text{TiCr}_2$  s'avère stable dans les phases C15 et C36, par contre pour la phase C14 la stabilité est facilitée par l'effet de l'entropie, donc sous l'effet de la température, chose qui n'est pas prise en charge par le code de calcul utilisé. Dans la suite de ce travail, nous considérerons le composé  $\text{TiCr}_2$  dans les phases les plus stables à savoir la structure cubique C15 et la structure double hexagonale C36.

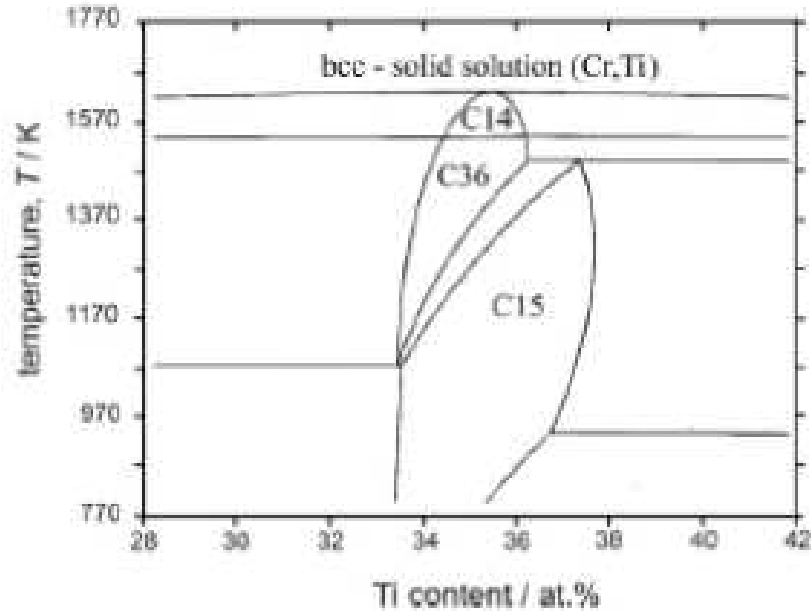


Figure 3.1: Le diagramme de phase partiel du système Ti-Cr.

### 3.1.2. Insertion du magnésium dans le $\text{TiCr}_2$ :

Comme nous l'avons cité au premier chapitre, le poids constitue un véritable obstacle pour l'utilisation des intermétalliques ; surtout s'ils sont utilisés dans des applications comme le stockage de l'hydrogène. Afin d'essayer de résoudre ce problème, nous proposons d'incorporer le magnésium dans le composé binaire  $\text{TiCr}_2$ . D'une part, la masse volumique de cet élément est très petite, ce qui permet d'alléger le matériau, et puis le magnésium agit comme une éponge à hydrogène vu son taux d'absorption très élevé. Ainsi, la capacité de stockage de l'alliage ternaire va augmenter considérablement.

#### 3.1.2.1. Enthalpie de formation de $(\text{Ti,Mg})(\text{Mg,Cr})_2$ :

La possibilité d'allier le magnésium au  $\text{TiCr}_2$  est examinée à travers le calcul de l'enthalpie de formation du composé considéré. Deux systèmes sont alors possibles et envisagés, le premier  $(\text{Ti,Mg})\text{Cr}_2$  lorsque Mg remplace Ti et le second  $\text{Ti}(\text{Mg,Cr})_2$  lorsque Mg remplace Cr. Plusieurs concentrations  $x_{\text{Mg}}$  de Mg sont considérées pour chaque système.

Dans la matrice  $TiCr_2$ , le nombre d'atomes de Chrome est égal à deux fois le nombre d'atomes de Titane. Une concentration  $x_{Mg}=100\%$  correspond à la totalité des atomes de Ti et à la moitié des atomes de Cr. Afin d'éviter la confusion et pour mieux identifier les concentrations, ces dernières sont calculées en fraction molaire  $x_{Mg}^{Molar}$ . Cette fraction varie de 8.33% à 66.66% pour  $Ti(Mg,Cr)_2$ , et de 4.16% à 33.33% pour  $(Ti,Mg)Cr_2$ .

Les enthalpies de formation lorsque les atomes de Mg se substituent aux atomes de chrome ou de titane respectivement sont données par les équations suivantes :

$$\Delta H(Ti(Mg, Cr)_2) = E_{tot}(Ti(Mg, Cr)_2) - [xE_{tot}(Mg) + (2 - x)E_{tot}(Cr) + E_{tot}(Ti)] \quad (3.2)$$

$$\Delta H((Ti, Mg)Cr_2) = E_{tot}((Ti, Mg)Cr_2) - [2E_{tot}(Cr) + x E_{tot}(Mg) + (1 - x)E_{tot}(Ti)] \quad (3.3)$$

Où  $E_{tot}$  représente l'énergie totale de la cellule unitaire et  $x$  est la concentration des atomes de Mg qui substituent les atomes de Ti ou de Cr.

Les résultats obtenus, pour les structures cubique et hexagonale respectivement, sont représentés dans les **tableaux 3.2** et **3.3**.

structure C15	$x_{Mg}$ (%)	$x_{Mg}^{Molar}$ (%)	$a$ (Å)	$\Delta H$ (eV/atom)
<b>Ti(Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2-x</sub>)</b>	12,5	8.33	6.851	-0.044
	25	16.66	6.867	+0.155
	50	33.33	6.892	+0.446
	75	50	6.947	+0.712
	100	66.66	6.982	+0.983
<b>(Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)Cr<sub>2</sub></b>	12,5	4.16	6.840	-0.117
	25	8.33	6.855	+0.076
	50	16.66	6.880	+0.260
	75	25	6.921	+0.495
	100	33.33	6.959	+0.796

**Tableau 3.2:** Les valeurs calculées du paramètre de maille ( $a$ ), de la fraction molaire de Mg ( $x_{Mg}^{Molar}$ ) et des enthalpies de formation ( $\Delta H$ ) de C15-(Ti,Mg)(Mg,Cr)<sub>2</sub> pour différentes concentrations ( $x_{Mg}$ ) de Mg.

structure	$x_{Mg}$	$x_{Mg}^{Molar}$	$a$	$c$	$\Delta H$
C36	(%)	(%)	(Å)	(Å)	(eV/atom)
Ti(Mg <sub>x</sub> Cr <sub>2-x</sub> )	12,5	8.33	4.851	15.648	-0.009
	25	16.66	4.864	15.705	+0.260
	50	33.33	4.894	15.891	+0.523
	100	66.66	4.979	16.210	+0.921
(Ti <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> )Cr <sub>2</sub>	12,5	4.16	4.846	15.640	-0.109
	25	8.33	4.858	15.692	+0.09
	50	16.66	4.878	15.818	+0.25
	100	33.33	4.933	16.177	+0.74

**Tableau 3.3:** Les paramètres de maille calculés ( $a$  et  $c$ ), la fraction molaire de Mg ( $x_{Mg}^{Molar}$ ) et les enthalpies de formation ( $\Delta H$ ) de C36-(Ti,Mg)(Mg,Cr) pour différentes concentrations ( $x_{Mg}$ ) de Mg.

Nous constatons que pour le système Ti(Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2-x</sub>), l'enthalpie de formation  $\Delta H$  est négative pour les deux phases cubique et hexagonale quand  $x_{Mg}^{Molar}=8.33\%$ . En ce qui concerne le système (Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)Cr<sub>2</sub>,  $\Delta H$  est négative quand  $x_{Mg}^{Molar}=4.16\%$ . La valeur la plus basse de l'enthalpie de formation est obtenue lorsque Mg substitue Ti. Ceci signifie que pour les deux structures C15 et C36, Mg préfère substituer Ti. Ainsi nous allons attribuer la notation Ti<sub>0.875</sub>Mg<sub>0.125</sub>Cr<sub>2</sub> au système (Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)Cr<sub>2</sub>.

### 3.1.2.2. Les sites préférentiels de Mg dans (Ti,Mg)(Mg,Cr)<sub>2</sub> :

Nous avons mentionné dans le premier chapitre que dans la phase C36, Ti occupe deux positions (le site 4e et le site 4f) donc Mg a deux possibilités de remplacer Ti.

Le calcul de l'énergie totale  $E_{tot}$  de chaque configuration permettra d'identifier le site préféré de Mg. La position la plus favorable de Mg dans la phase C36 est le site 4f de Ti puisque l'énergie totale correspondante est la plus basse ( $E_{tot} = -208.057$  eV pour le site 4f et  $E_{tot} = -207.512$  eV pour le site 4e).

Concernant les propriétés structurales, une concentration  $x_{Mg}^{Molar}=4.16\%$  de Mg n'affecte pas les paramètres de maille; il n'y a pas de grands changements de  $a$  et  $c$  puisque Ti et Mg ont presque la même taille atomique [8].

## 3.2. Les propriétés mécaniques de TiCr<sub>2</sub> et Ti<sub>0.875</sub>Mg<sub>0.125</sub>Cr<sub>2</sub> :

La connaissance des propriétés mécaniques de base d'un composé intermétallique permet d'estimer et d'évaluer sa stabilité mécanique et de bien cerner son utilité. Aussi les propriétés mécaniques d'un solide sont essentiellement reliées à de nombreuses propriétés,



comme par exemple la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation thermique, le point de fusion, la température de Debye... Toutefois, il est difficile voire impossible de réaliser des mesures expérimentales des propriétés physiques des intermétalliques tels que les constantes élastiques, le coefficient de dilatation thermique à cause de leur fragilité à basse température. D'autre part, il est bien connu que les études du premier principe basées sur la DFT sont utilisées pour obtenir des résultats fiables concernant les propriétés élastiques des composés inorganiques [9-17]. Dans cette approche, on modifie la structure de l'état fondamental selon le modèle de déformation recommandé tout en prenant en considération la symétrie géométrique de la structure et en variant les amplitudes. Le tenseur de contraintes est calculé après avoir optimisé les paramètres internes de la structure. Les coefficients élastiques  $C_{ij}$  sont alors des coefficients reliant les contraintes appliquées  $\delta_{ij}$  aux déformations  $x_{ij}$ , en suivant la relation :

$$x_{ij} = \sum_i \sum_j C_{ij} \delta_i \delta_j \quad (3.4)$$

### 3.2.1. La méthode de Mehl :

Dans cette approche les constantes élastiques d'un cristal sont déterminées à l'aide du calcul de l'énergie totale. On déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée  $R = (a, b, c)$  en une autre déformée  $R' = (a', b', c')$  et cela en utilisant une matrice de contraintes  $\delta$ , tel que :

$$R' = R (1 + \delta) \quad (3.5)$$

et

$$\delta_{ij} = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \delta_6/2 & \delta_5/2 \\ \delta_6/2 & 1 + \delta_2 & \delta_4/2 \\ \delta_5/2 & \delta_4/2 & 1 + \delta_3 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Le **tableau 3.4** présente les détails de la méthode de Mehl concernant les contraintes de déformation appliquées pour le calcul des constantes élastiques.

Techniquement, pour obtenir les constants élastiques d'un cristal, nous appliquons des petites déformations sur la cellule. Quatre valeurs positives d'amplitude  $x$  et quatre autres négatives sont suffisantes pour chaque contrainte tel que  $x = \pm 0.02n$  et  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ . Une fois obtenue la différence d'énergie entre le système déformé  $R'$  et le système non déformé (initiale)  $R$ , nous calculons l'énergie de déformation élastique  $U$ . Les constantes élastiques sont obtenues en ajustant la courbe qui représente l'énergie du système déformé en fonction de la déformation. L'énergie de déformation  $U$  est donnée par:

$$U = \frac{E_{tot} - E_0}{V_0} = 1/2 \sum_i \sum_j C_{ij} \delta_i \delta_j \quad (3.7)$$

$E_{tot}$  et  $E_0$  sont les énergies totales des cellules déformée et non déformée respectivement et  $V_0$  est le volume d'équilibre.

Type de structure	Contrainte	Paramètres	$\Delta E/V_0$
Structure cubique	1	$\delta_{11} = -\delta_{22} = x; \delta_{33} = \frac{x^2}{1-x^2}$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
	2	$\delta_{12} = \delta_{21} = x; \delta_{33} = \frac{x^2}{4-x^2}$	$1/2 C_{44}x^2$
Structure hexagonale	1	$\delta_{11} = \delta_{22} = x$	$(C_{11} + C_{12})x^2$
	2	$\delta_{11} = -\delta_{22} = x$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
	3	$\delta_{33} = x$	$1/2 C_{33}x^2$
	4	$\delta_{23} = \delta_{32} = x$	$2C_{44}x^2$
	5	$\delta_{11} = \delta_{22} = \delta_{33} = x$	$1/2 (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})x^2$

**Tableau 3.4 :** Les contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques dans la méthode de Mehl. Les  $\delta_{ij}$  non mentionnées sont nulles.

Cette procédure a été adoptée pour déterminer les constantes élastiques de  $TiCr_2$  et de  $(Ti,Mg)Cr_2$  dans les phases cubique C15 et hexagonale C36. Pour la structure cubique on a trois constantes indépendantes ( $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ ), et pour la phase hexagonale cinq ( $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ ).  $C_{66}$  est une constante dépendante ( $C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ ).

Le **tableau 3.5** rassemble les constantes élastiques et le module de compressions calculés pour le  $TiCr_2$  et le  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  dans les deux phases cubiques et hexagonales.

	Structure	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{66}$ (GPa)
$TiCr_2$	C15	335.90 322 <sup>a</sup> 292 <sup>b</sup>	129.41 140 <sup>a</sup> 158 <sup>b</sup>	-	-	100.09 99 <sup>a</sup> 80 <sup>b</sup>	-
	C36	319.12	125.86	142.32	285	84.88	96.63
$Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$	C15	320.48	110.16	-	-	105.01	-
	C36	233.26	84.54	169.4	275.32	73.6	74.36

<sup>a</sup> LMTO [2]

<sup>b</sup> PP [3]

**Tableau 3.5:** Les constantes élastiques et le module de compressions calculés de  $TiCr_2$  et  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  dans les phases C15 et C36.

Pour qu'un cristal cubique soit stable mécaniquement, il faut qu'il obéisse aux conditions suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad ; \quad C_{44} > 0; \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad (3.8)$$

Pour un cristal hexagonal les conditions de stabilité mécanique sont les suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0; \quad C_{33} > 0; \quad C_{44} > 0; \quad C_{66} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0; \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \\ C_{11} + C_{12} + C_{33} > 0 \end{array} \right. \quad (3.9)$$

A partir du **tableau 3.5**, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [18], indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables, en plus les constantes élastiques de  $\text{TiCr}_2$  sont en bon accord avec les données trouvées dans la littérature [2,3].

### 3.2.2. Les modules de compression, de cisaillement et le facteur d'anisotropie :

Pour décrire le comportement élastique d'un matériau, on détermine souvent le module de compression ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et le facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ ) [2]. Ces paramètres sont obtenus en utilisant les constantes  $C_{ij}$  dans le cadre de l'approximation de Voigt [19] et de l'approximation de Reuss [20].

- **La structure cubique :**

Le module de compression ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et le facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ ) dans les structures cubiques ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3.10)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.11)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (3.12)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.13)$$

$$A = 2C_{44}/C_{11} - C_{12} \quad (3.14)$$

- **La structure hexagonale :**

Toujours en se servant des deux approximations de Voigt [19] et de l de Reuss [20], le module de compression ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et le facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ ) pour les structures hexagonales ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B_V = \frac{2}{9} \left[ C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right] \quad (3.15)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3.16)$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (3.17)$$

$$G_V = \frac{1}{30}[7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44}] \quad (3.18)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left\{ \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \right\} \quad (3.19)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.20)$$

$$A = 4C_{44}/C_{11} + C_{33} - 2C_{13} \quad (3.21)$$

Quant au module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et micro-dureté ( $H$ ) sont obtenus directement à partir des formules [21]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (3.22)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (3.23)$$

$$H = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)} \quad (3.24)$$

*Remarque :*  $A$  est calculé dans les plans  $\{10\text{-}10\}$  entre les directions  $\langle 0111 \rangle$  et  $\langle 0110 \rangle$ , ce qui est identique au facteur d'anisotropie dans le plan  $\{01\text{-}10\}$  entre les directions  $\langle 1011 \rangle$  et  $\langle 0001 \rangle$  [22]. Pour aller plus loin et afin d'évaluer l'anisotropie des composés hexagonaux, le paramètre  $kc/ka$  est utilisé, ce dernier renseigne sur la compressibilité linéaire [23].

$$kc/ka = (C_{11} + C_{12} - 2C_{13}) / (C_{33} - C_{13}) \quad (3.25)$$

Le **tableau 3.6** regroupe les valeurs calculées, du module de compression ( $B$ ), du module de Young ( $E$ ), du module de cisaillement ( $G$ ), de la micro-dureté ( $H$ ), du coefficient de Poisson ( $\nu$ ), et du facteur d'anisotropie ( $A$ ) de  $\text{TiCr}_2$  et de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  dans les phases C15 et C36.

	Structure	$B$ (GPa)	$G$ (GPa)	$\nu$	$E$ (GPa)	$H$ (GPa)	$A$
$\text{TiCr}_2$	C15	198.24	101.34	0.281	259.76	14.80	0.969
		201 <sup>a</sup>	96 <sup>a</sup>	0.30 <sup>a</sup>	248 <sup>a</sup>	12.71 <sup>a</sup>	1.08 <sup>a</sup>
		203 <sup>b</sup>	75 <sup>b</sup>	0.336 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>		1.19 <sup>b</sup>
	C36	193.72	86.68	0.267	226.30	13.87	$A_I=1.062$ $kc/ka=1.12$
$\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$	C15	180.27	105.07	0.255	263.94	17.17	0.998
	C36	163.37	112.26	0.220	274.03	20.96	$A_I=1.734$ $kc/ka=-0.198$

<sup>a</sup> LMTO [2]

<sup>b</sup> PP [3]

**Tableau 3.6:** Le module de compression ( $B$ ), le module de Young ( $E$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), la micro-dureté ( $H$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), et le facteur d'anisotropie ( $A$ ) de  $\text{TiCr}_2$  et de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ .

Les résultats obtenus sont en bon accord et les valeurs des modules de compression obtenues à partir des constantes élastiques sont très proches de celles obtenues à partir de l'ajustement de l'équation d'état EOS (**tableau. 3.1**). Aussi les modules de compression et de cisaillement de tous les composés étudiés sont grands; ceci indique que les phases de Laves présentent une bonne dureté. Cette information est confortée par l'empilement compact des atomes dans ces structures.

En termes de rigidité, on constate que les valeurs de ( $E$ ) et ( $H$ ) du composé  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  sont sensiblement élevés par rapport à celles de  $TiCr_2$ , donc  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  est plus rigide que  $TiCr_2$ . Ceci montre aussi que dans le composé ternaire les liaisons chimiques sont moins faibles que dans le composé binaire [24].

Le coefficient de Poisson  $\nu$  qui renseigne sur la fragilité d'un matériau donné, est généralement égal à 1/3 pour les matériaux ductiles et inférieur à cette valeur pour les matériaux fragiles (brittle materials). Les résultats montrent que la valeur du coefficient de Poisson diminue lorsque le magnésium est introduit, ceci montre que C15- $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  et C36-  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  sont plus fragiles que C15- $TiCr_2$  et C36- $TiCr_2$ .

En ce qui concerne le facteur d'anisotropie de Zener  $A$ , ce dernier est aux environs de 1 quand  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  cristallise dans la structure cubique C15, ce qui signifie que l'élasticité est isotrope. Ceci reste valable pour  $TiCr_2$  dans les deux structures C15 et C36 ( $A=0.969$ ) et ( $A=1.062$ ). Le facteur d'anisotropie est de l'ordre de 1.734 pour  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  dans la structure hexagonale C36, l'élasticité dans ce cas est anisotrope.

La compressibilité des composés est analysée à travers le rapport  $kc/ka$ . Ce dernier est supérieur à l'unité pour C36- $TiCr_2$ , indiquant que la compressibilité le long de l'axe Z est plus grande que le long de l'axe X, ainsi ce composé possède une faible anisotropie. Pour C36- $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  qui est très anisotrope  $kc/ka < 1$  signifiant que la compression se fait beaucoup plus le long de l'axe des X.

Afin d'examiner la ductilité et la fragilité d'un matériau, Pugh [25,26] pose une relation empirique où le rapport  $B/G$  entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi si ( $B/G > 1.75$ ) le matériau est ductile sinon si ( $B/G < 1.75$ ) le matériau est dur est fragile.

Par ailleurs, la pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) renseigne sur la nature des interactions atomiques et des liaisons chimiques d'un matériau donné.  $C_{12}-C_{44}$  est positive pour les composés ductiles et négative pour les composés fragiles en particulier pour les intermétalliques basés sur les métaux de transition. D. Nguyen-Manh et al. [27], fournissent une autre interprétation de la pression de Cauchy ; si la tension provient principalement des

liaisons chimiques alors la pression de Cauchy est positive. Dans le cas contraire ça signifie qu'en plus du potentiel des liaisons il y a un autre potentiel qui dépend de l'environnement qui est répulsif, qui l'emporte.

Enfin, le rapport  $B/C_{44}$  renseigne sur la plasticité [28]. Une grande valeur de  $B/C_{44}$  indique que le matériau possède d'excellentes propriétés de lubrification.

Le **tableau 3.7** regroupe les valeurs de  $B/G$ ,  $C_{12}-C_{44}$  et  $B/C_{44}$ .

	Structure	$B/G$	$C_{12}-C_{44}$	$B/C_{44}$
<b>TiCr<sub>2</sub></b>	C15	1.96	29.32	1.98
		2.09 <sup>a</sup>		2.03 <sup>a</sup>
		2.7 <sup>b</sup>		2.53 <sup>b</sup>
	C36	2.23	40.98	2.28
<b>Ti<sub>0.875</sub>Mg<sub>0.125</sub>Cr<sub>2</sub></b>	C15	1.71	5.15	1.71
	C36	1.45	-28.87	2.21

<sup>a</sup> LMTO [2]

<sup>b</sup> PP [3]

**Tableau 3.7** : Les valeurs de  $B/G$ ,  $C_{12}-C_{44}$ ,  $B/C_{44}$  de  $\text{TiCr}_2$  et de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  dans la structure C15 et dans la structure C36.

On constate que le rapport  $B/G$  est supérieur à 1.75 pour  $\text{TiCr}_2$  dans les deux structures cubique (1.96) et hexagonale (2.23), ce qui suggère que  $\text{TiCr}_2$  est ductile. Pour  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ , le rapport  $B/G$  est de 1.71 pour la structure cubique et de 1.45 pour l'hexagonale ; ces deux valeurs sont inférieures à la valeur critique. Ceci montre que  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  est dur et plus fragile que  $\text{TiCr}_2$  et confirme l'explication basée sur le coefficient de Poisson.

Aussi les valeurs de  $C_{12}-C_{44}$  calculées pour  $\text{TiCr}_2$  (cubique et hexagonal) et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  (cubique) sont positives ce qui indique que la contribution des liaisons est très forte, les liaisons sont à caractère covalent. Pour  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  (hexagonal) la pression de Cauchy est négative, alors c'est la contribution de l'environnement (potentiel électrostatique) qui gouverne, ainsi les liaisons ont un caractère métallique.

Enfin, le rapport  $B/C_{44}$  qui renseigne sur la plasticité est très petit pour les composés étudiés. Son maximum correspond à la phase hexagonale de  $\text{TiCr}_2$ . Ces composés ne sont donc pas de bons lubrificateurs.

### 3.3. Les propriétés thermiques de $\text{TiCr}_2$ et $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ :

#### 3.3.1. Le modèle quasi harmonique de Debye :

L'étude des propriétés thermiques des matériaux peut être obtenue en considérant les vibrations du réseau comme étant quantifiées (Phonons). Le modèle quasi harmonique de

debye sert à calculer les propriétés thermiques. L'approximation isotropique permet la détermination de la température de debye comme suit :

$$\theta_D = \hbar(6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{k_B^2 M}} \quad (3.26)$$

Où  $V$ ,  $M$ ,  $n$ ,  $B_S$ ,  $f(\sigma)$  et  $k_B$  représentent respectivement le volume, la masse molaire, le nombre d'atomes par formule unité, le module de compression adiabatique, une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson du solide isotrope et la constante de Boltzmann. La seconde étape est de considérer le module de compression adiabatique  $B_S$  égal au module de compression isothermique  $B_T$  ce qui donne l'équation suivante :

$$B_S \approx B_T = V \left( \frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (3.27)$$

$E$  représente l'énergie totale du cristal calculée pour un volume  $V$  donné, à la température  $T=0K$ . Le modèle quasi harmonique de debye permet :

1) le calcul de la température de debye  $\theta_D(V)$  à partir de l'équation (3.26) et (3.27).

2) l'obtention de la fonction de non équilibre de Gibbs  $G^*(V, T, p)$  :

$$G^*(V, T, p) = E(V) + pV + A_{vib}(T, \theta(V)) \quad (3.28)$$

$A_{vib}$  représente l'énergie vibrationnelle libre d'Helmholtz donnée par le modèle de debye comme suit :

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (3.29)$$

Où  $D(\theta/T)$  représente l'intégrale de debye définie comme suit :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3.30)$$

3) la minimisation de la fonction de Gibbs  $G^*$  pour l'obtention de l'équation d'état thermique  $V(p, T)$  et le potentiel chimique de la phase en question. Les relations standards de la thermodynamique dépendantes de la température et de la pression, ont été utilisées pour aboutir aux autres propriétés macroscopiques [29,30].

### **3.3.2. Les températures de Debye de $TiCr_2$ et de $TiMg_{0.125}Cr_2$ :**

Après avoir calculé les propriétés élastiques, on peut aisément déterminer la température de Debye ( $\theta_D$ ), qui est un paramètre fondamentalement et étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques d'un solide telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion [31]. A basse température, les excitations de vibrations découlent uniquement de vibrations acoustiques. Ainsi, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures

spécifiques. Une des méthodes standard pour calculer cette température ( $\theta_D$ ) est via la vitesse moyenne de propagation du son ( $v_m$ ) [26,32-34]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (3.31)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $N_A$  est le nombre Avogadro,  $\rho$  est la densité,  $M$  est le poids moléculaire, et  $n$  est le nombre d'atomes de la cellule unitaire. La vitesse moyenne de propagation du son  $v_m$  est calculée comme suit [35]:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.32)$$

$$\text{où : } v_l = \left[ \left( B + \frac{4G}{3} \right) / \rho \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad v_t = (G/\rho)^{1/2} \quad (3.33)$$

$v_l$  et  $v_t$  sont respectivement la vitesse du son longitudinale et transversale. La température de Debye et les vitesses de propagation du son de  $\text{TiCr}_2$  et de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ , comparés aux résultats théoriques sont donnés dans le **tableau 3.8**.

Nous constatons que la température de Debye de C15- $\text{TiCr}_2$  est plus basse que celle de C15- $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ , de même la température de Debye de C36- $\text{TiCr}_2$  est plus basse que celle de C36- $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ . Ainsi,  $\theta_D$  augmente de  $\text{TiCr}_2$  à  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  (de 673K à 698K dans la phase cubique, et de 687K à 791K dans la phase hexagonale)

	Structure	$v_l$ (m/s)	$v_t$ (m/s)	$v_m$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
<b>TiCr<sub>2</sub></b>	C15	6269	3456	3852	673
	C36	9041 <sup>a</sup>	5222 <sup>a</sup>	3634.6 <sup>b</sup>	451.9 <sup>b</sup>
<b>Ti<sub>0.875</sub>Mg<sub>0.125</sub>Cr<sub>2</sub></b>	C15	6038	3198	3573	687
	C36	7615	4361	4845	698
		7528	4508	4988	791

<sup>a</sup> LMTO [2]

<sup>b</sup> PP [3]

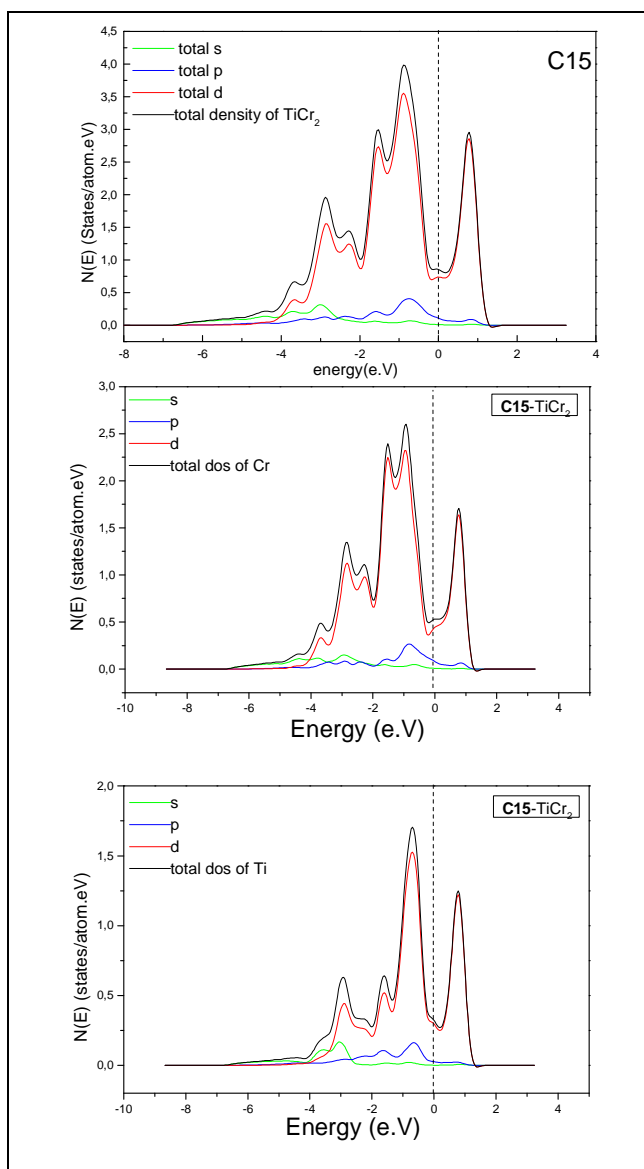
**Tableau 3.8:** Les vitesses de propagation longitudinale, transversale et moyennes ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$ ) et les températures de Debye ( $\theta_D$ ) de  $\text{TiCr}_2$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ .

### 3.4. Les propriétés électroniques de $\text{TiCr}_2$ et de $\text{TiMg}_{0.125}\text{Cr}_2$ :

#### 3.4.1. Les densités d'états électroniques des composés cubiques:

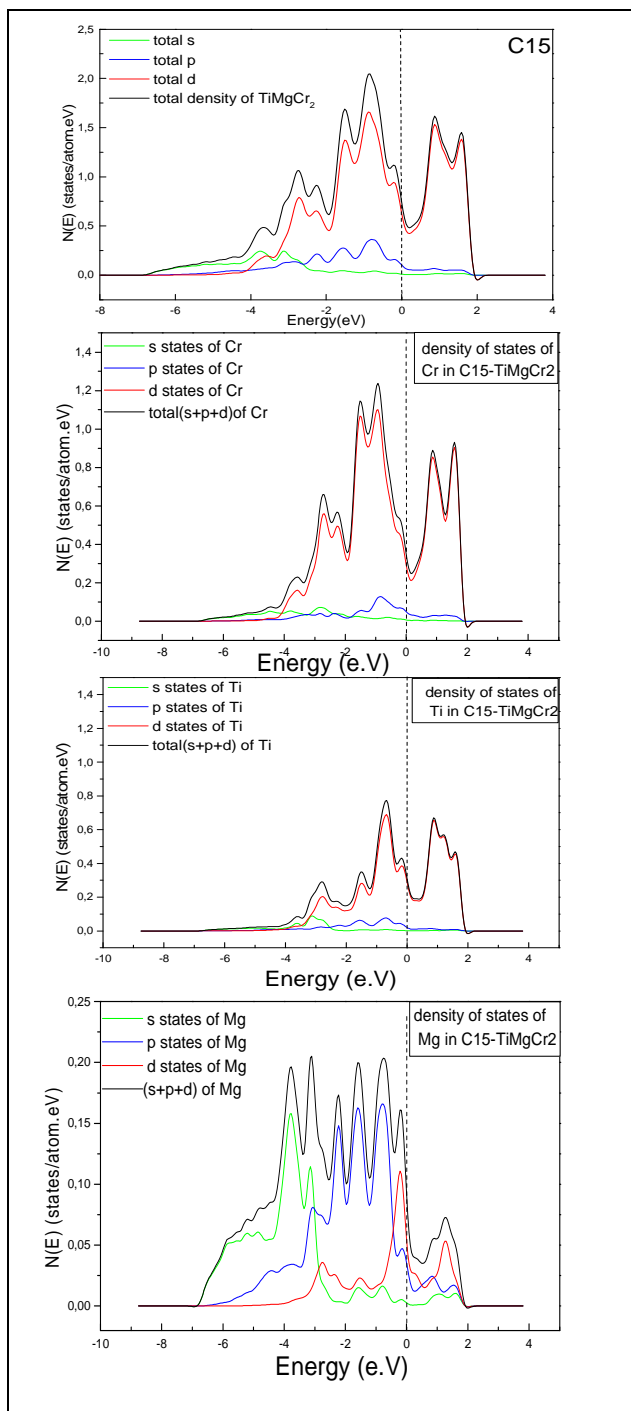
Les densités d'états (DOS) ont été tracées pour  $\text{TiCr}_2$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  avec comme données d'entrée les paramètres cristallographiques notés dans le **tableau 1.6**. Elles sont représentées respectivement par les **figures 3.2** et **3.3**.





**Figure 3.2:** Les densités d'états électroniques totales et partielles de  $\text{TiCr}_2$  dans la structure cubique C15.

Pour le  $\text{TiCr}_2$ , (**figure. 3.2**) une hybridation est visible entre les états d-Ti et d-Cr dans la partie située entre  $-4\text{eV}$  et le niveau de Fermi. Au-delà du niveau de Fermi, il existe aussi un mixage entre les états d-Cr et d-Ti. De ce fait, la densité d'états totale de  $\text{TiCr}_2$  dans la phase cubique est formée principalement des états d-Cr et d-Ti et le composé est un métal.



**Figure 3.3:** Les densités d'états électroniques totales et partielles de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  dans la structure cubique C15.

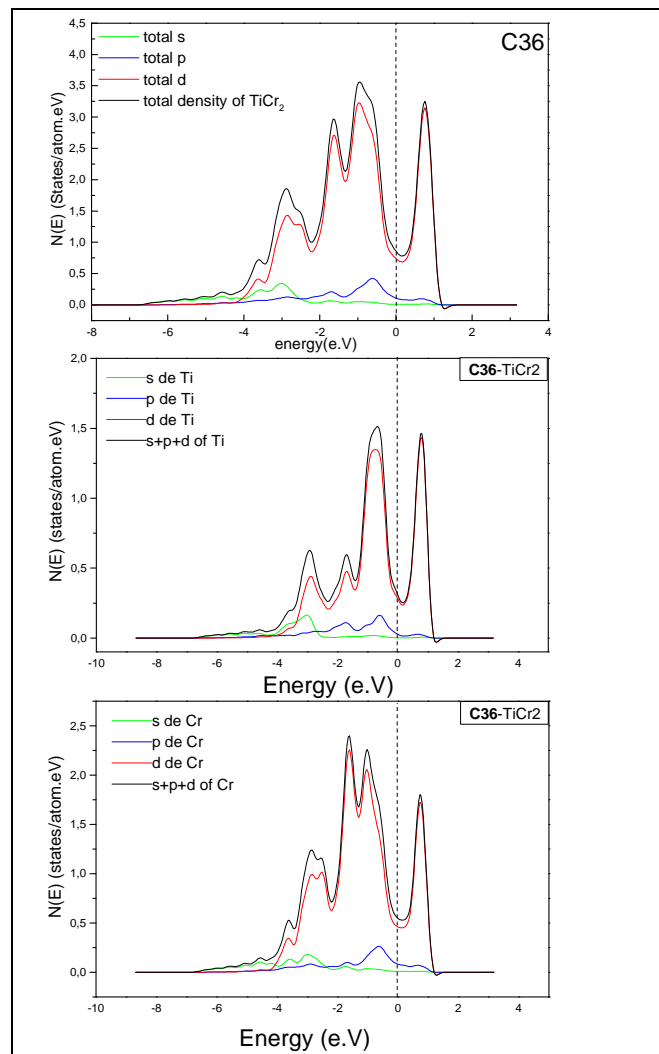
Pour  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  (**figure 3.3**), les densités d'états partielles montrent qu'il y a deux hybridations dans la bande de valence. La première hybridation, située entre -4 eV à -3 eV, est entre les états s-Mg et d-Cr et la deuxième, située entre -3 eV à 0 eV, est entre les états p-Mg et d-Ti et d-Cr. On remarque aussi que juste avant le niveau de Fermi, il y a une présence des états d-Mg créés par l'excès d'électrons présents dans la matrice et absorbés par l'atome Mg. L'énergie de Fermi est de 5.392 eV, un chevauchement entre les états de la bande de valence

et les états de la bande de conduction offre au matériau des propriétés métalliques. Le niveau de Fermi est occupé par les états d-Cr et d-Ti et une toute petite contribution vient des états p-Mg et d-Mg. Au delà du niveau de Fermi, on remarque la présence des états d-Ti, d-Cr et d-Mg. Un deuxième pic apparaît dans la densité totale de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  par rapport à  $\text{TiCr}_2$  au-delà du niveau de Fermi, c'est les états de Mg qui en sont responsables.

Aussi, on constate que l'hybridation entre p-Mg et d-Ti est plus élevée que celle entre p-Mg et d-Cr (plus proche du niveau de Fermi) ; ceci indique que la liaison Mg-Cr est plus forte que la liaison Mg-Ti.

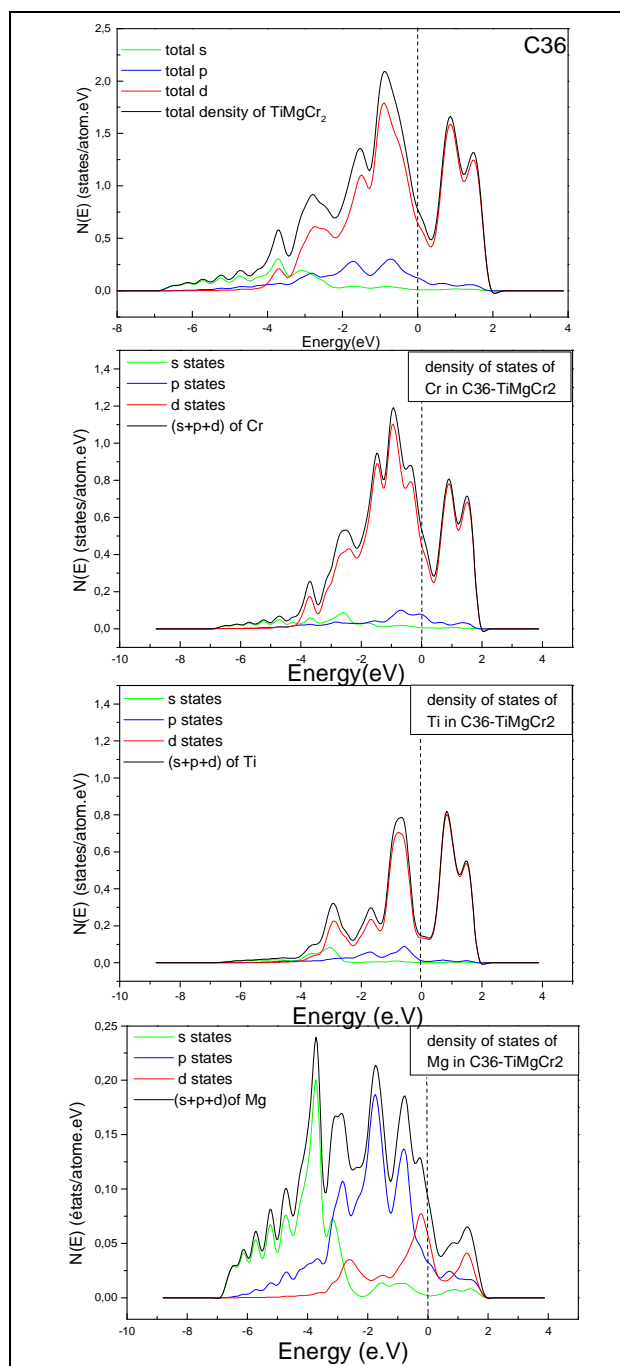
### 3.4.2. Les densités d'états électroniques des composés hexagonaux:

Les densités d'états (DOS) ont été tracées pour  $\text{TiCr}_2$  et de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  avec comme données d'entrée les paramètres cristallographiques notés dans le **tableau 1.7**. Les diagrammes de densités d'états (DOS) obtenus à l'aide du code VASP sont présentés dans les **figures 3.4 et 3.5**.



**Figure 3.4:** Les densités d'états électroniques totales et partielles de  $\text{TiCr}_2$  dans la structure hexagonale C36.

La **figure 3.4** montre que pour le  $\text{TiCr}_2$ , une seule hybridation est visible entre les états d-Ti et d-Cr dans la région située entre -4 eV et le niveau de Fermi. Cette hybridation est responsable de la principale structure électronique dans cette partie. Au-delà du niveau de Fermi, il existe aussi un mixage entre les états d-Cr et d-Ti. De ce fait, la densité d'états totale de  $\text{TiCr}_2$  dans la phase hexagonale est formée principalement des états d et le composé est un métal.



**Figure 3.5:** Les densités d'états électroniques de  $\text{TiCr}_2$  et de  $\text{Ti}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{Cr}_2$  dans la structure hexagonale C36.

La **figure 3.5** montre que pour le  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$ , il existe plusieurs hybridations. La première, entre les états s-Mg et d-Cr est située entre -4 eV et -2.5 eV. La deuxième, entre les états p-Mg, d-Cr et d-Ti est située entre -3 eV et le niveau de Fermi. Le niveau de Fermi est occupé principalement par les états d-Cr et une petite contribution vient des états d-Ti et des états d-Mg engendrés par l'excès d'électrons. La contribution des états p-Mg au niveau de Fermi est minime. La valeur de l'énergie de Fermi est de 5.438 eV, le chevauchement entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction offre au matériau des propriétés métalliques. Au-delà du niveau de Fermi, on remarque surtout la présence des états d-Ti et d-Cr.

Aussi, en comparant les densités totales de  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  et de  $TiCr_2$ , on voit que la présence de Mg dans le composé donne naissance à un deuxième pic au-delà du niveau de Fermi. Ce sont les états d-Mg qui en sont responsables, puisque le Mg a reçu des électrons qui lui ont permis de créer des états d.

Comme dans le cas cubique, l'hybridation entre p-Mg et d-Ti est plus élevée que celle entre p-Mg et d-Cr (plus proche du niveau de Fermi) ce qui indique que la liaison entre Mg-Cr est plus forte que la liaison entre Mg-Ti.

### **3.5. L'hydruration de $TiCr_2$ et $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$ :**

Il est admis depuis de nombreuses années que les phases de type  $AB_2$  (où A représente un élément ayant une forte affinité avec l'hydrogène comme les terres rares ou les métaux alcalins/alcalino-terreux, et B représente un élément ayant une très faible affinité avec l'hydrogène comme beaucoup de métaux de transitions) réagissent rapidement avec l'hydrogène dans des conditions de pression et de température modérées (i.e.  $P_{atm.}$  et  $T_{amb.}$ ), et présentent des capacités volumiques très intéressantes d'un point de vue applications pratiques (environ 130 g/L par rapport aux 71 g/L du stockage sous forme liquide).

#### **3.5.1. Les enthalpies de formation et paramètres structuraux de $TiCr_2H_3$ et de $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H_3$ :**

Pour examiner la stabilité des hydrures  $TiCr_2H_3$  et  $TiMgCr_2H_3$ , les enthalpies de formation  $\Delta H$  correspondantes sont calculées en utilisant l'énergie totale E du système.  $TiCr_2$  et  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  sont pris dans leurs phases cubiques. La réaction relative à la décomposition d'un hydrure  $TiCr_2H_3$  est :



Sachant que :



L'enthalpie de formation est alors calculée par soustraction des énergies totales de  $TiCr_2H$ , et de la molécule d'hydrogène  $H_2$  de l'énergie totale de l'hydrure  $TiCr_2H_3$ . Elle est donnée par :

$$\Delta H(TiCr_2H_3) = E_{tot}(TiCr_2H_3) - E_{tot}(TiCr_2H) - E_{tot}(H_2) \quad (3.36)$$

Pour  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H_3$ ,  $\Delta H$  est:

$$\begin{aligned} \Delta H(Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H_3) \\ = E_{tot}(Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H_3) - E_{tot}(Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H) - E_{tot}(H_2) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Le **tableau 3.9** regroupe les valeurs calculées des paramètres de maille (a) des énergies totales (E) et des enthalpies de formation  $\Delta H$  de  $TiCr_2$ ,  $TiCr_2H_3$ ,  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$ ,  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H_3$ .

Les énergies totales de  $TiCr_2H_3$ ,  $TiCr_2H$  et  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H_3$ ,  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H$  sont calculées après optimisation et relaxation des structures, alors que l'énergie de  $H_2$  a été calculée en isolant la molécule dans un cube à grandes dimensions (plusieurs petits cubes répétés) et en relaxant uniquement le paramètre de longueur de liaison H-H. Avec un cube de 6 Å de côté, l'énergie totale de  $H_2$  est 31.5660 eV. Les énergies totales de  $TiCr_2H$  et de  $TiMgCr_2H$  sont -38.0016eV et -27.3812eV respectivement.

Composés	Paramètre de maille a (Å)	Energies totales E (eV)	Enthalpies de formation $\Delta H$	
			(eV/atom)	(K.joule/mol H)
<b>TiCr<sub>2</sub></b>	6.857	-39.8080	-0.121	-
<b>TiCr<sub>2</sub>H<sub>3</sub></b>	6.98	-69.7278	-0.160	-15.401
<b>TiMgCr<sub>2</sub></b>	6.84	-30.3705	-0.117	-
<b>TiMgCr<sub>2</sub>H<sub>3</sub></b>	7.02	-60.2318	-0.834	-80.250

**Tableau 3.9:** : Les paramètres de maille (a), les énergies totales (E) et les enthalpies de formation  $\Delta H$  de  $TiCr_2$ ,  $TiCr_2H_3$ ,  $TiMgCr_2$ ,  $TiMgCr_2H_3$ .

Les paramètres de maille de  $TiCr_2H_3$  et  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H_3$  sont plus grands que ceux de  $TiCr_2$  et de  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2$  respectivement, donc le paramètre de maille augmente quand l'hydrogène est incorporé. Ceci est en adéquation avec d'autres travaux (**figure 3.6**) [36,37].

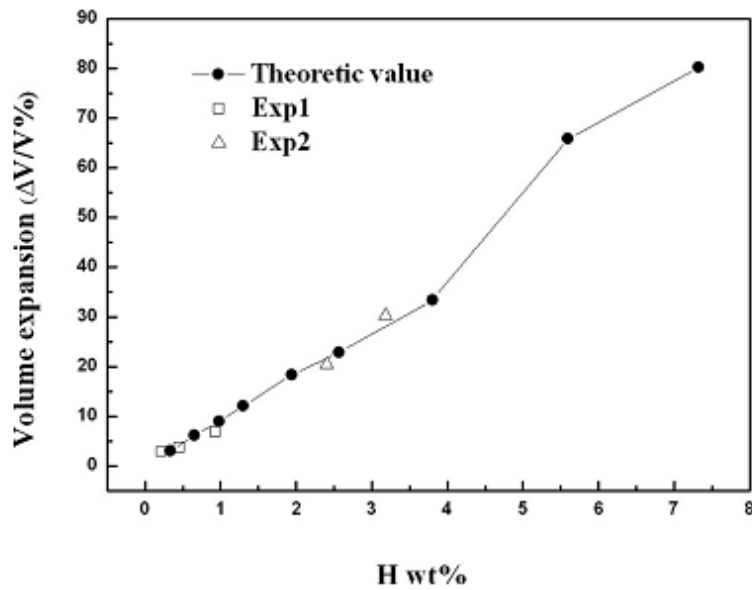


Figure 3.6 : Hydrogénation de  $TiCr_2$

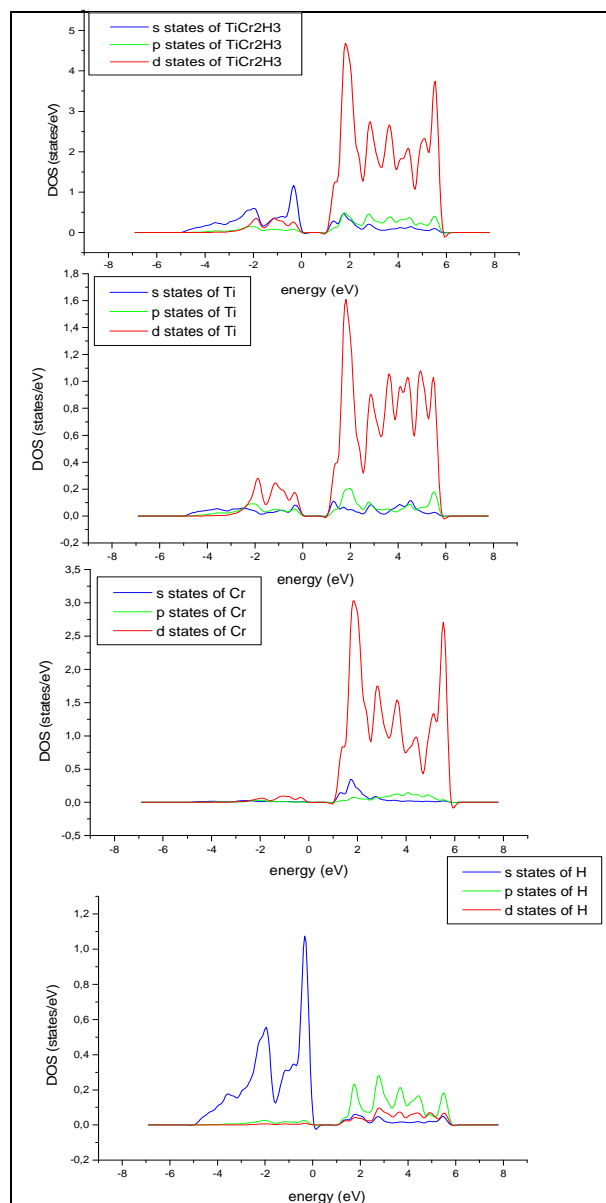
### 3.5.2. Les densités d'états électroniques de $TiCr_2H_3$ et $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H_3$ :

L'hydrogène réagit avec la quasi-totalité des éléments chimiques. Une distinction particulière concerne le caractère iono-covalent des liaisons avec l'hydrogène [38]. Ces dernières peuvent être majoritairement (i) ioniques (i.e. HF), (ii) covalentes (i.e.  $SiH_4$ ), ou (iii) métalliques (insertions interstitielles). Dans ce dernier cas, l'hydrogène pénètre un réseau métallique et partage son électron avec la bande de conduction de l'élément. Celle-ci doit être partiellement remplie de manière à faciliter une migration des électrons issus de  $H_2$  vers la bande de valence et ainsi créer une liaison M-H. Consécutivement, seuls les éléments ou alliages ayant un comportement métallique pourront absorber l'hydrogène. Cette affirmation est d'ailleurs en accord avec les travaux de Tang et al. [39], et ceux de Prigent et Gupta [40] qui montrent que la barrière énergétique entre les bandes de valence et de conduction dans  $Mg_2Si$  empêche la formation de l'hydruire  $Mg_2SiH_x$ .

Afin d'examiner les propriétés électroniques de  $TiCr_2H_3$  et  $Ti_{0.875}Mg_{0.125}Cr_2H_3$  nous avons calculé les densités d'états électroniques (Dos) totales et partielles.

### 3.5.2.1. Les densités d'états totales et partielles de $\text{TiCr}_2\text{H}_3$ :

La figure 3.7 représente les densités d'états totales et partielles de  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$ .



**Figure 3.7:** Les densités d'états électroniques de  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$ .

L'absorption de l'hydrogène par le  $\text{TiCr}_2$  introduit des états s entre -4.5 eV et 0 eV. Ceci modifie remarquablement la structure électronique autour du niveau de Fermi en créant un Gap électronique d'environ 1eV. Le composé adopte un caractère isolant dû à la présence de trous. L'hydrogène joue le rôle d'accepteur et le  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  est un semi-conducteur. Deux pics correspondants aux états s de l'atome H sont localisés. Le premier se situe à -0.4 eV et le deuxième à -1.97 eV. Ces états s-H forment avec les états d-Ti une hybridation moyenne qui reflète l'interaction hydrogène-métal. Ce résultat montre que les atomes d'hydrogène interagissent fortement avec le Ti, (l'élément de formation de l'hydruire -type A-) qu'avec le Cr. La bande de conduction est occupée principalement par les états d de Ti et de Cr.



3.5.2.2. Les densités d'états totales et partielles de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$  :

La figure 3.8 représente les densités d'états totales et partielles de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$ .

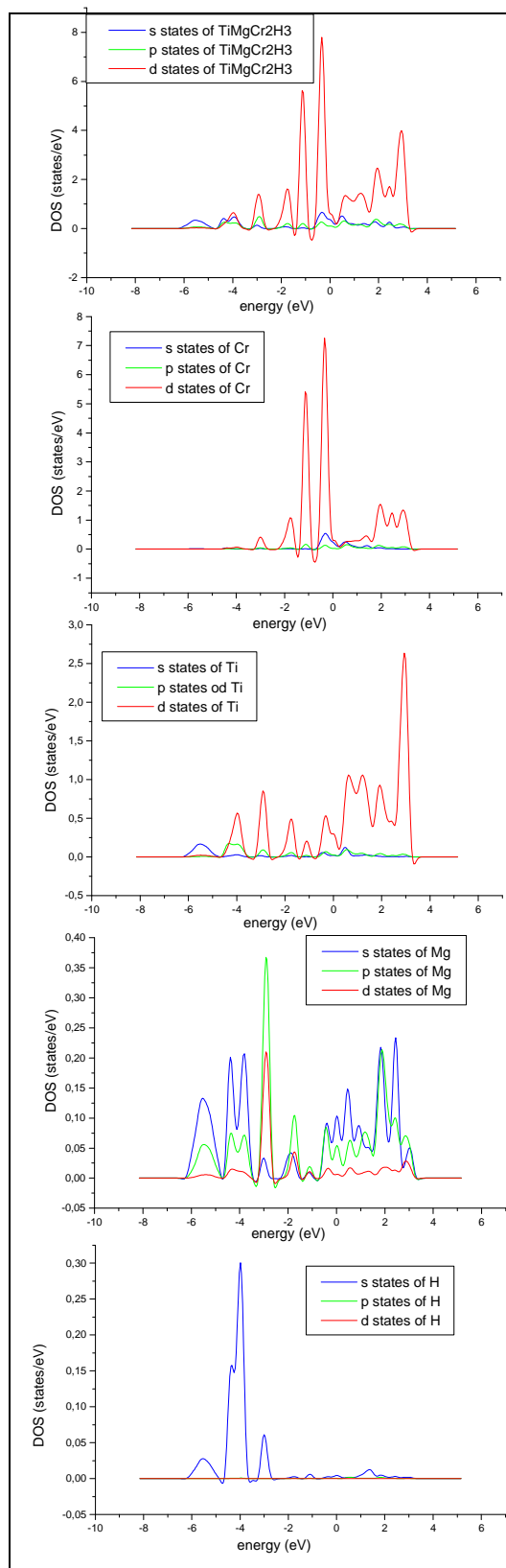


Figure 3.8: Les densités d'états électroniques de  $\text{Ti}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{Cr}_2\text{H}_3$ .

L'absorption de l'hydrogène par le  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  introduit des états s entre -6 eV et -3 eV. A basses énergies, trois pics correspondants aux états s de l'atome H sont localisés dont deux significatifs, et se positionnent à -4 eV et -1 eV. Une première hybridation, très visible entre les états s-H et s-Mg, se situe entre -6 eV et -4 eV. Une deuxième hybridation est entre -3.5eV et -2.5eV entre les états s-H, p-Mg et d-Ti.

Dans ce cas aussi les atomes d'hydrogène interagissent plutôt avec les atomes de Ti (l'élément de formation de l'hydrure *-type A-*) et les atomes de Mg qu'avec ceux de Cr.

Le caractère métallique de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  est conservé pour  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$ , et l'excès d'électrons est partagé entre les atomes de H et de Mg.

La bande de conduction est occupée essentiellement par les états d-Ti. Une petite contribution vient des états d-Cr et des états s et p de Mg.

### **3.6. Conclusion:**

Ce chapitre a présenté en première étape une étude ab-initio des propriétés électroniques, mécaniques et thermiques du  $\text{TiCr}_2$  et  $(\text{Ti},\text{Mg})(\text{Mg},\text{Cr})_2$  après avoir examiné leurs stabilité et propriétés structurales. Pour le  $\text{TiCr}_2$  les propriétés structurales des phases C15, C14 et C36 sont en accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques. Les enthalpies de formation montrent que ce composé est stable thermodynamiquement dans les phases C15 et C36 et que la phase C15 est la plus stable.

En ce qui concerne le  $(\text{Ti},\text{Mg})(\text{Mg},\text{Cr})_2$ , les enthalpies de formations calculées pour les deux systèmes  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Cr}_2$  et  $\text{Ti}(\text{Mg}_x\text{Cr}_{2-x})$ , montrent que le magnésium préfère substituer le titane que le chrome et que la formation de l'alliage  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Cr}_2$  avec une concentration de  $x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}} = 4.16\%$  est la plus favorable. Aussi, les paramètres de mailles de  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Cr}_2$  sont prédits. Les constantes élastiques de  $\text{TiCr}_2$  et de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  dans les deux phases cubique et hexagonale sont calculées et les résultats trouvés satisfont les critères de stabilité.

Les paramètres déduits à partir des constantes élastiques sont le module de compression  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le facteur d'anisotropie  $A$ .

La ductilité des deux composés est examinée en discutant du rapport  $B/G$ , et la plasticité en analysant  $C_{11}-C_{12}$ . Les résultats montrent que  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  est dur, rigide et plus cassable que le  $\text{TiCr}_2$  et les deux matériaux ne sont pas de bons lubrificateurs. Enfin les températures de Debye de  $\text{TiCr}_2$  dans les deux phases cubique et hexagonales sont plus basse que celles de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ .

En ce qui concerne les propriétés électroniques, ces dernières sont abordées à travers le calcul des densités d'états totales et partielles (DOS). Les composées  $\text{TiCr}_2$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  sont tous deux métalliques. La présence de Mg augmente la métallicité et crée des états supplémentaires dans la bande de conduction.

La deuxième étape de ce travail consiste à examiner l'hydruration du  $\text{TiCr}_2$  et de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  dans leurs phases cubique. Le calcul d'enthalpie de formation montre que les deux composés sont stables. Aussi, une augmentation du volume des deux composés considérés est notée lors de leurs hydruration. En effet les paramètres de mailles croient de 1.79% et 2.63% pour le  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$  par rapport à ceux de  $\text{TiCr}_2$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ .

Enfin les densités d'états totales et partiels de  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$  révèle que, les atomes d'hydrogène interagissent avec les atomes de titane dans l'hydruire  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  et avec les atomes de titane et de magnésium dans le  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$ .

Le caractère métallique est conservé pour  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$ , et l'excès d'électrons est partagé entre les atomes de H et les atomes de Mg. Par contre pour le  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  un gap électronique d'environ 1eV est localisé. Le  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  est désormais un semi-conducteur.

**Références:**

- [1] F.B. Cuff, N.J. Grant, and C.F. Floe, Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum engineers (Transactions AIME) **194**, 848 (1952).
- [2] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, Intermetallics **11**, 23 (2003).
- [3] X.Q. Chen, W. Wolf, R. Podloucky, P.Rogl, Phys. Rev. B **71**, 174101 (2005).
- [4] Z.S. Nong, J.C. Zhu, Y. Cao, X.W. Yang, Z.H. Lai, Y. Liu, physica B **419**, 11 (2013).
- [5] R. P. Elliott and W. Rostocker, Trans. Am. Soc. Met. **50**, 617 (1958).
- [6] J. Pavlů, J. Vřešťál, M. Šob, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **34**, 215 (2010).
- [7] H. Okamoto, J. Phase Equilibria **23**, 382 (2002).
- [8] A. Sari, G. Merad, H. Si Abdelkader, Comput. Mater. Sci **96**, 348 (2015).
- [9] Y. Le Page and P. Saxe, Phys. Rev. B **63**, 174103 (2001).
- [10] Y. Le Page and P. Saxe, Phys. Rev. B **65**, 104104 (2002).
- [11] M. J. Mehl, Phys. Rev. B **47**, 2493 (1993).
- [12] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al., Phys. Rev. B **41**, 10311 (1990).
- [13] F. Jona and P. M. Marcus, Phys. Rev. B **63**, 094113 (2001).
- [14] L. Fast and J. M. Wills, Phys. Rev. B **51**, 17431 (1995).
- [15] M. Catti, Acta Crystallogr. A **41**, 494 (1985).
- [16] M. Catti, Acta Crystallogr. A **45**, 20 (1989).
- [17] M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, C. Roetti, and M. Causà, Phys. Rev. B **44**, 3509 (1991).
- [18] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford (1956)
- [19] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik: Taubner, Leipzig (1928).
- [20] Reuss A, Angnew Z. Math Meth **9**, 55 (1929).
- [21] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [22] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, J.M. Schneider, Solid State Commun. **129**, 589 (2004).
- [23] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, Z.J. Lin, Appl. Phys. Lett. **89**, 021917 (2006).
- [24] E.S. Yousef, A. El-Adawy, N. El-KheshKhany, Solid State Commun. **139**, 108 (2006).
- [25] Pugh S. F, Philosophical Magazine **45**: 823, 43 (1954).
- [26] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Physica B **405**, 4615 (2010).
- [27] D. Nguyen-Manh, V. Vitek, A.P. Horsfield Progress in Materials Science **52**, 255 (2007).
- [28] L. Vitos, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, Nature Mater. **2**, 25 (2003).
- [29] A. Kellou, T.Grosdidier, C. Coddet, H. Aourag, ActaMaterialia, (2005).

- [30] M.A. Blanco *et al*, Computer Physics Communications 158, (2004).
- [31] Wang HZ, Zhan YZ, Pang MJ. Comput. Mater. Sci **54**, 16 (2012).
- [32] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963).
- [33] G.Z. Jia, L.J. Yang, Physica B. **405**, 4561 (2010).
- [34] C.H. Hu, D.M. Chen, Y.M. Wang, K. Yang, J. Alloy Compd. **450**, 369 (2008).
- [35] J. Feng, J.C. Chen, B. Xiao, C.T. Zhou, Z.J. Hong, R. Zhou, Physica B **404**, 2461 (2009).
- [36] D. P. Shoemaker and C. B. Shoemaker, J. Less-Common Met. **68**, 43 (1979).
- [37] B. Bhatia, X. Luo, C. A. Sholl, and D. S. Sholl, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 8891(2004).
- [38] G.G. Libowitz, “*The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides*”, Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965)
- [39] B.-Y. Tang, X.-B. Xiao, X.-Q. Zeng, W.-J. Ding, W. Li, *Scripta Materialia*, **59**, 147 (2008).
- [40] J. Prigent, M. Gupta, *Journal of Alloys and Compounds*, **90**, 446, (2007).

## *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

---

Les objectifs que nous nous sommes définis dans ce travail se décomposent en deux parties.

La première est relative à l'étude des composés intermétalliques de type phases de Laves par le biais de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Ainsi la stabilité et l'effet de substitution ont été étudiés en étape préliminaire. Dans ce contexte, on a examiné les propriétés fondamentales du  $\text{TiCr}_2$  dans les trois phases de Laves (la structure cubique C15 de type  $\text{MgCu}_2$ , la structure hexagonale C14 de type  $\text{MgZn}_2$  et la structure hexagonale de type  $\text{MgNi}_2$ ). Nous avons également exploré le système  $(\text{Ti,Mg})(\text{Mg,Cr})_2$ . L'insertion du magnésium dans le  $\text{TiCr}_2$  ajoute à la fois diversité et originalité à notre étude.

Les résultats obtenus montrent que le  $\text{TiCr}_2$  est stable dans les deux phases C15 et C36, et que la phase cubique C15 est la plus favorable énergétiquement. L'incorporation du magnésium se fait justement dans ces deux phases, et les valeurs des enthalpies de formation et de l'énergie totales du système allèguent que le magnésium substitue le titane avec une concentration de 12.5%.

Puis on s'est intéressé aux propriétés mécaniques, thermiques et électroniques des composés  $\text{TiCr}_2$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ . Les résultats montrent que  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  présente une bonne dureté et une rigidité intéressante par rapport au  $\text{TiCr}_2$ , et les températures de Debye de  $\text{TiCr}_2$  dans les deux phases cubiques et hexagonales sont plus basses que celles de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$ . En outre, l'analyse des densités d'états électroniques a permis de constater que les composés  $\text{TiCr}_2$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  sont tous deux métalliques et que la présence de Mg augmente la métallicité et crée des états supplémentaires dans la bande de conduction.

La deuxième partie concernait l'étude de l'hydruration des deux composés considérés dans leurs phases cubiques. On a constaté alors que  $\text{TiCr}_2$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2$  absorbent bien l'hydrogène puisque les enthalpies de formation calculées ont révélé une stabilité des hydrures. On a remarqué aussi que les paramètres de maille de  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  et  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$  croient par rapport à ceux des composés non hydrurés ce qui engendre une augmentation des volumes correspondants.

Enfin les densités d'états électroniques des deux hydrures ont permis de réaliser que les atomes d'hydrogène interagissent avec les atomes de titane dans l'hydrure  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  et avec les atomes de titane et de magnésium dans le  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$ . Le caractère métallique est conservé pour  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{Cr}_2\text{H}_3$  alors que pour  $\text{TiCr}_2\text{H}_3$  un gap électronique d'environ 1eV est localisé lui conférant un caractère semi-conducteur.

Plusieurs questions restent posées à l'issue de ce travail. Il serait intéressant de réaliser l'hydruration des composés en considérant les effets de la température et de la pression afin

## *Conclusion générale*

---

d'explorer la cinétique de stockage. Une voie est possible en réalisant l'étude de la cinétique d'absorption et de désorption à l'échelle macroscopique.

En outre, une étude des propriétés mécaniques des hydrures pourrait être bénéfique pour estimer la durabilité, les qualités ou les défaillances que peuvent présenter ces matériaux.





# Ab initio calculations of structural, elastic and thermal properties of $\text{TiCr}_2$ and $(\text{Ti,Mg})(\text{Mg,Cr})_2$ Laves phases



A. Sari, G. Merad, H. Si Abdelkader\*

Laboratoire d'Etude et Prédiction des Matériaux, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, LEPM-URMER, Université de Tlemcen, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 17 May 2014

Received in revised form 4 September 2014

Accepted 25 September 2014

### Keywords:

Laves phases

Mg-alloys

Ab initio calculations

Elastic properties

## ABSTRACT

First principles calculations have been carried out to investigate the structural stability, mechanical and the thermal properties of  $\text{TiCr}_2$  and  $(\text{Ti,Mg})(\text{Mg,Cr})_2$  Laves phases. For pure  $\text{TiCr}_2$ , results show that C15 (cubic) and C36 (hexagonal) phases are stable.

When Mg is incorporated in substitution of Ti or Cr, the obtained total energies and formation enthalpies indicate that its preferred site is the Ti one. Also, the elastic properties reveal that  $(\text{Ti,Mg})\text{Cr}_2$  is harder, more brittle and much stiffer than  $\text{TiCr}_2$ .

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The intermetallic compounds (IMC) of the Laves phase group ( $\text{AB}_2$  type) have a great potential for high temperature structural applications, due to their good mechanical properties and their resistance to corrosion and oxidation [1]. These compounds exhibit significant and varied properties in the area of functional applications such as superconductivity and magnetism [2–4], and they have also been proposed as good candidates for hydrogen storage [5–9]. Laves phases ( $\text{AB}_2$ ) are often referred as ‘size-factor’ compounds that have a close-packed structure with an ideal radius ratio of the A atom to the B atom of 1.225 [10].  $\text{TiCr}_2$  with a radius ratio of 1.14 is an IMC of Laves phase group which could present some interesting properties, but it has not been largely commercialized because it is very brittle at low temperature and has a high density.

Furthermore, it is well known that the metallic alloys can significantly improve the mechanical properties, where Mg-alloys are widely used in structural applications, automotive, electronics, aerospace, hydrogen storage and other industries. They exhibit very interesting and advantageous properties which include outstanding strength to weight ratio (low density), high stiffness to weight ratio; especially in wrought products, low machining cost, high creep resistance, good weldability, very good hot forming properties, good corrosion resistance properties, high storage capacity of hydrogen, good dimensional stability [11–13].

Some density functional calculations have been applied to study the physical properties of  $\text{TiCr}_2$ . Anton and Schmidt [14] have calculated the lattice parameters and some elastic constants for C14 and C15 structures using the augmented spherical wave method. Nong et al. [15] studied the structural and elastic properties and electronic structure of  $\text{TiCr}_2$ ,  $\text{TiMn}_2$  and  $\text{TiFe}_2$  using the Vanderbilt-type ultrasoft pseudopotentials. Mayer et al. [16] have calculated the elastic constants and thermal properties of  $\text{MCr}_2$  ( $M = \text{Ti, Zr, Nb}$  and  $\text{Ta}$ ) with C15 structure, using a newly developed variant of the linear muffin-tin orbital method. Chen et al. [17] studied the ground state properties of  $\text{TiCr}_2$ ,  $\text{ZrCr}_2$  and  $\text{HfCr}_2$  with the ultra-soft pseudopotentials.

In this paper, we consider an important effect of alloying elements in basic properties of  $\text{TiCr}_2$ . Thus, we use first-principles density functional calculations to examine the structural, mechanical and thermal properties of  $(\text{Ti,Mg})(\text{Mg,Cr})_2$  in cubic and hexagonal phases for different concentrations of Mg. The structures were optimized by full relaxation and the lattice parameters are obtained. The enthalpies of formation and elastic properties are discussed.

## 2. Computational details

The present calculations are performed using Vienna ab initio simulation package (VASP) [18] based on density functional theory (DFT) scheme [19]. The interaction between ions core and valence electrons is described by the projector-augmented wave (PAW) method [20,21]. For Ti and Cr, the set of valence states include  $3d^3 4s^1$  and  $3d^5 4s^1$  respectively, whereas the electron

\* Corresponding author. Tel./Fax: +213 43215887.

E-mail address: [hayet.siabdelkader@mail.univ-tlemcen.dz](mailto:hayet.siabdelkader@mail.univ-tlemcen.dz) (H. Si Abdelkader).

configuration for Mg treats  $3s^2$  states as valence state. An over energy of cut-off of 400 eV is considered for all calculations performed in this study. The exchange and correlation energy is treated within generalized gradient approximation (GGA) of Perdew–Wang (PW91) [22]. The Brillouin-zone integrations used Monkhorst–Pack grids [23] with a mesh of  $11 \times 11 \times 11$ ,  $8 \times 8 \times 6$  and  $8 \times 8 \times 3$  ( $\Gamma$  point centered) for C15, C14 and C36 Laves phases, respectively.

The elastic constants  $C_{ij}$  of cubic and hexagonal structures were obtained by the stress–strain method. Elastic deformation on the cell is executed for each strain component  $\delta$ , such as  $\delta = \pm 0.02n$  and  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ . Elastic strain energy  $U$  and  $C_{ij}$  coefficients are calculated as:

$$U = \frac{E_{tot} - E_0}{V_0} = 1/2 \sum_i \sum_j C_{ij} \delta_i \delta_j \quad (1)$$

where  $E_{tot}$  and  $E_0$  are respectively the total energy of the disturbed and undisturbed lattice and  $V_0$  is the equilibrium volume.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Crystal structure and structural stability of $TiCr_2$

Laves phases generally crystallize in the three topologically close-packed structures (Fig. 1). The C15 ( $MgCu_2$  type) belongs to the space group  $Fd\bar{3}m$ ,  $N^\circ. 227$ , it is face-centered cubic with two  $AB_2$  formula units per unit cell. The C14 ( $MgZn_2$  type) and C36 ( $MgNi_2$  type) are both hexagonal types with four and eight  $AB_2$  formula units per unit cell, respectively. They belong to the space group  $P6_3/mmc$ ,  $N^\circ.194$  [24–26]. The atomic coordinates in C15 structure are 8a (0, 0, 0) for Ti and 16d (0.625, 0.625, 0.625) for Cr. In C14 structure, Ti is located at 4f (0.33, 0.67, 0.062) and Cr at 2a (0, 0, 0) and 6h (0.83, 0.66, 0.25). In C36, Ti occupies 4e (0, 0, 0.093) and 4f (0.33, 0.67, 0.844) sites, while Cr is at 6g (0.5, 0, 0) 4f' (0.33, 0.67, 0.125) and 6h (0.16, 0.33, 0.25) sites [27].

The ground state structural parameters are derived from minimized total energies for the three configurations of  $TiCr_2$ . The total energy as a function of the cell volume is fitted by Birch–Murnaghan equation of states (EOS) [28], this gives the lattice constants, bulk modulus and volumes of compounds. The enthalpy of formation of a compound  $H$  tells us about its stability, for  $TiCr_2$   $\Delta H$  is given by:

$$\Delta H(TiCr_2) = E_{tot}(TiCr_2) - [E_{tot}(Ti) + 2E_{tot}(Cr)] \quad (2)$$

where  $E_{tot}(TiCr_2)$  represents the total energy of the formula unit of  $TiCr_2$ .  $E_{tot}(Ti)$  and  $E_{tot}(Cr)$  represent the energies per atom of pure constituents with centered cubic structure for Ti and hexagonal structure for Cr in their nonmagnetic ground states. The structural parameters and enthalpies of formation of the different configurations of  $TiCr_2$ , compared with the experimental and other theoretical results, are given in Table 1.

As can be seen from the table, the calculated equilibrium volumes  $V_0$  of C15 and C36  $TiCr_2$  are consistently smaller by about 2–4% than experimental data, while equilibrium volume  $V_0$  of C14 is greater than experimental data by 0.5%. The hexagonal lattice parameters  $a$  for C14 and C36 are rather similar, and they are smaller by a factor  $\approx 1/\sqrt{2}$  than  $a$  for C15. For C36 compound the  $c/a$  ratios are close to the ideal value of  $\approx 2\sqrt{8/3}$ . For C36 compounds the  $c/a$  ratio is approximately twice that of C14, and for the C14 compounds the ideal value of  $c/a$  ratio is close to  $\sqrt{8/3}$ . In general, the calculated bulk moduli of these compounds are in good agreement with the available theoretical results [15–17].

Otherwise, the calculated enthalpies of formation show that  $TiCr_2$  in C15 and C36 structures are stable; and are in agreement with other theoretical values [17,31]. For C14 structure, the enthalpy of formation is positive: 0.282 eV/atom. This is opposite to the other works [17,31]. This result can be explained by the assessment of the Cr–Ti system [32], the Laves phases structure transforms as a function of temperature from the cubic C15 polytype to the hexagonal C36 polytype at intermediate temperatures and to the hexagonal C14 polytype at the highest temperatures.

The C15 structure is the most stable, whereas the stability of C36 and C14 structures at higher temperatures is facilitated by the effect of entropy.

#### 3.2. Structural stability of $(Ti,Mg)(Mg,Cr)_2$

In order to investigate the alloying ability and to determine the preferred site of Mg in  $TiCr_2$ , we have computed, for different concentrations of Mg related to the Cr (Ti) sublattice ( $x_{Mg}$ ), the enthalpies of formation of the compound when it crystallizes in the C15 and C36 structures. Concentrations of Mg are calculated in molar fraction,  $x_{Mg}^{molar}$  varying from 8.33% to 66.66% for  $(Ti,Mg)_2$  and from 4.16% to 33.33% for  $(Ti,Mg)Cr_2$ . First, we must consider different possible substitutional positions when Mg substitutes Cr or Ti; then, the enthalpy of formation is given by one of the following equations:

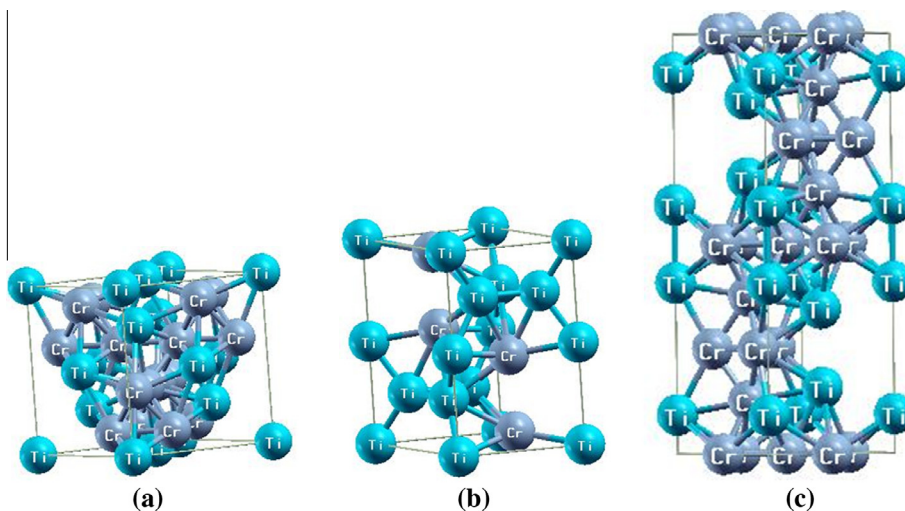


Fig. 1. Crystal structures of (a) C15, (b) C14 and (c) C36  $TiCr_2$  Laves phases.

**Table 1**Lattice parameters ( $a$ ,  $c$ ), equilibrium volumes ( $V_0$ ) per formula unit, bulk modulus ( $B$ ) and enthalpies of formation ( $\Delta H$ ) of C15, C36, and C14-TiCr<sub>2</sub>.

Structure	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B$ (GPa)	$\Delta H$ (eV/atom)
C15	6.857		40.31	199.270	-0.121
	6.910 <sup>a</sup>		41.2 <sup>a</sup>		
	6.809 <sup>b</sup> -6.857 <sup>c</sup>		39.5 <sup>b</sup> -40.3 <sup>c</sup>	201 <sup>b</sup> -208 <sup>c</sup>	-0.372 <sup>c</sup> to -0.105 <sup>f</sup>
C36	4.866	15.741	40.35	196.42	-0.114
	4.932 <sup>a</sup>	16.001 <sup>a</sup>	42.1 <sup>a</sup>		
	4.869 <sup>c</sup>	15.748 <sup>c</sup>	40.4 <sup>c</sup>	199 <sup>c</sup>	-0.342 <sup>c</sup> to -0.098 <sup>f</sup>
C14	4.904	7.954	41.41	170.790	0.282
	4.900 <sup>e</sup>	7.927 <sup>e</sup>	41.2 <sup>e</sup>		
	4.882 <sup>d</sup> -4.885 <sup>c</sup>	7.831 <sup>d</sup> -7.83 <sup>c</sup>	40.4 <sup>d</sup> -40.5 <sup>c</sup>	190.5 <sup>d</sup> -199 <sup>c</sup>	-0.317 <sup>c</sup> to -0.087 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Exp. [29].<sup>b</sup> LMTO [16].<sup>c</sup> PP [17].<sup>d</sup> PP [15].<sup>e</sup> Exp. [30].<sup>f</sup> PP [31].

$$\Delta H(\text{Ti}(\text{Mg}, \text{Cr})_2) = E_{\text{tot}}(\text{Ti}(\text{Mg}, \text{Cr})_2) - [xE_{\text{tot}}(\text{Mg}) + (2-x)E_{\text{tot}}(\text{Cr}) + E_{\text{tot}}(\text{Ti})] \quad (3)$$

$$\Delta H((\text{Ti}, \text{Mg})\text{Cr}_2) = E_{\text{tot}}((\text{Ti}, \text{Mg})\text{Cr}_2) - [2E_{\text{tot}}(\text{Cr}) + xE_{\text{tot}}(\text{Mg}) + (1-x)E_{\text{tot}}(\text{Ti})] \quad (4)$$

where  $E_{\text{tot}}$  represents the total energy of the unit cell and  $x$  is the concentration of Mg atoms which substitute Ti or Cr atoms.

The obtained results are listed in Tables 2 and 3 for the cubic and the hexagonal structures, respectively.

For Ti(Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2-x</sub>) system, the enthalpy of formation is negative when  $x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}} = 8.33\%$  and for (Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)Cr<sub>2</sub> system, it is negative when  $x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}} = 4.16$ . The lower value is obtained when Mg substitutes Ti. This means that for both C15 and C36 structures of TiCr<sub>2</sub>, Mg prefers to substitute Ti. Moreover, in C36 phase Mg has two possibilities to substitute Ti (4e site or 4f site). The most favorable

**Table 2**The calculated values of lattice parameter ( $a$ ), molar fraction of Mg ( $x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}}$ ) and enthalpies of formation ( $\Delta H$ ) of C15-(Ti,Mg)(Mg,Cr)<sub>2</sub> for different concentrations of Mg related to the Cr (Ti) sublattice ( $x_{\text{Mg}}$ ).

C15 Laves phases	$x_{\text{Mg}}$ (%)	$x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}}$ (%)	$a$ (Å)	$\Delta H$ (eV/atom)
Ti(Mg <sub>x</sub> Cr <sub>2-x</sub> )	12.5	8.33	6.851	-0.044
	25	16.66	6.867	+0.155
	50	33.33	6.892	+0.446
	75	50	6.947	+0.712
	100	66.66	6.982	+0.983
(Ti <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> )Cr <sub>2</sub>	12.5	4.16	6.840	-0.117
	25	8.33	6.855	+0.076
	50	16.66	6.880	+0.260
	75	25	6.921	+0.495
	100	33.33	6.959	+0.796

**Table 3**The calculated lattice parameters ( $a$  and  $c$ ), molar fraction of Mg ( $x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}}$ ) and enthalpies of formation ( $\Delta H$ ) of C36-(Ti,Mg)(Mg,Cr)<sub>2</sub> for different concentrations of Mg related to the Cr (Ti) sublattice ( $x_{\text{Mg}}$ ).

C36 Laves phases	$x_{\text{Mg}}$ (%)	$x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}}$ (%)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\Delta H$ (eV/atom)
Ti(Mg <sub>x</sub> Cr <sub>2-x</sub> )	12.5	8.33	4.851	15.648	-0.009
	25	16.66	4.864	15.705	+0.260
	50	33.33	4.894	15.891	+0.523
	100	66.66	4.979	16.210	+0.921
	(Ti <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> )Cr <sub>2</sub>	12.5	4.16	4.846	15.640
25		8.33	4.858	15.692	+0.09
50		16.66	4.878	15.818	+0.25
100		33.33	4.933	16.177	+0.74

position is 4f since the corresponding total energy is the lowest;  $E_{\text{tot}} = -208.057$  eV for 4f site while  $E_{\text{tot}} = -207.512$  eV for 4e site.

Regarding the structural properties, a concentration  $x_{\text{Mg}}^{\text{Molar}} = 4.16\%$  of Mg does not affect lattices parameters; there is not important changes of  $a$  and  $c$  since Ti and Mg have almost the same atomic size.

### 3.3. Elastic properties

Mechanical properties of these Laves phases are very important for practical applications. Elastic properties of solids are closely related to various fundamental physical properties, such as specific heat, melting point, Debye temperature, and thermal expansion coefficient. In this study, the second-order elastic constants for TiCr<sub>2</sub> and (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> in both C15 and C36 structures have been calculated using the stress-strain relations. The well-known conditions for the mechanical stability for cubic and hexagonal crystals are respectively:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0 \quad (5)$$

$$\begin{cases} C_{11} > 0; C_{33} > 0; C_{44} > 0; C_{66} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \\ C_{11} + C_{12} + C_{33} > 0 \end{cases} \quad (6)$$

To obtain the bulk structural parameters, we have used the averaged values of the Voigt approximation [33] and the Reuss approximation [34]. For investigation of the material hardness, the elastic properties, e.g. bulk modulus ( $B$ ), shear modulus ( $G$ ) and the elastic Zener anisotropy factor ( $A$ ) [16] are directly derived by the following formulas:

For cubic crystal

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (7)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (8)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (9)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (10)$$

$$A = 2C_{44}/C_{11} - C_{12} \quad (11)$$

For hexagonal crystal

$$B_V = \frac{2}{9} \left[ C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right] \quad (12)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (13)$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (14)$$

$$G_V = \frac{1}{30}[7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44}] \quad (15)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left\{ \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \right\} \quad (16)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (17)$$

$$A = 4C_{44}/C_{11} + C_{33} - 2C_{13} \quad (18)$$

$A$  is calculated for {10–10} shear planes between the (0111) and (0110) directions, which is identical to the shear anisotropy factor for the {01–10} shear planes between the (1011) and (0001) directions [35]. In order to evaluate the elastic anisotropy of hexagonal compound, the parameter  $kc/ka$  is used, it expresses the ratio between linear compressibility coefficients [36].

$$kc/ka = (C_{11} + C_{12} - 2C_{13})/(C_{33} - C_{13}) \quad (19)$$

The calculated elastic constants  $C_{ij}$  satisfy the stability criteria (Eqs. (5) and (6)), suggesting that TiCr<sub>2</sub> and (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> are mechanically stable (Table 4). We see also that the calculated values of the bulk modulus from the elastic constants have nearly the same values as those obtained from the fitting of the equation of state (Table 1). Further, the elastic constants of TiCr<sub>2</sub> are in good agreement with the available data in literature [16,17].

The Young's modulus  $E$ , the Poisson's ratio  $\nu$  and microhardness  $H$  are also obtained according to the following formulas [37]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (20)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (21)$$

$$H = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)} \quad (22)$$

The obtained mechanical parameters are illustrated in Table 5.

To distinguish the physical properties (ductility and brittleness) of materials, Pugh [38,39] presented an empirical relationship, where the ratio of the bulk to shear modulus ( $B/G$ ) is an index of the plastic characteristic of materials. Hence, if ( $B/G > 1.75$ ) the material is ductile, otherwise it would be brittle and hard. One can clearly see that the  $B/G$  ratio for TiCr<sub>2</sub> in both structures C15 and C36 is more than 1.75, suggesting that TiCr<sub>2</sub> is ductile, but when Mg is added,  $B/G$  of (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> in C15 and C36 is 1.71 and 1.45, respectively. The reported values show that (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> is harder and more brittle than TiCr<sub>2</sub>. This observation can be confirmed by value of Poisson's ratio  $\nu$ , which is generally  $<1/3$  for brittle materials and close to  $1/3$  for ductile materials.  $\nu$  for (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> is less than that of TiCr<sub>2</sub>, indicating that ternary compounds are more brittle than binaries.

The values of the elastic constants can also shed some light upon the nature of interactions and chemical bonding between atoms, and some of the factors which the ductile/brittle nature of the given material depends on are as follows: Cauchy pressure ( $C_{12}-C_{44}$ ), Pugh's index of ductility,  $B/G$  and Poisson's ratio ( $\nu$ ). According to Nguyen-Manh et al. [40] the stresses arising from the bond term are responsible for the predicted positive values of Cauchy pressures. The inclusion of an environmentally dependent repulsive construction provides means for reproducing negative Cauchy pressures. The results show that for cubic TiCr<sub>2</sub> and (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> and for hexagonal C36-TiCr<sub>2</sub>, ( $C_{12}-C_{44}$ ) is positive since the bond contribution is strong; consequently bonds have covalent characters. For hexagonal C36-(Ti,Mg)Cr<sub>2</sub>, ( $C_{12}-C_{44}$ ) is negative and the environmentally dependent contribution is very large because of the long-range electrostatic potential contributions; therefore bonds have metallic character.

The ratio of the bulk modulus  $B$  to  $C_{44}$  may be interpreted as a measure of plasticity [41]. Large values of  $B/C_{44}$  indicate that the corresponding material have excellent lubricating properties. For TiCr<sub>2</sub> and (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> compounds, this ratio is found to be much less and its minimum and maximum values are 1.71 for C15-(Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> and 2.28 for C36-TiCr<sub>2</sub>. This means that these materials are not

**Table 4**

The calculated elastic constants and bulk modulus ( $B$ ) of TiCr<sub>2</sub> and (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> in C15 and C36 phases.

Crystals	Structure	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{66}$ (GPa)	$B$ (GPa)
TiCr <sub>2</sub>	C15	335.90	129.41	–	–	100.09	–	198.24
		322 <sup>a</sup>	140 <sup>a</sup>			99 <sup>a</sup>		201 <sup>a</sup>
		292 <sup>b</sup>	158 <sup>b</sup>			80 <sup>b</sup>		203 <sup>b</sup>
	C36	319.12	125.86	142.32	285	84.88	94.5	193.72
(Ti,Mg)Cr <sub>2</sub>	C15	320.48	110.16	–	–	105.01	–	180.27
		233.26	84.54	169.4	275.32	73.6	188.99	163.37

<sup>a</sup> LMTO [16].

<sup>b</sup> PP [17].

**Table 5**

The calculated Young's modulus ( $E$ ), shear modulus ( $G$ ), Poisson's ratio ( $\nu$ ), microhardness  $H$ ,  $B/G$ ,  $C_{12}-C_{44}$ ,  $B/C_{44}$  and anisotropy factor ( $A$ ) of TiCr<sub>2</sub> and (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> in C15 and C36 structures.

Crystals	Structure	$E$ (GPa)	$G$ (GPa)	$H$	$\nu$	$A$	$B/G$	$C_{12}-C_{44}$	$B/C_{44}$
TiCr <sub>2</sub>	C15	259.76	101.34	14.80	0.281	0.969	1.96	29.32	1.98
		248 <sup>a</sup>	96 <sup>a</sup>	12.71 <sup>a</sup>	0.30 <sup>a</sup>	1.08 <sup>a</sup>	2.09 <sup>a</sup>		2.03 <sup>a</sup>
		200 <sup>b</sup>	75 <sup>b</sup>		0.336 <sup>b</sup>	1.19 <sup>b</sup>			
	C36	226.30	86.68	13.87	0.267	$A_1 = 1.062$ $kc/ka = 1.12$	2.23	40.98	2.28
(Ti,Mg)Cr <sub>2</sub>	C15	263.94	105.07	17.17	0.255	0.998	1.71	5.15	1.71
		274.03	112.26	20.96	0.220	$A_1 = 1.734$ $kc/ka = -0.198$	1.455	-28.87	2.21

<sup>a</sup> LMTO [16].

<sup>b</sup> PP [17].

good lubricants. In term of stiffness, it is found that (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> is much stiffer than TiCr<sub>2</sub> since its Young's modulus and microhardness are relatively higher. This indicates that bonds in the ternary compound are less weak than bonds in TiCr<sub>2</sub> [42].

For TiCr<sub>2</sub> in both C15 and C36 structures, the calculated Zener anisotropy factor is around 0.969 and 1.062, respectively; indicating that TiCr<sub>2</sub> is isotropic. For (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub>, it is around 0.998 in C15 and 1.734 in C36, which suggests that the present compound exhibits anisotropy in the hexagonal structure. It can be seen also that C36-(Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> is composed of a much higher degree of elastic anisotropy than other compounds. The compressibility for hexagonal TiCr<sub>2</sub> along the *c*-axis is greater than along the *a*-axis since  $kc/ka > 1$ ; therefore, this compound has a slight anisotropy on elasticity while for (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub>,  $kc/ka < 1$  and the anisotropy on elasticity is considerable.

### 3.4. Debye temperature

The Debye temperature ( $\theta_D$ ) is an important fundamental parameter, it is closely related to many physical properties of solids, such as specific heat, elastic stiffness constants and melting temperature [43]. Determination of  $\theta_D$  at a low temperatures, from elastic constants, will be the same as that obtained from specific heat measurements, since at low temperature the vibrational excitations arise solely from acoustic modes, i.e., when  $\theta_D$  is associated with lattice vibrations. Hence  $\theta_D$  may be estimated from the average sound velocity  $v_m$  [39,44–46] by the following equation:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (23)$$

where  $h$  is Planck's constant,  $k$  is Boltzmann's constant,  $N_A$  is Avogadro's number,  $\rho$  is the density,  $M$  is the molecular weight, and  $n$  is the number of atoms in the unit cell. The average sound velocity  $v_m$  can be calculated as follows [47]:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (24)$$

where:

$$v_l = \left[ \left( B + \frac{4G}{3} \right) / \rho \right]^{1/2} \quad \text{and} \quad v_t = (G/\rho)^{1/2}$$

$v_l$  and  $v_t$  are respectively the longitudinal sound velocity and transverse sound velocity. Debye temperature and sound velocities of TiCr<sub>2</sub> and (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub>, compared with the available theoretical results, are given in Table 6.

The Debye temperature of C15-TiCr<sub>2</sub> is lower than C15-(Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> one, and the value of  $\theta_D$  of C36-TiCr<sub>2</sub> is smaller than that of C36-(Ti,Mg)Cr<sub>2</sub>. The Debye temperature increases as one moves

**Table 6**

The calculated longitudinal, transverse and average sound velocities ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$ ) and Debye temperatures ( $\theta_D$ ) for TiCr<sub>2</sub> and (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> compounds in C15 and C36 structures.

Crystals	Structure	$v_l$ (m/s)	$v_t$ (m/s)	$v_m$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
TiCr <sub>2</sub>	C15	6269	3456	3852	673
		9041 <sup>a</sup>	5222 <sup>a</sup>		523 <sup>a</sup>
(Ti,Mg)Cr <sub>2</sub>	C36	6038	3198	3634.6 <sup>b</sup>	451.9 <sup>b</sup>
				687	
(Ti,Mg)Cr <sub>2</sub>	C15	7615	4361	4845	698
	C36	7528	4508	4988	791

<sup>a</sup> LMTO [16].

<sup>b</sup> PP [17].

from TiCr<sub>2</sub> to (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> (672.80–698.13 for cubic system, and 686.90–791.01 for hexagonal system).

## 4. Conclusion

In this work, we performed an ab initio study to investigate the phase stability of TiCr<sub>2</sub> and the alloying ability of (Ti,Mg)(Mg,Cr)<sub>2</sub> and calculate their elastic and thermal properties.

For TiCr<sub>2</sub>, the obtained structural parameters in C15, C14 and C36 phases are in good agreement with the experimental and calculated data. The formation enthalpies show that this compound is thermodynamically stable in C15 and C36 phases, since C15 is a ground state structure and C36 is an intermediate state.

For (Ti,Mg)(Mg,Cr)<sub>2</sub>, the calculated enthalpies of formation of the (Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)Cr<sub>2</sub> and Ti(Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2-x</sub>) systems reveal that magnesium prefers to substitute Ti, and the formation of the (Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)Cr<sub>2</sub> alloy with  $x_{Mg}^{Molar} = 4.16\%$  is favored. Moreover, the lattice parameters and enthalpies of formation of (Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)Cr<sub>2</sub> are predicted. The elastic constants of TiCr<sub>2</sub> and (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> in both cubic and hexagonal structures are estimated using stress-strain method and the results satisfy all of the mechanical stability criteria.

The mechanical parameters, such as bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young's modulus  $E$ , Poisson's ratio  $\nu$  and anisotropy value  $A$ , are also derived. The ductility of these compounds is discussed in terms of the  $B/G$  ratio and the plasticity by the value of  $C_{11}-C_{12}$ . The results indicate that (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub> is harder, more brittle and much stiffer than TiCr<sub>2</sub> and both materials are not good lubricants. Finally, the obtained Debye temperature of TiCr<sub>2</sub> is smaller than that of (Ti,Mg)Cr<sub>2</sub>.

## References

- [1] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Intermetallics* 12 (2004) 13.
- [2] E. Olzi, F.C. Matarotta, P.J. Setina, *J. Less-Common Met.* 139 (1988) 123.
- [3] K. Inoue, K. Tachikawa, *IEEE Trans. Magn.* 15 (1979) 635.
- [4] M.B. Moffett, A.E. Clark, M. Wun-Fogle, J. Lindberg, J.B. Teter, E.A. McLaughlin, *J. Acoust. Soc. Am.* 89 (1991) 1448.
- [5] F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guegan, *Appl. Phys. A* 72 (2001) 225.
- [6] D.G. Ivey, D.O.Z. Northwood, *Phys. Chem.* 147 (1986) 191.
- [7] J.F. Fernandez, J. Bodega, C.R. Sánchez, *J. Alloy. Compd.* 356 (2003) 343.
- [8] D.G. Ivey, D.O. Northwood, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 321.
- [9] S. Hong, C.L. Fu, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 094109.
- [10] R.L. Berry, G.V. Raynor, *Acta Cryst.* 6 (1953) 178.
- [11] C. Potzies, K.U. Kainer, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 281.
- [12] K. Shannon, *Engineered casting solution* (2006) 24.
- [13] E.F. Emley, *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [14] H. Anton, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 5 (1997) 449.
- [15] Z.S. Nong, J.C. Zhu, Y. Cao, X.W. Yang, Z.H. Lai, Y. Liu, *Physica B* 419 (2013) 11.
- [16] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [17] X.Q. Chen, W. Wolf, R. Podlucky, P. Rogl, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 174101.
- [18] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [19] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [20] P.E. Blochl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [21] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [22] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [23] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [24] J.B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 3107.
- [25] L. Tarschisch et al., *Phys. Z. Sovietunion* 5 (1934) 503.
- [26] F. Laves et al., *Metallwirtschaft* 14 (1935) 645.
- [27] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1991.
- [28] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [29] F.B. Cuff, N.J. Grant, C.F. Floe, *Metall. Petrol. Eng. (Trans. AIME)* 194 (1952) 848.
- [30] R.P. Elliott, W. Rostocker, *Trans. Am. Soc. Metal.* 50 (1958) 617.
- [31] J. Pavlů, J. Vřeš'ál, M. Šob, *CALPHAD: Comput. Coupl. Phase Diag. Thermochem.* 34 (2010) 215.
- [32] H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* 23 (2002) 382.
- [33] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*: Taubner, Leipzig, 1928.
- [34] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Meth.* 9 (1929) 55.
- [35] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, J.M. Schneider, *Solid State Commun.* 129 (2004) 589.
- [36] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, Z.J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 021917.
- [37] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *McGraw-Hill*, New York, 1973.

- [38] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (823) (1954) 43.
- [39] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Physica B* 405 (2010) 4615.
- [40] D. Nguyen-Manh, V. Vitek, A.P. Horsfield, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 255.
- [41] L. Vitos, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, *Nature Mater.* 2 (2003) 25.
- [42] E.S. Yousef, A. El-Adawy, N. El-KheshKhany, *Solid State Commun.* 139 (2006) 108.
- [43] H.Z. Wang, Y.Z. Zhan, M.J. Pang, *Comput. Mater. Sci* 54 (2012) 16.
- [44] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [45] G.Z. Jia, L.J. Yang, *Physica B.* 405 (2010) 4561.
- [46] C.H. Hu, D.M. Chen, Y.M. Wang, K. Yang, *J. Alloy. Compd.* 450 (2008) 369.
- [47] J. Feng, J.C. Chen, B. Xiao, C.T. Zhou, Z.J. Hong, R. Zhou, *Physica B* 404 (2009) 2461.

## Résumé :

Ces dernières années, les intermétalliques de type phases de Laves jouent un rôle prépondérant dans le domaine de la métallurgie, l'aéronautique, l'automobile, ainsi que dans le stockage de l'énergie. Ces matériaux font l'objet d'un très grand nombre de travaux où l'on recherche des propriétés électroniques et mécaniques particulières. Le développement de plusieurs méthodes de calculs *ab initio* de plus en plus précises combiné avec toutes les potentialités de l'outil informatique, permet aujourd'hui d'étudier les propriétés de ces matériaux. Dans ce contexte, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour examiner la stabilité structurale, les propriétés électroniques, et de prédire les propriétés mécaniques et thermiques du  $TiCr_2$  et  $(Ti,Mg)(Mg,Cr_2)$ . Les hydrides de ces matériaux sont aussi abordés à travers l'étude de leurs propriétés structurales et électroniques.

**Mots clés :** Phase de Laves, propriétés mécaniques, stockage de l'hydrogène, DFT.

## Abstract :

The intermetallic compounds of the Laves phase group play in these recent years a significant role in the field of metallurgy, aerospace, automotive, as well as in energy storage. These materials are subject of a very great number of works where one seeks specific electronic and mechanical properties. The development of several increasingly precise *ab initio* methods of calculating, combined with all the potentialities of the computer tools, makes it possible today to study the properties of these materials. In this context, we used the functional theory of density (DFT) to examine the structural stability, electronic properties, and predict the mechanical and thermal properties of  $TiCr_2$  and  $(Ti,Mg)(Mg,Cr_2)$ . Hydrides of these materials are also considered through the study of their structural and electronic properties.

**Key words:** Laves phase, mechanical properties, hydrogen storage, DFT.

## ملخص:

لعبت السبائك من نوع Laves في السنوات الأخيرة دوراً أساسياً في مجال علم التعدين والطيران والسيارات وكذلك في مجال تخزين الطاقة. تخضع هذه المواد لعدد كبير من الأعمال والأبحاث حيث تتم دراسة خصائص إلكترونية وميكانيكية معينة. ومن جهة أخرى فإن تطور أساليب الحساب النظري، حالياً، يسمح بدراسة خصائص المواد بأكثر دقة وفعالية.

وفي هذا السياق، استخدمنا نظرية (DFT) من أجل دراسة الاستقرار البنيوي وكذا الخصائص الإلكترونية، وتنبؤ الخواص الميكانيكية والحرارية لكل من  $TiCr_2$  و  $(Ti,Mg)(Mg,Cr_2)$ . كما تطرقنا أيضاً لدراسة هيدرات هذه المواد من خلال دراسة خصائصها البنيوية والإلكترونية.

**كلمات مفتاحية:** سبائك Laves ، خصائص ميكانيكية، تخزين الطاقة ، DFT