

N° d'ordre : 3814

THÈSE
PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
Par **M. Adel F. Al Alam**
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR

Spécialité :
PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**Modélisation au sein de la DFT des propriétés des
structures électronique et magnétique et de liaison
chimique des Hydrures d'Intermétalliques**

Soutenue le 26 Juin 2009

Après avis de :

Mme. BARAILLE Isabelle	Professeur	Rapporteur
M. EYERT Volker	Professeur associé	Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

M. DELMAS Claude	Directeur de recherche	Président
Mme. BARAILLE Isabelle	Professeur	Rapporteur
M. EYERT Volker	Professeur associé	Rapporteur
M. PÖTTGEN Rainer	Professeur	Examineur
M. BOBET Jean-Louis	Professeur	Examineur
M. MATAR Samir	Directeur de recherche	Directeur de thèse

-2009-

**Modélisation au sein de la DFT des propriétés des
structures électronique et magnétique et de liaison
chimique des Hydrures d'Intermétalliques**

par

Adel F. AL ALAM

Cette thèse est dédiée à la mémoire de :

Elias Léon El Zoghbi

Tony Léon El Zoghbi

Youssef Michel El Zoghbi

Elias Youssef El Hikri

Riyad Abi Khattar

et 10000 autres héros ... Nous continuerons ...

“Fiat voluntas tua sicut in caelo et in terra”

Abstract

This thesis presents an *ab initio* study of several classes of intermetallics and their hydrides. These compounds are interesting from both a fundamental and an applied points of view. To achieve this aim two complementary methods, constructed within the DFT, were chosen : (i) pseudo potential based VASP for geometry optimization, structural investigations and electron localization mapping (ELF), and (ii) all-electrons ASW method for a detailed description of the electronic structure, chemical bonding properties following different schemes as well as quantities depending on core electrons such as the hyperfine field. A special interest is given with respect to the interplay between magnetovolume and chemical interactions (metal-H) effects within the following hydrided systems : binary Laves (e.g. ScFe_2) and Haucke (e.g. LaNi_5) phases on one hand, and ternary cerium based (e.g. CeRhSn) and uranium based (e.g. $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$) alloys on the other hand.

Résumé

Cette thèse présente une étude modélisatrice de différentes familles d'intermétalliques et de leurs hydrures qui présentent un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Deux méthodes complémentaires construites au sein de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) ont été choisies : d'une part celle à base de pseudo-potentiels (VASP) pour l'optimisation géométrique, la recherche structurale et la cartographie de localisation électronique (ELF), d'autre part celle de type « tous-électrons » (ASW), pour une description détaillée de la structure électronique, des propriétés de liaison chimique suivant différents schémas et des quantités impliquant les électrons de cœur comme le champ hyperfin. Un accent particulier est mis sur les rôles compétitifs des effets magnétovolumiques par rapport à ceux chimiques (liaison métal-H) dans les phases hydrurées, binaires de Laves (ex. ScFe_2) et de Haucke (ex. LaNi_5) et ternaires à base de cérium (ex. CeRhSn) et d'uranium (ex. $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$).

Préface

Cette thèse présente mes travaux de recherche en doctorat menés entre 2007 et 2009 à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS), de l'Université Bordeaux 1. L'objectif a été d'étudier, par modélisation dans le cadre quantique de la fonctionnelle densité (DFT), différentes familles d'intermétalliques et leurs hydrures. En effet, cette thématique est connue à l'Institut dans une mouvance expérimentale. L'originalité de l'approche que nous avons utilisée réside dans le traitement théorique de ces systèmes compte tenu de deux effets compétitifs : (i) l'effet magnétovolumique et (ii) l'effet de liaison chimique métal-H. Les calculs ont été effectués en utilisant les moyens du Pôle M3PEC-Mésocentre (Modélisation Microscopique et Mésoscopique en Physique dans l'Environnement et en Chimie) de l'Université Bordeaux 1. Les travaux ont fait appel et bénéficié de collaborations scientifiques avec des universités et des chercheurs à l'étranger et localement. Nous apprécions les échanges scientifiques avec l'Université Saint-Esprit de Kaslik (USEK) au Liban représentée par le Prof. Naïm Ouaini (Doyen de la Faculté des Sciences et de Génie Informatique) et l'Université Libanaise Faculté des Sciences Section II représentée par le Dr. Michel Nakhl. Le groupe du Prof. Rainer Pöttgen, à l'Institut für Anorganische und Analytische Chemie de l'Université Münster en Allemagne, a synthétisé différents intermétalliques ternaires à base de terres rares, notamment le cérium, dont nous avons calculé la structure électronique et évalué les propriétés de liaison chimique. Il est important de signaler le travail effectué avec le Prof. Bernard Chevalier à L'ICMCB portant sur les propriétés physiques de l'hydruration. Ces diverses collaborations ont engendré une dizaine de publications parues en indexation ou en cours de production dans des journaux scientifiques à comité de lecture. Ce manuscrit décrit, après une partie introductive dans laquelle le concept physico-écologique des hydrures et les bases théoriques utilisées sont exposés, les résultats obtenus sur la modélisation des structures électroniques des différents systèmes. Les propriétés magnétiques des systèmes à électrons itinérants d'une part et localisés d'autre part sont rapidement apparues comme le point central de ces études.

Bordeaux, Mai 2009
Adel F. AL ALAM

Publications dans des périodiques à comité de lecture

1. S. F. Matar, J. F. Riecken, B. Chevalier, R. Pöttgen, A. F. Al Alam et V. Eyert. “**Electronic and magnetic properties and chemical bonding of CeMSn (M = Rh, Ru) from first principles**”. *Physical Review B*, Volume 76 (2007) 174434 (6 pages).
2. B. Chevalier, E. Gaudin, A. F. Al Alam, S. F. Matar, F. Weill, B. Heying et R. Pöttgen. “**Different cerium valence transitions observed by hydrogenation of the ternary germanides CeRhGe and CeIrGe - structure, physical properties and chemical bonding**”. *Zeitschrift für Naturforschung*, Volume 63b (2008) Pages 685-694.
3. W. Hermes, A. F. Al Alam, S. F. Matar et R. Pöttgen. “**Structure and properties of RERhZn (RE = La, Ce, Pr, Nd)**”. *Solid State Sciences*, Volume 10 (2008) Pages 1895-1904.
4. J. F. Riecken, A. F. Al Alam, B. Chevalier, S. F. Matar et R. Pöttgen. “**Structure and chemical bonding of PrRuSn**”. *Zeitschrift für Naturforschung*, Volume 63b (2008) Pages 1062-1068.
5. S. F. Matar et A. F. Al Alam. “**First principles study of the electronic and magnetic structure of U₂Ni₂SnH₂**”. *New Journal of Physics*, Volume 10 (2008) 083013 (11 pages).
6. A. F. Al Alam, S. F. Matar, N. Ouaini et M. Nakhl. “**Hydrogen insertion effects on the magnetic properties and chemical bonding within C14 laves phase ScFe₂**”. *Progress in Solid State Chemistry*, Volume 36 (2008) Pages 192-212.
7. A. F. Al Alam, S. F. Matar, N. Ouaini et M. Nakhl. “**Interplay of negative pressure and hydrogen chemical effects in CeRhSn from first principles**”. *European Physical Journal*, Volume 65 (2008) Pages 491-498.
8. A. F. Al Alam, S. F. Matar, M. Nakhl et N. Ouaini. “**Crystal and electronic structure changes brought by hydrogen within LaNi₅ : ab initio study**”. *Solid State Science*, Volume 11 (2009) Pages 1098-1106.
9. T. Harmening, A. F. Al Alam, S. F. Matar, H. Eckert et R. Pöttgen. “**Structure, chemical bonding and ⁴⁵Sc solid state NMR of Sc₂RuSi₂**”. *Solid State Sciences*, Volume 11 (2009) 1239-1245.
10. S. Tencé, G. André, E. Gaudin, P. Bonville, A. F. Al Alam, S. F. Matar, W. Hermes, R. Pöttgen et B. Chevalier. “**Huge influence of hydrogenation on the magnetic properties and structures of the ternary silicide NdMnSi**”. *Journal of Applied Physics*, Mai 2009. (En production)

Nomenclature

Abbreviations les plus couramment utilisées :

AF	Antiferromagnétique (<i>Antiferromagnetic</i>)
APW	Onde plane augmentée (<i>Augmented plane wave</i>)
ASA	Approximation de la sphère atomique (<i>Atomic sphere approximation</i>)
ASW	Onde sphérique augmentée (<i>Augmented spherical wave</i>)
B₀	Module de compressibilité (<i>Bulk modulus</i>)
BC	Bande de conduction (<i>Conduction band</i>)
BV	Bande de valence (<i>Valence band</i>)
BZ	Zone de Brillouin (<i>Brillouin zone</i>)
COHP	Population hamiltonienne d'orbitales cristallines (<i>Crystal orbital hamiltonian population</i>)
COOP	Population de recouvrement d'orbitales cristallines (<i>Crystal orbital overlap population</i>)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density functional theory</i>)
ec	électrons de conduction (<i>conduction electrons</i>)
ECOV	Critère de liaison de l'énergie covalente (<i>Covalent bond energy criteria</i>)
ELF	Fonction de localisation électronique (<i>Electron localization function</i>)
E_F	Energie de Fermi (<i>Fermi energy</i>)
ε_{xs}	Eclatement dû aux interactions d'échanges magnétiques (<i>exchange splitting energy</i>)
GGA	Introduction d'un gradient à l'approximation LDA (<i>Generalized gradient approximation</i>)
GS	Groupe d'espace (<i>Space group</i>)
FM	Ferromagnétique (<i>Ferromagnetic</i>)
LDA	Approximation de la densité locale (<i>Local density approximation</i>)
NM	Non-magnétique (<i>Non-magnetic</i>)
NSP	Spin non polarisé (<i>Non spin polarized</i>)
PAW	Pseudo-potentiel et onde augmentée (<i>Projector augmented wave</i>)
PP	Pseudo-potentiel (<i>Pseudo-potential</i>)
SP	Spin polarisé (<i>Spin polarized</i>)

Remerciements

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer ma plus grande gratitude envers le Dr. Claude Delmas, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon doctorat dans les meilleures conditions possibles. Mes remerciements les plus profonds vont à mon Directeur de thèse, le Dr. Samir F. Matar, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur les « à-côtés », scientifiques et humains. La rigueur qui a guidé son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et discuter les projets de publications, de communications et surtout ce manuscrit de thèse ont été vraiment appréciés. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et sa famille : Diana et Elias. Je remercie sincèrement les Profs. Isabelle Baraille et Volker Eyert pour le temps passé à la lecture critique de ce manuscrit. Je souhaite également remercier les Profs. Rainer Pöttgen et Jean-Louis Bobet pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. J'adresse mes remerciements, pour l'accueil chaleureux, à la totalité des membres du Groupe VI (Sciences Moléculaires : Matériaux Photo-, Piézo-, et thermo-sensibles) de l'ICMCB représentés par le Dr. Jean-François Létard, animateur scientifique du groupe. Je veux également adresser mes remerciements pour les diverses contributions aux aspects techniques (principalement informatiques) de cette thèse. En premier lieu, au pôle de calcul scientifique M3PEC de l'Université Bordeaux 1 pour la mise à disposition des supercalculateurs sur lesquels mes travaux ont pu être effectués et pour les aides ponctuelles que m'ont apportées les messieurs Jacques Bernard et Nguyen Nguyen Ki. Il est important de signaler la disponibilité des membres du service informatique de l'ICMCB : les messieurs Bernard Lestienne, Michel Gonzalez et Fabien Palencia. Je remercie M. Stéphane Toulon, responsable de la bibliothèque de l'ICMCB, pour les recherches effectuées, et la mise à disposition de quelques ouvrages-références. Je tiens également à remercier Mme Carole Malburet, responsable du service des missions, pour ses maintes efforts de m'assurer et les membres du jury les meilleures conditions de déplacement et d'accommodation. Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents et mes frères ainsi qu'à tous mes proches pour leur soutien ces deux ans. Et plus encore sans eux, cela aurait été beaucoup, beaucoup plus difficile ...

Table des matières

Titre	ii
Dédicace	iii
Abstract	v
Résumé	vii
Préface	ix
Publications dans des périodiques à comité de lecture	xi
Nomenclature	xiii
Remerciements	xv
Table des matières	xx
Liste des figures	xxiii
Liste des tableaux	xxvi
 1 Introduction	 1
1.1 Objectifs de la thèse	2
1.2 Structuration de la thèse	4
 2 Composés intermétalliques et hydrures	 5
2.1 Familles d'intermétalliques et leurs hydrures	6
2.2 Optimisation des propriétés de stockage	7
2.3 Intérêt fondamental des hydrures	8
2.4 Application et potentialité des hydrures	9
2.4.1 Machines thermodynamiques à hydrures	9
2.4.2 Stockage de l'hydrogène et ses isotopes	10
2.4.3 Applications en électrochimie	10
2.4.4 Autres applications	10
 3 Aperçu sur le cadre théorique	 13
3.1 L'approche de Hartree	14
3.2 Approximation de Hartree-Fock	15
3.2.1 Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange	16
3.2.2 Problème de la corrélation, trou de Coulomb	17
3.3 Les débuts de la DFT	18

3.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	19
3.4.1	Note sur les équations de Kohn-Sham	22
3.4.2	Formulation de l'échange-corrélation	22
3.5	Les fonctionnelles de la DFT	24
3.5.1	L'approche locale de la densité	24
3.5.2	L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité	24
3.5.3	Implications de la LSDA	25
3.5.4	Schémas de paramétrisation de la LSDA	26
3.5.5	Améliorations sur l'approximation locale	27
3.6	Méthodes de calculs	28
4	Les Phases Binaires de Laves et leurs Hydrures : $AT_2 - H_x$	29
4.1	Généralités sur les phases de Laves	30
4.2	Caractéristiques cristallographiques	32
4.3	Applications	34
4.4	Intérêt de l'étude de la phase C14 : $ScFe_2$	36
4.5	Résultats de l'optimisation géométrique	37
4.5.1	Structure cristallographique : équilibre et stabilité	37
4.5.2	Equilibre et stabilité	39
4.5.3	Analyse topologique de la localisation électronique : fonction ELF	41
4.6	Résultats des calculs tous-électrons	42
4.6.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin	43
4.6.2	Calculs tenant compte de la polarisation du spin	46
4.6.3	Effets de l'expansion anisotrope due à l'hydrogène dans $ScFe_2$	54
4.7	Conclusion	54
5	Les Phases Binaires de Haucke et leurs Hydrures : $AT_5 - H_x$	57
5.1	Caractéristiques cristallographiques de l'intermétallique pur et ses phases hydrurées	59
5.2	Les calculs utilisant des pseudo-potentiels	61
5.2.1	Résultats de l'optimisation géométrique	61
5.2.2	Quantités à l'équilibre : énergie, volume et module de com- pressibilité	63
5.2.3	Analyse topologique de la localisation électronique : fonction ELF	65
5.3	Résultats des calculs tous-électrons	67
5.3.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin	68
5.3.2	Calculs tenant compte de la polarisation du spin	71
5.4	Conclusion	74

6	Intermétalliques ternaires à base de Ce et leurs hydrures	77
6.1	Propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium	79
6.2	Changement des propriétés physiques apporté par l'insertion d'hydrogène	80
6.3	Compétition entre interactions de type Kondo et RKKY : diagramme de Doniach	80
6.4	Classification des intermétalliques et leurs hydrures dans le diagramme de Doniach	81
6.5	Structure et propriétés physico-chimiques	83
6.5.1	L'intermétallique CeRhSn et son hydrure	83
6.5.2	L'intermétallique CeRuSn	83
6.6	Remarques sur le traitement calculatoire des systèmes aux électrons fortement corrélés	86
6.7	Résultats de l'optimisation géométrique : CeRhSn-H _x	87
6.7.1	Analyse topologique de la densité électronique : isosurfaces	89
6.8	Calculs tous-électrons des modèles CeRhSn-H _x	90
6.8.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin	90
6.8.2	Configurations tenant compte de la polarisation du spin	95
6.9	Calculs tous-électrons de CeRuSn	96
6.9.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin	97
6.9.2	Calculs en polarisation du spin : trivalence et valence intermédiaire du cérium	98
6.10	Conclusion	99
7	Intermétalliques ternaires à base de U et leurs hydrures	101
7.1	Structure cristalline et propriétés physico-chimiques	103
7.2	Résultats des calculs tous-électrons	105
7.2.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin	105
7.2.2	Calculs tenant compte de la polarisation du spin et ordres magnétiques	110
7.3	Conclusion	116
8	Conclusions générales et perspectives	119
A	Les méthodes de calcul à base de pseudo-potentiels	121
A.1	Théorème de Bloch et ondes planes	122
A.2	Approximations générales	122
A.3	Les pseudo-potentiels ultra-doux	123
A.4	Pseudo-potentiel et onde augmentée : PAW	125

B Les méthodes tous-électrons	127
B.1 La méthode ASW	128
B.2 L'approximation ASA et ses implications	128
B.3 Développement du formalisme de la méthode ASW	129
B.4 La méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz	132
 C Analyse des liaisons chimiques et des propriétés mécaniques	 135
C.1 Les critères COOP, COHP et ECOV	136
C.2 Les fonctions de localisation électronique : ELF	137
C.3 Mesure de la résistance au changement de volume pour un solide : Module de compressibilité	138
 Bibliographie	 146

Table des figures

4.1	Structures cristallines des phases de Laves : MgZn_2 (C14) (a), MgCu_2 (C15) (b) et MgNi_2 (C36) (c).	33
4.2	Energie en fonction du volume de ScFe_2 dans les structures modèles C15, C14 et C36 (a) et ScFe_2H_2 dans la structure C14 (b). Une seule unité formulaire est prise en compte pour faciliter la comparaison entre modèles.	40
4.3	ScFe_2H_2 : cartographie de la fonction de localisation électronique (ELF) projetée suivant les plans $z = 0,25$ (a) et $x = 0,77$ (b). Tous les atomes du sous-réseau Fe1 sont marqués afin de les différencier des atomes Fe2. L'environnement tétraédrique $[\text{Sc}_2\text{Fe}_2]$ de l'hydrogène est montré par des lignes pleines liées entre elles.	42
4.4	Calculs non-magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites dans ScFe_2 (a) et ScFe_2H_2 (b).	43
4.5	Liaisons chimiques dans une configuration non-magnétique : ECOV projetées pour les interactions métal-métal dans ScFe_2 (a) et ScFe_2H_2 (b).	46
4.6	Calculs magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites et pour chacune des deux orientations possibles du spin ($\uparrow$ et $\downarrow$) dans ScFe_2 (a) et ScFe_2H_2 (b).	48
4.7	Liaisons chimiques tenant compte de la polarisation du spin : tracés ECOV des spins $\uparrow$ et $\downarrow$ des interactions atomiques Sc-Fe1 dans ScFe_2	52
4.8	ScFe_2H_2 : liaisons chimiques au sein du critère ECOV des interactions metal-H des projections spin- $\uparrow$ (a) et spin- $\downarrow$ (b).	53
5.1	Structures cristallographiques de : LaNi_5 (a), LaNi_5 en mettant en relief le site octaédrique 3f de l'insertion de H (b) et l'hydrure $\beta 1$ de composition $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$ ($Z = 1$) (c). Pour la structure du modèle $\beta 1$, les différents sites d'insertion de l'hydrogène ainsi que leurs environnements atomiques sont mis en évidence.	60

5.2	Tracés des courbes $E(V)$ de : LaNi_5 et l'hydrure intermédiaire LaNi_5H_3 ($Z = 1$) (a) et les hydrures $\beta 1$ et $\beta 2$ ainsi que les hydrures intermédiaires aux symétries de l'intermétallique pur ($P6/mmm$) et du modèle β ($P6_3mc$) (b).	64
5.3	Cartographie de la fonction de localisation électronique (ELF) de : LaNi_5 suivant les plans (1 1 0) (a) et (1 0 0) (b) et l'hydrure $\beta 1$ suivant le plan (1 1 0) (c). Dans ce dernier cas, les environnements atomiques de l'hydrogène sont montrés par des traits pleins liés entre eux.	66
5.4	Calculs non-magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites dans LaNi_5 (a) et son hydrure $\beta 1$ (b). Dans le cas du modèle $\beta 1$ les PDOS des atomes H sont artificiellement multipliés par un facteur de 10 pour une illustration plus claire.	69
5.5	Liaisons chimiques dans une configuration non-magnétique : ECOV projetées pour les interactions métal-métal dans LaNi_5 (a) et son hydrure $\beta 1$ (b).	71
5.6	Liaisons chimiques au sein du critère ECOV pour les interactions metal-H de la configuration NM de l'hydrure $\beta 1$	73
6.1	Diagramme de Doniach : positions expérimentales d'intermétalliques CeTX et leurs hydrures. Ici $T = \text{Ni, Pd}$ et $X = \text{In, Sn}$ (cf. le texte pour de plus amples détails).	81
6.2	Structures cristallographiques de : (a) CeRhSn mettant en relief les prismes trigonaux $[\text{Ce}_6]$ qui s'empilent pour former la maille, (b) $\text{CeRhSnH}_{1,33}$ montrant les sites tétraédriques $[\text{Ce}_3\text{Rh}_2]$ où se trouvent les atomes H, (c) CeRuSn projeté suivant l'axe monoclinique b et mettant en relief les réseaux tridimensionnels $[\text{RuSn}]$ et (d) CeRuSn montrant les sphères de coordination de Ce1 et Ce2 (cf. le texte pour de plus amples détails).	84
6.3	Schéma de principe mettant en relief les tracés des densités d'états obtenus de : (a) un modèle utilisant LDA, où la corrélation électronique est faible, et (b) un modèle utilisant LDA+U, où la corrélation est forte.	87
6.4	Cartographie de la densité électronique du modèle $\text{CeRhSnH}_{1,33}$: isosurfaces de valeur 0,33 (a) et projection des isosurfaces suivant un plan perpendiculaire à l'axe b et traversant les atomes, Rh2 et H (b). Les dessins sont faits par le logiciel VMD [136].	89
6.5	Calculs non-magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites dans CeRhSn (a) et $\text{CeRhSnH}_{1,33}$ (b). Les PDOS des sites de H sont artificiellement multipliés par 5 pour améliorer la présentation.	91

6.6	Liaisons chimiques dans une configuration non-magnétique : COOP des interactions métal-métal de CeRhSn (a), CeRhSnH _{1,33} (b) et des liaisons H-métal de CeRhSnH _{1,33} (c).	94
6.7	Calculs tenant compte de la polarisation du spin dans le modèle CeRhSnH _{1,33} : tracés PDOS des configurations ferromagnétique (a) et antiferromagnétique (b).	95
6.8	Tracés des densités d'états projetées par site (PDOS) de CeRuSn : configurations NSP (a) et SP (b).	97
6.9	Calculs non-magnétiques de CeRuSn : tracés COOP des interactions métal-métal des sous-structures 1 (a) et 2 (b).	98
7.1	Structure cristallographique de U ₂ Ni ₂ H ₂ : (a) la projection met en relief les chaînes formées de pyramides trigonales suivant l'axe <i>c</i> ainsi que les sites 8k d'insertion de l'hydrogène numérotés par les chiffres 1 et 2 ; (b) montre une projection du dihydruure suivant le plan <i>ab</i> où les atomes U porteurs de moments magnétiques sont arrangés sous forme d'un carré.	104
7.2	Calculs non-magnétiques : tracés PDOS pour U ₂ Ni ₂ Sn (a) et U ₂ Ni ₂ SnH ₂ (b).	107
7.3	Calculs non-magnétiques : tracés COOP des interactions métal-métal dans U ₂ Ni ₂ Sn (a) et U ₂ Ni ₂ SnH ₂ (b).	109
7.4	Calculs non-magnétiques pour U ₂ Ni ₂ SnH ₂ : tracés COOP des interactions métal-H (a) et iCOOP mettant en relief les surfaces intégrées des COOP pour les interactions U-H et Ni-H (b).	110
7.5	Calculs tenant compte de la polarisation du spin dans U ₂ Ni ₂ SnH ₂ : tracés PDOS des configurations ferromagnétique (a) et antiferromagnétique (b).	113
7.6	Projections sur le plan <i>ab</i> des six sous-groupes de Shubnikov pour U ₂ Ni ₂ Sn : les figures (a) et (b) illustrent les deux sous-groupes décrivant un arrangement colinéaire des moments magnétiques dans des ordres FM et AF respectivement ; les figures (c), (d), (e) et (f) illustrent les sous-groupes décrivant un arrangement non-colinéaire des moments magnétiques dans un ordre AF. Les moments magnétiques sont représentés par des vecteurs sur les atomes U occupant les sites 4h. Les symboles • et × indiquent un vecteur normal au plan <i>ab</i> entrant et sortant de ce plan respectivement.	115

Liste des tableaux

4.1	Exemples des composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. ^1Ln = lanthanide et ^2Ac = actinide.	31
4.2	Paramètres structuraux des phases de Laves. $^1z = 27/32$, $^2x_{T2} = 1/6$ et $^3z_{A1} = 3/32$	34
4.3	Résultats de l'optimisation géométrique pour ScFe_2 et son dihydrure. Les volumes correspondent à une u.f. et sont donnés tels expérience/équilibre. Les coordonnées internes sont présentées telles les valeurs initiale/finale des calculs d'optimisation géométrique.	38
4.4	Résultats des calculs magnétiques pour ScFe_2 et son dihydrure. Les valeurs du produit $\text{In}(E_F)$ sont données pour les sous-réseaux Fe1/Fe2 respectivement. E_{rel} représente en eV les valeurs des énergies NSP/SP par u.f. de tous les modèles relatives à celle de l'intermétallique pur obtenue par le calcul non-magnétique ($E_0 = -89859,409$ eV). Les moments magnétiques sont exprimés en μ_B . Le terme de contact de Fermi H_{FC} du champ hyperfin et sa contribution de cœur $H_{FC}^{cœur}$ sont exprimés en kGauss.	45
5.1	Optimisation géométrique dans la méthode VASP (PAW-GGA) : paramètres internes des modèles $\beta 1$ et $\beta 2$ de l'hydrure saturé $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$ ($Z = 1$).	62
6.1	Paramètres structuraux de CeRhSn et CeRuSn : $^1(x_{Ce} = 0,414)$; $^2(x_{Ce1} = 0,139$ et $z_{Ce1} = 0,415)$; $^3(x_{Ce2} = 0,123$ et $z_{Ce2} = 0,906)$; $^4(x_{Ru1} = 0,183$ et $z_{Ru1} = 0,648)$; $^5(x_{Sn} = 0,750)$; $^6(x_{Ru2} = 0,198$ et $z_{Ru2} = 0,197)$; $^7(z_H = 0,176)$; $^8(x_{Sn1} = 0,426$ et $z_{Sn1} = 0,347)$; $^9(x_{Sn2} = 0,404$ et $z_{Sn2} = 0,849)$	85
6.2	Résultats de l'optimisation géométrique pour CeRhSn et les modèles CeRhSnH_x . Les paramètres internes de départ x_{Ce} , x_{Sn} et z_H de départ sont donnés dans le tableau 6.1.	88

6.3	Résultats des calculs ASW de CeRhSn et des modèles CeRhSnH _x : $E_{relative}^{NSP}$ représente l'énergie totale d'un modèle rapportée à celle de CeRhSn dans le cadre des calculs NSP. $E_{relative}^{SP}$ est l'énergie totale d'un modèle obtenue des calculs SP rapportée à l'énergie totale NSP de l'intermétallique pur. Les quantités $ln(E_F)$ et $ln(E_F) _{exempt\ de\ H}$ représentent les produits de Stoner des modèles CeRhSnH _x avec et exempt de H respectivement. Les termes m_{Ce} représentent les mo- ments magnétiques portés par Ce.	92
7.1	Paramètres structuraux de U ₂ Ni ₂ Sn et U ₂ Ni ₂ SnH ₂ : ¹ (x _U = 0,1739); ² (x _U = 0,1788); ³ (x _{Ni} = 0,3750); ⁴ (x _{Ni} = 0,3747); ⁵ (x _H = 0,3859 et z _H = 0,5338).	103
7.2	Résultats des calculs pour les modèles U ₂ Ni ₂ Sn, U ₂ Ni ₂ SnH ₂ et U ₂ Ni ₂ SnH ₂ exempt de H : la quantité ΔE représente la différence entre l'énergie totale d'une configuration SP ou AF et l'énergie totale NSP pour un modèle. L'éclatement dû aux interactions d'échanges magnétiques ϵ_{xs} est donné pour la configuration SP des différents modèles. Les moments magnétiques totaux M et partiels m sont aussi rapportés pour les configurations SP et AF. Dans le cas AF, les moments totaux sont différenciés entre les spins- $\uparrow$ et les spins- $\downarrow$. Le terme m_{LS} correspond au moment magnétique dû au couplage spin-orbite.	111

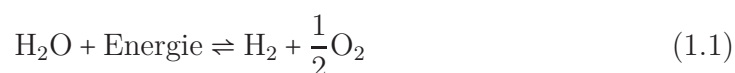
Introduction

Sommaire

1.1	Objectifs de la thèse	2
1.2	Structuration de la thèse	4

Les carburants fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) qui répondent en majeure partie à la demande d'énergie primaire dans le monde sont de plus en plus épuisés. La conjoncture économique actuelle prend en considération cette crise qui requiert des solutions rapides et efficaces. En outre, les produits de combustion de ces carburants causent un changement global du climat en induisant des phénomènes nocifs tels que l'échauffement global, l'élévation des vagues, l'épuisement de la couche d'ozone, les pluies acides, la pollution, etc. Ce changement climatique pose le plus grand danger pour l'environnement et par la suite pour l'existence de la vie sur la Terre à plus ou moins long terme.

Il est fortement annoncé que l'hydrogène deviendra, dans les prochaines décennies le moyen de stockage et de transport de l'énergie pour la plupart des véhicules et des dispositifs portatifs [1]. Ce raisonnement est principalement basé sur deux critères : (i) l'épuisement des ressources pétrolières, et (ii) la commodité relative de la production de l'hydrogène par rapport aux autres sources d'énergie (hydroélectrique, solaire, éolienne, géothermique, nucléaire et thermonucléaire), avec l'eau comme seule matière première requise. L'eau H_2O est le fournisseur primaire de l'hydrogène par le biais de la réaction réversible d'électrolyse :



L'hydrogène est utilisé *inter alia* pour générer l'énergie électrique dans les piles à combustible avec une efficacité double par rapport à celle des moteurs à explosion

allant de 20 à 30 % pour les moteurs d'essence et de 30 à 40 % pour les moteurs de diesel.

En face des avantages de l'hydrogène comme source d'énergie, de nombreux inconvénients s'opposent, dus principalement à son stockage. L'hydrogène comprimé à l'état gazeux occupe un volume énorme comparé à celui de l'essence produisant la même quantité d'énergie. L'hydrogène à l'état liquide est dix fois plus dense que dans son état gazeux, mais sa production et son entretien sont onéreux. La conversion chimique réversible de l'hydrogène moléculaire dans un métal présente une méthode alternative, attractive et sûre : le stockage de l'hydrogène à l'état solide. Près de cinquante métaux du tableau périodique présentent une capacité d'absorber l'hydrogène atomique en grande quantité jouant ainsi le rôle d'éponges à hydrogène. Les choix possibles des matériaux de stockage sont donc très grands. Certaines classes d'intermétalliques possèdent dans leurs structures des sites interstitiels permettant l'insertion d'atomes de petite taille (ex. H, N, C). Les composés d'insertion ainsi obtenus ont un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Quand l'hydrogène est l'atome inséré, nous parlons des hydrures. Ce mode de stockage a suscité un grand intérêt au sein des communautés scientifique et industrielle pendant les quatre dernières décennies. Il est important de signaler que des facteurs comme la taille et la forme de la cavité, la nature chimique des atomes environnants et les séparations interatomiques H-H et H-métal influencent le taux de l'insertion de l'hydrogène dans ces composés.

Sur le plan fondamental l'interaction de l'hydrogène avec les atomes de la structure hôte conduit à différents phénomènes comme la mise en ordre structurale, les effets chimiques, magnétovolumiques, etc.. Le cadre idéal pour leur examen est celui de la théorie quantique de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3] compte tenu de sa fiabilité dans le calcul des quantités énergétiques et des propriétés qui en dérivent. Plusieurs méthodes ont été construites au sein de la DFT et produisent des résultats précis pour la résolution des structures électroniques des matériaux [4]. Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et ont été installées, développées et éprouvées dans des travaux de thèses antérieurs au sein de l'ICMCB (Laboratoire de Chimie du Solide avant 1995) depuis une vingtaine d'années.

1.1 Objectifs de la thèse

Cette thèse présente une étude modélisatrice au sein de la DFT de deux classes d'intermétalliques et leurs hydrures : d'une part ceux des phases binaires de Laves AT_2H_x et de Haucke AT_5H_x , et d'autre part ceux des composés ternaires à base de cérium $CeTXH_x$ et à base d'uranium $U_2T_2XH_x$. L'élément A est un métal alcalin, un alcalino-terreux, un lanthanide, un actinide ou un métal de transition des groupes 3_B et 4_B . Les espèces atomiques T et X représentent respectivement un

métal de transition et un élément des groupes 13 à 15. La capacité massique de stockage de l'hydrogène dans ces systèmes est inférieure aux 2,5 %, limite requise pour les applications mobiles. Néanmoins, l'intérêt de leur étude réside dans la compréhension fondamentale du comportement de leur structure magnétique pour laquelle peu de travaux existent dans la littérature. Ce dernier aspect part de deux facteurs essentiels : (i) un facteur de taille compte tenu de l'expansion de la maille ou l'effet magnétovolumique, et (ii) un facteur électronique ou l'effet de liaison chimique dû notamment à l'interaction H-métal. Dans ce contexte, nous classons nos systèmes dans deux catégories : (i) les systèmes manifestant un magnétisme itinérant, notamment les phases binaires de Laves et de Haucke, dû aux caractères électronique et magnétique des états d de leurs sous-réseaux T, et (ii) les systèmes à électrons fortement corrélés, notamment les composés à base de cérium et d'uranium, où le magnétisme dépend du recouvrement des électrons des états f localisés de Ce et U avec ceux de la bande de conduction.

Dans notre recherche sur les hydrides nous avons choisi d'utiliser deux types de méthodes construites dans le cadre quantique de la DFT : (i) celles qui font appel à des pseudo-potentiels adaptés à l'optimisation géométrique ainsi qu'à la recherche des propriétés à l'équilibre et l'établissement de l'équation d'état (ici la méthode VASP) [5] et (ii) celles qui prennent en compte tout le cortège électronique permettant notamment d'accéder à des propriétés inhérentes aux électrons de cœur comme le terme de contact de Fermi du champ hyperfin (ici la méthode ASW) [6, 7]. Ces méthodes ont démontré leur efficacité à donner des résultats précis et fiables s'agissant de la simulation de la structure électronique des intermétalliques et de leurs hydrides. Un nombre important de publications sur des travaux réalisés à l'ICMCB en témoigne [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Les résultats obtenus montrent la contribution de chacun des constituants atomiques des systèmes étudiés à différents apports. Le comportement magnétique et la configuration de l'état fondamental sont soulignés. Les propriétés de liaison chimique sont extraites suivant différentes approches.

L'apport attendu de l'étude théorique de ces systèmes, menée dans cette thèse, se résume dans les points suivants :

- l'obtention d'une connaissance au niveau fondamental des propriétés des hydrides ainsi que de la façon dont celles-ci sont gouvernées par la structure électronique ;
- la simulation de la structure magnétique dans ces modèles itinérants (AT_2H_x et AT_5H_x) et localisés ($CeTXH_x$ et $U_2T_2XH_x$) afin de comprendre et commenter les résultats expérimentaux (ordre magnétique, moments, champ hyperfin, etc.) et de proposer par le biais des quantités calculées des corrections à introduire (ex. les effets relativistes du couplage spin-orbite) ;
- la mise en relief de la compétitivité ou complémentarité des effets magnétovolumiques et de liaison chimique dans le comportement magnétique, toujours

mal maîtrisés ;

- la proposition de contrôler les propriétés magnétiques en modélisant une occupation discrète des atomes H dans la matrice hôte ;
- la prédiction des stabilités structurale et magnétique par l'établissement d'équations d'états permettant de trouver les paramètres d'équilibre décrivant le système (énergies, volume, module de compressibilité, etc.) d'une part et l'analyse des densités d'états au niveau de Fermi d'autre part dans une théorie du champ moyen dite de Stoner.

1.2 Structuration de la thèse

Dans le cadre de cette thèse, le chapitre 2 a pour objectif la mise en contexte des généralités sur le stockage de l'hydrogène dans les intermétalliques. La description des outils numériques au sein de la DFT est présentée dans le chapitre 3. Le chapitre 4 est dédié à l'étude des phases binaires de Laves et leurs hydrures. Une attention particulière est donnée au système ScFe_2H_2 , de structure hexagonale du type C14, compte tenu du magnétisme de ses deux sous-réseaux de fer et de l'apport chimique de l'hydrogène sur les moments magnétiques et le terme de contact de Fermi du champ hyperfin. Dans le chapitre 5, l'intermétallique LaNi_5 , archétype des phases de Haucke, est revisité afin de comprendre la transformation structurale originale induite par H où deux hydrures sont obtenus : $\text{LaNi}_5\text{H}_{0,5}$ isotype de l'intermétallique pur et $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{12}$ ($Z = 1$) de groupe d'espace différent. Dans le chapitre 6 les hydrures des intermétalliques ternaires à base de cérium sont étudiés. Un mécanisme basé sur une augmentation discrète des atomes H dans la maille de l'intermétallique pur est proposé pour la recherche du seuil du changement du caractère de valence du cérium dans les modèles CeRhSnH_x ($0,33 \leq x \leq 1,33$). Les hydrures des composés à base d'uranium $\text{U}_2\text{T}_2\text{XH}_x$ font l'objet des recherches du chapitre 7. Ce dernier traite les problèmes intéressants de l'apport des recouvrements des orbitales $5f(\text{U})$ avec les ligands voisins ainsi que les effets relativistes du couplage spin-orbite sur le magnétisme de ces systèmes. Des conclusions sont tirées et des perspectives sont annoncées dans le chapitre 8.

Composés intermétalliques et hydrures

Sommaire

2.1	Familles d'intermétalliques et leurs hydrures	6
2.2	Optimisation des propriétés de stockage	7
2.3	Intérêt fondamental des hydrures	8
2.4	Application et potentialité des hydrures	9
2.4.1	Machines thermodynamiques à hydrures	9
2.4.2	Stockage de l'hydrogène et ses isotopes	10
2.4.3	Applications en électrochimie	10
2.4.4	Autres applications	10

Le problème du stockage de l'hydrogène n'a pas été encore résolu de façon pleinement satisfaisante à ce jour. Les réservoirs à très haute pression soulèvent de nombreux problèmes non négligeables (sécurité en cas de choc, coût et entretien des compresseurs). L'hydrogène liquide semble également avoir un avenir peu prometteur, essentiellement en raison des pertes dues à la vaporisation. A court et moyen terme, il apparaît que la possibilité de stockage à l'état solide, notamment dans des intermétalliques, soit à envisager sérieusement. Ce chapitre décrit les grandes familles d'intermétalliques à l'origine de nombreux travaux de recherche. Dans le même esprit de concision, la démarche suivie pour améliorer les propriétés de stockage ainsi que les nombreux problèmes fondamentaux soulevés par l'insertion de l'hydrogène dans la matrice métallique sont exposés. Par ailleurs, quelques applications à base d'hydrures connaissant une exploitation commerciale ou restreinte encore à l'état de prototypes sont présentées pour conclure.

2.1 Familles d'intermétalliques et leurs hydrures

Libowitz *et al.* découvrirent le premier hydrure d'intermétallique en 1958 [15]. A l'époque, les hydrures métalliques étaient développés pour servir comme ralentisseurs de petits réacteurs nucléaires. L'intérêt de cette trouvaille n'est apparu que dans les années 1970 avec la découverte fortuite de l'hydrure $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$ par les chercheurs de Philips [16], alors qu'ils tentaient de modifier les propriétés magnétiques de composés de Haucke en y insérant de l'hydrogène. Ce sont principalement ces mêmes chercheurs qui ont proposé toute la potentialité technologique de ces matériaux : stockage de l'hydrogène, machines thermiques, applications électrochimiques. Aujourd'hui, la recherche dans le domaine des hydrures d'intermétalliques est très active. Les principales motivations sont d'élargir d'une part les gammes de température et de pression d'utilisation des composés disponibles et d'autre part les champs d'applications associés. Les études s'orientent en priorité vers une augmentation des capacités massiques de stockage, une meilleure réversibilité et tenue en cyclage avec le temps et enfin, une amélioration des cinétiques de réaction. La compréhension des différents mécanismes associés aux transformations de phases est en revanche beaucoup moins avancée.

Les principales familles d'intermétalliques hydrurés sont du type AT_n . L'élément A est généralement une terre rare ou un élément de transition et T est un élément de transition. Une revue globale des caractéristiques cristallographiques de ces composés est fournie dans la référence [17]. Il est généralement possible de synthétiser des hydrures stables à partir d'un élément A seul contrairement à T. Afin d'identifier les matériaux potentiels pour le stockage de l'hydrogène, différentes classes d'hydrures ont été étudiées intensivement :

- **La famille AT** : ces intermétalliques forment généralement des hydrures stables à température ambiante. L'hydruration du système ZrNi , par exemple, conduit à la formation de deux phases : un monohydrure et un trihydrure. Dans ce dernier, il y a 1,5 atomes H pour chaque atome métallique par unité formulaire (u.f.). Des calculs théoriques au sein de la DFT ont récemment démontré la possibilité de passage par un dihydrure intermédiaire métastable lors de la désorption [14].
- **La famille AT_2** : ces intermétalliques, couramment appelés phases de Laves, cristallisent dans trois structures possibles : cubique à faces centrées (C15) et hexagonale (C14) qui sont majoritaires et dihexagonale (C36) qui est minoritaire. Ces alliages présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables mais également une capacité d'insertion très élevée. Toutes ces propriétés peuvent s'expliquer en partie grâce à l'existence de nombreux interstices au sein de la maille. De plus, un autre aspect non négligeable est l'existence d'une énergie de liaison hydrogène-métal faible qui permet d'observer l'absorption et la désorption

de H à température voisine de l'ambiante et à pression atmosphérique. La formation de cette liaison faible d'origine covalente ou ionique permet de rendre le phénomène de stockage réversible. Ces phases feront sujet d'étude du chapitre 4.

- **La famille AT₅** : ces intermétalliques, dits phases de Haucke, sont les plus étudiés. LaNi₅ représente le composé archétype pouvant accommoder jusqu'à 6 atomes d'H par u.f. dans sa maille, *i.e.* un H par atome métallique [22]. Bien que les capacités massiques de stockage ne dépassent pas 1,8 %, leur intérêt par rapport aux phases AB₂, par exemple, réside dans leur plus grande résistance à la corrosion en milieu alcalin, en particulier avec la substitution par du cobalt sur le site du nickel. Une attention particulière est donnée à cette phase au chapitre 5.
- **Alliages BCC** : ces intermétalliques présentent de nouveaux systèmes ternaires polyphasés désignés sous le nom de solutions solides cubiques centrées dérivées de phases de Laves. Ils furent découverts en 1995 par Akiba et Iba [18]. De nombreux progrès restent encore à faire s'agissant de leur développement. Néanmoins, les capacités massiques de stockage obtenues de l'ordre de 3 % fournissent des signes prometteurs.

2.2 Optimisation des propriétés de stockage

L'utilisation des hydrures jusqu'ici connus pour leur capacité élevée de stockage réversible de l'hydrogène est entravée par des limitations thermodynamiques (ex. empoisonnement à l'oxygène) et cinétiques (ex. problème de cyclage). Les hydrures des systèmes métalliques ayant une densité gravimétrique de 3 % ont été visés par le projet japonais WE-NET [19] pour être utilisés comme combustibles dans les véhicules de transport. Nous rappelons ici, si besoin est, que la densité gravimétrique ρ_m d'un hydrure représente sa capacité de stockage massique en hydrogène. Pour un hydrure de composition A_xB_yH_z, la quantité ρ_m exprimée en % est donnée par la formule suivante :

$$\rho_m = \frac{z \times m_H}{x \times m_A + y \times m_B + z \times m_H} \quad (2.1)$$

Ici m_A , m_B et m_H sont respectivement les masses molaires atomiques relatives, exprimées en g.mol⁻¹, des éléments A, B et H de l'hydrure. Un projet de coopération internationale IEA Task-12 [20] a été lancé pour développer les matériaux de stockage qui ont une capacité massique allant jusqu'à 5 %. Plusieurs hydrures d'intermétalliques sont stables à température ambiante. Néanmoins ils présentent une capacité massique de stockage réversible d'hydrogène qui est limitée à 2,5 % comparées aux 7,6 % du système MgH₂ archétype des hydrures [21]. Cependant la synthèse de la plupart de ces hydrures présente un coût onéreux. Des méthodes de préparation de ces composés comme la mécanosynthèse sont développées et utilisées

au sein de l'ICMCB. Cette méthode permet d'améliorer la morphologie, la taille et la composition chimique des poudres et agrégats et d'optimiser les propriétés de stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures (sécurité optimale et coût minimal). En outre, le broyage mécanique réactif (mécanosynthèse sous atmosphère réactive) permet d'obtenir des matériaux ayant des performances optimisées en combinant différentes méthodes de synthèse (hydruration et broyage). Par ailleurs, les substitutions modifient les propriétés atomiques et électroniques de la matrice hôte en particulier les caractéristiques thermodynamiques (température et pression d'absorption-désorption d'hydrogène). Le changement de ces différentes propriétés est pris en compte dans l'adaptation des intermétalliques aux applications technologiques spécifiques. Le choix des éléments de substitution est très large dans les familles AT_n . Par exemple, la substitution sur le site A se fait principalement par du mish-métal, moins onéreux, qui représente un mélange de terres rares à l'état naturel. La substitution sur le site T a un effet sur la variation des propriétés du composé. Par exemple dans $LaNi_5$, la substitution sur les sites du nickel par le cobalt entraîne une meilleure tenue en cyclage du fait de la diminution de la corrosion [23].

2.3 Intérêt fondamental des hydrures

Un intérêt fondamental réside dans l'étude des hydrures dans la mesure où l'hydrogène modifie les propriétés physiques de la matrice hôte dans laquelle il s'insère [33]. Par exemple, l'insertion de H induit la supraconductivité dans les matrices des alliages du palladium avec les métaux nobles [34]. Par opposition, l'hydrogène détruit la supraconductivité de certains intermétalliques comme le cas des phases de Laves de composition $Zr_{1-x}Hf_xV_2$ [35]. Par ailleurs, l'hydrogène modifie les propriétés magnétiques des sous-réseaux métalliques de la matrice hôte. Ceci est observé en particulier dans les systèmes RE_xT_y à base d'éléments de terres rares (RE) à électrons $4f$ et d'éléments de transition T de la série $3d$ ($T = Mn, Fe, Co, Ni$) à électrons localisés. L'insertion de l'hydrogène a d'une part un effet de pression négative sur la maille favorisant la localisation des moments magnétiques des éléments de transition et conduit d'autre part à des effets chimiques importants. Par exemple dans l'hydrure du système AMn_2 , il apparaît nettement que le couplage antiferromagnétique des atomes Mn-Mn dépend fortement de l'environnement atomique des sites d'insertion ainsi que du taux d'hydrogène inséré [36]. Les premières études théoriques ont commencé dans les années 50, par les travaux de Friedel sur l'écrantage de l'hydrogène et les enthalpies de dissolution de l'hydrogène dans les métaux nobles [37]. D'autres travaux ont suivi, jusqu'à la fin des années 1970, étudiant l'insertion de l'hydrogène dans les métaux simples dans le cadre du modèle du jellium [38, 39]. Ces différents travaux ont montré que la théorie de la réponse linéaire n'est pas suffisante pour traiter la perturbation forte introduite par le potentiel

coulombien du proton, *i.e.* celui de l'atome d'hydrogène. Les premiers calculs *ab initio* de structure électronique des hydrures d'intermétalliques ont été effectués au début des années 1980 [40]. Ces études sont basées sur deux modèles distincts : (i) le modèle protonique où l'hydrogène cède son électron et participe au remplissage de la bande de conduction, le niveau de Fermi devient décalé vers les plus hautes énergies, et (ii) le modèle anionique où le remplissage des bandes associées aux états *s* de l'hydrogène et situées à basse énergie, conduit à un dépeuplement de la bande de conduction du métal, le niveau de Fermi est déplacé vers les plus basses énergies. A partir des résultats obtenus, il est possible de conclure que les deux modèles sont rudimentaires pour décrire ces systèmes. Depuis, des progrès importants ont accompagné la compréhension des modifications de la structure électronique apportées par H. Les effets principaux sont associés à :

- (i) l'expansion (ou dans quelques cas particuliers la contraction) de la maille, parfois accompagnée de changements structuraux qui modifient la symétrie des états et les largeurs de bandes ;
- (ii) la stabilisation des états du métal par formation de bandes liantes métal-H. Cette interaction est importante pour déplacer les états vides du métal en dessous l'énergie de Fermi ;
- (iii) les interactions H-H additionnelles dans les hydrures possédant plus de 2 atomes d'hydrogène par maille élémentaire induisent de nouvelles structures à basse énergie dans la densité d'états ;
- (iv) la présence d'électrons supplémentaires apportés par les atomes H et la différence entre ce nombre d'électrons et le nombre de nouveaux états conduit au déplacement du niveau de Fermi de la matrice hôte.

Alors que le premier facteur a un effet négatif sur la stabilité puisqu'il conduit à la décohésion du composé, les facteurs (ii) et (iii) contribuent à stabiliser le système ; le rôle du quatrième facteur est stabilisateur seulement dans le cas où l'énergie de Fermi de l'hydrure se déplace vers les plus basses énergies.

2.4 Application et potentialité des hydrures

De par le stockage de l'hydrogène dans les intermétalliques de nombreuses applications industrielles utilisent les hydrures. La première remonte aux années 1980 avec la commercialisation des détecteurs à incendies à base d'hydrures, systèmes globalement répandus aujourd'hui [24].

2.4.1 Machines thermodynamiques à hydrures

L'absorption (ou désorption) de l'hydrogène par un alliage constitue une réaction exothermique (ou endothermique). Il devient possible, par suite, de transformer

de la chaleur en énergie chimique puis de convertir cette dernière en travail ou en chaleur. A cette fin, deux hydrures ayant des caractéristiques d'absorption différentes sont couplés. Dans ces machines où l'hydrogène est le seul fluide de travail, l'énergie thermique est transférée d'une source chaude et d'une source froide vers une température intermédiaire. Ce concept thermodynamique date de l'année 1970 où il a été promu par Terry [25]. Orgaz et Dantzer ont étudié l'assortissement des meilleurs couples pour satisfaire les niveaux de température requis pour différents types de machines [26]. Par ailleurs, la société JPL en collaboration avec la NASA a développé un compresseur énergétique à base d'hydrures. Ce système permet de refroidir un appareillage optique dans l'espace sans perturbation mécanique [27]. Le dispositif fonctionne en se servant de deux intermétalliques : (i) ZrNi pour absorber l'hydrogène produit par évaporation de l'hydrogène liquide, et (ii) LaNi₅ où le nickel est substitué par l'étain pour assurer la fonction de compresseur.

2.4.2 Stockage de l'hydrogène et ses isotopes

Les isotopes de l'hydrogène, comme le deutérium et le tritium, peuvent aussi être insérés dans des matrices métalliques. Ce processus présente des intérêts relatifs à l'industrie nucléaire. Par ailleurs, les propriétés absorbantes des intermétalliques sont utilisées pour effectuer une séparation isotopique, *i.e.* purifier de l'hydrogène à partir d'un mélange gazeux. A cette fin, le gaz est successivement chauffé pour le séparer de O₂, CO et CH₄ après une première étape au contact d'un catalyseur diminuant les plus grosses impuretés. Dans un deuxième temps, le résidu est mis au contact d'un alliage « piègeur » qui n'absorbe que l'hydrogène et peut le restituer dans une unité de stockage hydrure. Cette dernière étape peut être effectuée plusieurs fois afin d'obtenir le degré de pureté désiré.

2.4.3 Applications en électrochimie

Les cellules électrochimiques présentent aussi un autre mode de production de l'énergie par l'hydrogène comme dans le cas des batteries d'hydrures de Nickel [28]. Ces dernières, découvertes dans les années 1970 [29, 30], sont couramment utilisées aujourd'hui dans des applications grand public telles que l'électronique portable. La recherche se focalise sur les choix des hydrures pour l'électrode négative de ces batteries. De nombreuses propriétés restent à affiner : tenue à la corrosion, rapidité d'activation, décrépidation, tenue en cyclage, etc..

2.4.4 Autres applications

Les hydrures peuvent être utilisés comme capteurs dûs à la variation des propriétés du composé hôte au cours de l'absorption-désorption d'hydrogène. La société

JPL a commercialisé un interrupteur basé sur la variation de la conductivité thermique de l'hydrogène gazeux en équilibre avec un intermétallique [31]. Un aperçu des différentes applications technologiques des hydrures est présenté dans la référence [32].

Aperçu sur le cadre théorique

Sommaire

3.1 L'approche de Hartree	14
3.2 Approximation de Hartree-Fock	15
3.2.1 Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange	16
3.2.2 Problème de la corrélation, trou de Coulomb	17
3.3 Les débuts de la DFT	18
3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	19
3.4.1 Note sur les équations de Kohn-Sham	22
3.4.2 Formulation de l'échange-corrélation	22
3.5 Les fonctionnelles de la DFT	24
3.5.1 L'approche locale de la densité	24
3.5.2 L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité	24
3.5.3 Implications de la LSDA	25
3.5.4 Schémas de paramétrisation de la LSDA	26
3.5.5 Améliorations sur l'approximation locale	27
3.6 Méthodes de calculs	28

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant *in fine* à la formulation et la mise en oeuvre de la théorie de la fonctionnelle densité -électronique- (DFT).

3.1 L'approche de Hartree

Partant du constat -presque trivial- qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique : H_1^1 . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (3.1)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

Dans ce qui suit les vecteurs $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}$ expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Dans l'équation 3.2 le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation 3.2 a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel¹. En

1. Le principe variationnel est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale

outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (3.3)$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r}')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\mathbf{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.4)$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Il est important de signaler que le terme (3.3) est à un seul centre, en $\mathbf{r}$, alors que (3.4) est à deux centres, en $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$. Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation 3.2 permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

La relation « densité-potentiel » est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/\epsilon_0 \quad (3.7)$$

où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en $\mathbf{r}$ et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont inter-dépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

3.2 Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde

par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.8)$$

dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b. $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin $\frac{1}{2}$) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

3.2.1 Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Le principe d'exclusion de Pauli est la conséquence directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle en est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin. Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir mais que nous considérons *ad hoc* comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifié de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron une charge équivalente à $+\frac{1}{2}e$ est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange : E_{ech} . Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. E_{ech} est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock (HF).

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, *ab initio* et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décennies [41]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par un produit de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (3.1). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de $\mathbf{r}_i$ modulées des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir au principe d'exclusion de Pauli (3.8). Suivant une procédure variationnelle (cf. plus haut) la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \left[\int \frac{d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \cdot \psi_i(\mathbf{r}') \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

Les équations de Hartree-Fock (3.9) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en ψ_i : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

3.2.2 Problème de la corrélation, trou de Coulomb

Nous venons de décrire l'échange par une séparation spatiale entre les électrons de même spin, *i.e.* entre spins $\uparrow - \uparrow$ ou $\downarrow - \downarrow$, illustrée par le trou de Fermi. Qu'en est-il des électrons de spins opposés, *i.e.* entre spins $\uparrow$ et $\downarrow$?

Dans l'approximation de Hartree-Fock rien ne s'oppose à leur présence dans la même région de l'espace. En outre, les électrons se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants. Par conséquent, ils peuvent pénétrer le trou d'échange de Fermi. Ainsi les paires d'électrons de même spin et celles de spins opposés sont traitées d'une manière dissymétrique. Les corrélations ne sont donc pas bien prises en compte (quoique dans des méthodes HF plus récentes les corrélations soient extrapolées à partir de calculs de dynamique moléculaire). De ce qui a été formulé plus haut, la contribution à l'énergie totale due à la corrélation (E_{corr}) apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique E_{exacte} et celle de Hartree-Fock (calculs non relativistes) :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (3.10)$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est une quantité négative. Donc tout comme on a postulé un trou d'échange (de Fermi) excluant les électrons de spins parallèles ($\uparrow$ ou $\downarrow$) dans une même région de l'espace, un trou de corrélation doit être « imaginé » pour les électrons de spins opposés ($\uparrow, \downarrow$) car les mouvements de ceux-ci sont corrélés par des interactions Coulombiennes. Intuitivement le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange puisque la règle d'exclusion de Pauli est déjà obéie mais on parlera d'un même trou d'échange-corrélation dont on exclura les autres électrons de même spin ainsi que de spin opposé. Ayant exposé que l'approximation de Hartree rend compte du système sans échange ni corrélations, et en stipulant que l'on peut mettre toute l'information sur ces deux dernières quantités dans un terme que l'on qualifiera de E_{XC} (énergie d'échange et de corrélation), on peut donner l'expression de l'énergie totale E_{exacte} que l'on souhaite atteindre :

$$E_{exacte} = E_{Hartree} + E_{XC}. \quad (3.11)$$

En écrivant *ad hoc*, pour l'instant, que la variable est la densité électronique ρ , qui elle-même dépend de la position $\mathbf{r}$, on en arrive à l'expression de l'énergie telle

qu'elle est proposée dans la théorie de la fonctionnelle² de la densité électronique (DFT) :

$$E_{Exacte}[\rho(\mathbf{r})] = E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.12)$$

La tâche de la DFT est donc de proposer la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$.

3.3 Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [42] et Fermi [43]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotive* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [3].

L'intérêt d'utiliser la densité électronique provient du fait qu'elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins ($\uparrow$ et $\downarrow$) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système à spin dégénéré et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la mesure où toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique. Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en « petites boîtes » de volumes élémentaires $d^3\mathbf{r}$ où les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante³. Dans ce contexte, le potentiel effectif $v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ décrivant un terme bi-électronique⁴ est exprimé de la manière suivante :

$$v_{eff} = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.13)$$

2. C'est la fonction d'une fonction : On peut décrire l'action d'une fonctionnelle comme la transformation d'une fonction en un nombre ; tout comme la surface sous une courbe est une fonctionnelle de la fonction qui définit la courbe entre deux points. Pour une fonctionnelle universelle $\mathcal{F}$ dépendant de la densité ρ , on a $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$, la quantité entre les crochets droits est la densité électronique $\rho = \rho(\mathbf{r})$ qui dépend des coordonnées spatiales.

3. Pour un tel gaz idéalisé appelé également *jellium*, l'énergie cinétique est facilement calculée puisque sa population est caractérisée par des électrons libres, *i.e.* ne subissant pas le potentiel dû aux noyaux, et indépendants entre eux, $V_{ee} = 0$, ignorant ainsi toute corrélation. C'est en somme un système de référence, d'où son importance.

4. Dans la suite nous remplacerons les indices i, j , lorsqu'il s'agit d'une interaction à deux centres, par 1, 2.

Le terme monoélectronique $v_{ext}(\mathbf{r})$ définit le potentiel obtenu par l'action des noyaux et $v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ l'action électrostatique des électrons en $\mathbf{r}_2$ sur ceux en $\mathbf{r}_1$. La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique :

$$v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_2 \quad (3.14)$$

difficile à calculer. Thomas et Fermi ont tenté de résoudre ce problème en remplaçant ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (3.15)$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de Hartree (cf. l'équation 3.4). Néanmoins, cet astuce ne fournit pas une solution parce que $J_{12}[\rho]$ ne tient pas compte de l'influence réciproque de la position instantanée des électrons, *i.e.* les effets d'échange-corrélation.

3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [2, 3]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. La DFT fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bandes d'énergie. Comme on l'a exprimé plus haut, l'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé, *i.e.* sans réactions chimiques, formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie. Néanmoins, cette tâche n'est pas aisée dans la mesure où la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie multicorps. A cette fin, la communauté scientifique tente depuis plus d'une vingtaine d'années de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement. A titre d'exemple la fonctionnelle originelle de la DFT, la LSDA (*Local Spin Density Approximation*), construite sur la base d'un gaz d'électrons homogène donne de bons résultats pour une grande diversité de systèmes : des molécules, des oxydes magnétiques des éléments de transition, des alliages et des intermétalliques. Elle est néanmoins capable de fournir une description erronée des propriétés observées pour

des systèmes simples comme l'état fondamental du fer, le magnétisme de certains alliages binaires simples, etc (cf. la section 3.5.5).

L'hamiltonien non-relativiste et indépendant du temps (3.16) est écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer [44], *i.e.* en négligeant *inter alia* les interactions entre les cœurs d'atomes. Il est composé de trois parties relatives respectivement aux énergies cinétique (3.17), potentielle (3.18) et d'interaction de Hartree (3.19).

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} + \mathcal{U} \quad \text{avec} \quad (3.16)$$

$$\mathcal{T} = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.17)$$

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (3.18)$$

$$\mathcal{U} = \sum_{i \neq j=1}^N v_{el-el}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (3.19)$$

où

$$v_{el-el}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.20)$$

Les deux premiers termes (cinétique et potentiel) sont à un seul centre alors que le troisième terme (interaction Coulombienne) est à deux centres.

Théorème 1 L'ÉNERGIE TOTALE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL E EST UNE FONCTIONNELLE UNIQUE DE LA DENSITÉ DES PARTICULES $\rho(\mathbf{r})$ POUR UN POTENTIEL EXTERNE $v_{ext}(\mathbf{r})$ DONNÉ.

La conséquence de ce théorème fondamental de la DFT est que la variation du potentiel externe implique alors une variation de la densité :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.21)$$

où

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.22)$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle inconnue à cause du 3^e terme de l'égalité, *i.e.* $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. En fait tel qu'on a exprimé l'énergie totale précédemment, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction. Le troisième terme de l'égalité dans l'équation 3.22, *i.e.* l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps.

Malgré le fait que $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente une petite partie de l'énergie totale, elle regroupe néanmoins toute l'information manquante sur les interactions. En outre, on peut lui attribuer l'important rôle de « liant » ou de « colle » [45] dans le système physico-chimique réel qui est mal décrit dans l'approximation de Hartree. Par conséquent, son évaluation est à la base même de la solution à une particule dans un champ effectif des méthodes modernes de calcul *ab initio* de structure électronique.

Ainsi, dans sa formulation la DFT est exacte, puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents dans le terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Mais nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer l'énergie $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ qui devra être approchée. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

Théorème 2 LA FONCTIONNELLE DE L'ÉNERGIE TOTALE DE TOUT SYSTÈME À PLUSIEURS PARTICULES POSSÈDE UN MINIMUM QUI CORRESPOND À L'ÉTAT FONDAMENTAL ET À LA DENSITÉ DE PARTICULES DE L'ÉTAT FONDAMENTAL. Ce théorème sous-tend le principe variationnel. L'équation d'onde des fonctions monoélectroniques est alors décrite par l'expression :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.23)$$

dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham. La densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.25)$$

Le facteur 2 précédant la sommation sur les états i rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme f_i correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ($0 \leq f_i \leq 1$).

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.26)$$

Par suite le terme $v_{xc}(\mathbf{r})$ est égale à $v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$. Le potentiel d'échange-correlation, contenant tous les effets multicorps est alors uniquement fonction de la densité de

charge ρ . Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, on est face à un problème dit autocohérent ou *self consistent*.

3.4.1 Note sur les équations de Kohn-Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (3.23) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des *quasi*-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

Ce couplage est alors inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées -en fait le choix de la base n'est pas aussi crucial que celui de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation-. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent. Un premier exemple de base est un ensemble d'ondes planes. Son efficacité n'est certes pas la meilleure car il y a un besoin d'un grand nombre de fonctions planes pour l'expansion. Cela présente tout de même l'avantage de permettre l'utilisation de transformées de Fourier rapides entre les espaces direct et réciproque. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn-Sham elles mêmes mais elles présentent le grand inconvénient de ne pas être connues au début du calcul ... Une alternative est l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [41].

3.4.2 Formulation de l'échange-corrélation

Le principe d'exclusion de Pauli et la corrélation inter-électronique jouent le rôle d'interdire la présence d'électrons de spin σ ($\sigma = \pm \frac{1}{2}$) dans une même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC). Cette section qui précède le détail des fonctionnelles est destinée à expliciter davantage les propriétés de cet *espace* d'échange-corrélation.

En termes de « probabilité » d'occupation spatiale, ceci s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}_2^{\sigma'}, \mathbf{r}_1^{\sigma}) = \rho(\mathbf{r}_{2/1}) \quad (3.28)$$

signifiant que la probabilité de trouver l'électron désigné par l'indice « 2 » de spin σ' en $\mathbf{r}_2$ est affectée -en fait diminuée- de celle de trouver l'électron d'indice « 1 » de

spin σ en $\mathbf{r}_1$ par rapport à un gaz d'électrons indépendants. Si l'on développe $\rho(\mathbf{r}_{2/1})$ on obtient la matrice densité à deux corps, *i.e.* impliquant deux centres d'intégration.

$$\rho(\mathbf{r}_{2/1}) = \rho(\mathbf{r}_1) \cdot [\rho(\mathbf{r}_2) + \rho_{xc}^{trou}] \quad (3.29)$$

$$= \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho_{xc}^{trou} \quad (3.30)$$

Dans l'équation (3.30) on reconnaît dans le premier terme un produit des densités électronique. Ce dernier, multiplié par le terme $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$, peut être lié à l'interaction Coulombienne entre deux densités électroniques comme celle décrite dans l'approximation de Thomas-Fermi. La nouveauté est dans le deuxième terme qui de par sa formulation, traduit l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou appelé trou d'échange-corrélation. Tout en étant moins aisé à imaginer que le premier terme, nous introduisons par là l'expression mathématique du trou d'échange-corrélation. La matrice densité ainsi définie est normalisée pour les paires d'électrons dont la désignation est généralisée à $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ de spins σ et σ' :

$$\sum_{\sigma, \sigma'} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}_\sigma, \mathbf{r}'_{\sigma'}) = N(N-1) \quad (3.31)$$

En toute rigueur il faut formuler la densité du trou d'échange-corrélation comme suit : $\rho_{xc}^{trou}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ou bien $\rho_{xc}^{trou}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ pour généraliser, car il tient compte des deux centres. A partir de cette écriture on peut exprimer à nouveau l'énergie inter-électronique pour deux centres $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ de la manière suivante :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.32)$$

$$= \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}^{trou}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.33)$$

$$= U + E_{xc} \quad (3.34)$$

On voit apparaître le terme attendu d'énergie électrostatique U et un nouveau terme, celui d'échange-corrélation que l'on peut définir comme l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Les propriétés d'un tel trou font encore l'objet de plusieurs travaux de recherche.

De plus nous introduisons un paramètre λ supplémentaire, susceptible de mieux aider à définir l'amplitude de la corrélation. Dans la limite $\lambda = 0$ la corrélation est nulle et le système ne subit que l'interaction d'échange ; en revanche pour $\lambda = 1$ le système est entièrement corrélié. Ceci permet de réécrire la densité probabiliste en reprenant le premier terme de (3.28), généralisé à $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ de spins σ et σ' , et en introduisant le paramètre de corrélation λ :

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}_\sigma, \mathbf{r}'_{\sigma'}) \equiv \rho(\mathbf{r}_\sigma) n_\lambda(\mathbf{r}_\sigma, \mathbf{r}'_{\sigma'}) \quad (3.35)$$

Le terme $n_\lambda(\mathbf{r}_\sigma, \mathbf{r}'_{\sigma'})$ représente la probabilité de trouver un électron de spin σ' dans le volume élémentaire $d^3\mathbf{r}'$ en $\mathbf{r}'$ pourvu qu'un électron de spin σ soit dans le volume $d^3\mathbf{r}$ en $\mathbf{r}$.

3.5 Les fonctionnelles de la DFT

La première fonctionnelle propre-DFT ayant permis la résolution du problème est l'approximation locale (LSDA : local spin density approximation). Elle est en fait basée sur des idées de Félix Bloch (cf. par exemple [46]) considérant une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation.

3.5.1 L'approche locale de la densité

Dans une densité électronique variant « lentement », Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int [|\nabla \rho|^2] \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \dots \quad (3.36)$$

où $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de $\mathbf{r}$ d'où la localité (contrairement à l'échange non local dans HF). La LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en $\mathbf{r}$:

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{hom}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.37)$$

Le terme en gradient au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur sont alors omis, conduisant à la formulation :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.38)$$

3.5.2 L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA où S désigne le spin électronique. L'introduction de ce dernier consiste à considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation : $v_{xc}^\alpha(\mathbf{r})$ (où α désigne l'orientation $\uparrow$ ou $\downarrow$). Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. Le terme ϵ_{xc} est maintenant fonction des deux spins : $\epsilon_{xc}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})]$. Il existe pour cette énergie différents schémas de

paramétrisation comme on le verra plus loin. Ainsi définit-on l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (3.39)$$

Ici $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(\mathbf{r}) - \epsilon_i^\uparrow] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.40)$$

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(\mathbf{r}) - \epsilon_i^\downarrow] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.41)$$

Dans les équations 3.40 et 3.41 le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution « échange-corrélation ». On écrit alors $v_{eff}^{(\uparrow, \downarrow)}(\mathbf{r})$:

$$v_{eff}^\uparrow(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\uparrow(\mathbf{r})} \quad (3.42)$$

$$v_{eff}^\downarrow(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\downarrow(\mathbf{r})} \quad (3.43)$$

Enfin le nombre d'électrons de valence Z_v et le moment magnétique m sont donnés par :

$$Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow) \quad (3.44)$$

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow) \quad (3.45)$$

Il apparaît nettement que le moment magnétique est non nul si : $n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$.

3.5.3 Implications de la LSDA

Elles sont importantes pour la description des systèmes dans un champ magnétique externe. On ajoute alors un terme de la forme $\sum_i B(r_i) \cdot \sigma_i$ (B champ magnétique, couplé au spin σ) à l'hamiltonien. Ceci permet par exemple d'accéder à la susceptibilité magnétique. Même en l'absence de champ magnétique, la description du système dans la LSDA est plus complète car les électrons de spins différents ont un degré de liberté de plus dans la distribution spatiale comme dans les méthodes type « Unrestricted Hartree-Fock ». Si une différence ($n(\uparrow) - n(\downarrow)$) non nulle en résulte on peut décrire les phénomènes liés à l'apparition spontanée de moment magnétique comme le moment spin-only, le champ hyperfin dû au terme contact de Fermi, aspects que nous développerons dans la suite de ce travail.

3.5.4 Schémas de paramétrisation de la LSDA

Nous avons vu tout le long de cette section que dans son expression la DFT est exacte mais le potentiel effectif comprend le terme v_{xc} qui est loin d'être connu. Dans ce terme l'échange peut être connu exactement car il découle du principe d'exclusion de Pauli mais la corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats de calculs de type Monte-Carlo [47] ou dynamique moléculaire. C'est ce type de paramétrisation qui distingue les fonctionnelles entre elles. Il existe différents schémas de paramétrisation pour $\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ tels que ceux anciens de Dirac [48] et Wigner [49] ou d'autres plus récents, ex. von Barth et Hedin [50, 51] et Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [52]. Ils conduisent tous à des résultats similaires et obtenus avec une précision numérique de ϵ_{xc} telle que le calcul du terme E_{xc}^{LSDA} est suffisamment fiable. Il est important de signaler que l'obtention de $\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ ne fait pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

3.5.4.1 Description d'un schéma de paramétrisation

Dans cette section nous illustrons ce qui précède en suivant le formalisme de von Barth et Hedin [50, 51] qui ont fourni l'un des premiers schémas de $\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$. L'énergie d'échange par particule conduit à l'expression d'un gaz spin polarisé :

$$E_x = -3\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \left[\rho_{\uparrow}^{\frac{4}{3}} + \rho_{\downarrow}^{\frac{4}{3}} \right] \quad (3.46)$$

où la densité globale ρ est la somme des densités des deux populations de spins : $\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$. Nous venons de définir implicitement deux limites pour le gaz d'électrons : (i) le cas paramagnétique (où $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$), et (ii) le cas ferromagnétique (où $\rho_{\uparrow} \neq \rho_{\downarrow}$). Ceci exprimant l'échange (ϵ_x), la contribution due à la corrélation ϵ_c doit être ajoutée. Nous pouvons alors utiliser l'approximation suivante :

$$\epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \epsilon_x(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \epsilon_c(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (3.47)$$

En pratique, l'implémentation numérique fait appel à un développement supplémentaire (cf. par exemple la référence [53]). La LSDA est une approximation *ab initio*. Par construction elle est exacte pour les systèmes à distribution électronique homogène et une bonne approximation pour ceux où la variation de la densité électronique est suffisamment lente (systèmes électroniques itinérants). Néanmoins, il a été montré sur plusieurs exemples d'application depuis sa mise en place dans différentes méthodes de calculs, que la LSDA donne des résultats suffisamment fiables pour des systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement d'où son énorme succès.

Par ailleurs, la LSDA sur-évalue les énergies de liaison et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants, mais surtout elle viole

plusieurs conditions de physique quantique dont la plus importante est celle appelée *self-interaction* (SIC)⁵. La LDA représente à l'évidence une approximation *grosso modo* de la DFT. Elle conduit parfois à une description médiocre des propriétés de certains systèmes (ex. l'état fondamental du fer est obtenu pour la variété cubique à faces centrées γ alors qu'il s'agit en fait de la variété cubique centrée α connue à l'ambiante), surtout pour les actinides et les lanthanides. Néanmoins, le but poursuivi est la modélisation des résultats obtenus des expériences. A cette fin, la théorie reste outil tant qualitatif (propriétés de liaison chimiques) que quantitatif (moment magnétiques, champs hyperfins, ordres magnétiques, etc.) assez performant, dont l'amélioration des faiblesses restent un champ de recherche ouvert.

3.5.5 Améliorations sur l'approximation locale

3.5.5.1 Introduction d'un gradient (GGA)

Une façon d'améliorer la LSDA est d'introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation (cf. l'équation 3.11); ceci introduisant une correction non-locale. Ce type d'expansion donnant ce que l'on appelle la GEA (gradient expansion approximation) ne permet pas d'apporter d'amélioration, au contraire : les résultats sont encore moins bons. Une des raisons évoquées est que le trou d'échange-corrélation associé à cette expansion ne correspond pas à une situation physique quelconque. En revanche la GGA (*generalized gradient approximation*) [55] qui introduit une combinaison entre les termes locaux et en gradient dans l'équation 3.11, donne de meilleurs résultats pour les gaps énergétiques et les éclatement de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition. Par ailleurs la description correcte de l'état fondamental magnétique du fer, dit Fe- α , n'est obtenue que par la GGA. Dans ce cas, la LSDA le décrit comme la variante Fe- γ .

3.5.5.2 L'approximation LSDA + U

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la correction dite LSDA+U. U est un paramètre de répulsion électrostatique. L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons d comme plutôt localisés donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans

5. SIC [54] : L'électron peut-il agir sur lui-même ? Bien entendu que non mais la manière dont on construit le potentiel effectif à une particule à partir de la densité électronique totale, fait intervenir cet effet. En quelque sorte l'électron fait partie du potentiel qui agit sur lui. Les travaux sur cet aspect montrent que l'erreur sur l'énergie propre d'un état est négligeable si les fonctions d'onde correspondantes sont étalées (délocalisés) alors que l'effet est plus prononcé pour des états à fonction d'onde localisée (états $4f$). Ceci a suscité plusieurs travaux sur ce que l'on appelle SIC (*self-interaction corrections*) avec plus ou moins de succès suivant les systèmes étudiés.

le cadre strict de la LSDA. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA pour chacune des cinq orbitales d est ajouté utilisant un paramètre ajustable, l'interaction de Coulomb U , afin d'obtenir le bon gap.

3.6 Méthodes de calculs

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure électronique des solides. Celles-ci possèdent des avantages et inconvénients, de différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) et sont basées sur différentes approximations. Une partie de ces aspects a été discutée dans les sections précédentes. Nous avons choisi d'utiliser deux méthodes dans cette thèse : (i) la méthode à base de pseudo-potentiels VASP utilisé pour l'optimisation géométrique, et (ii) la méthode tous-électrons ASW qui apporte un supplément en sondant les électrons de cœur. Les principes fondamentaux de ces deux méthodes sont détaillés dans les annexes A et B respectivement. Par ailleurs, les fonctions d'analyse de la liaison chimique suivant différents schémas ainsi que les méthodes d'évaluation des propriétés mécaniques (module de compressibilité) sont présentées dans l'annexe C.

Les Phases Binaires de Laves et leurs Hydrures : $AT_2 - H_x$

Sommaire

4.1	Généralités sur les phases de Laves	30
4.2	Caractéristiques cristallographiques	32
4.3	Applications	34
4.4	Intérêt de l'étude de la phase C14 : $ScFe_2$	36
4.5	Résultats de l'optimisation géométrique	37
4.5.1	Structure cristallographique : équilibre et stabilité . . .	37
4.5.2	Equilibre et stabilité	39
4.5.3	Analyse topologique de la localisation électronique : fonction ELF	41
4.6	Résultats des calculs tous-électrons	42
4.6.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin . .	43
4.6.2	Calculs tenant compte de la polarisation du spin	46
4.6.3	Effets de l'expansion anisotrope due à l'hydrogène dans $ScFe_2$	54
4.7	Conclusion	54

Les phases binaires de Laves AT_2 constituent une famille riche de composés intermétalliques. A est ici un élément électropositif tel un métal alcalin, un alcalino-terreux, un lanthanide, un actinide ou un élément de transition des groupes IIIB et IVB. Quant à T, il est un élément de transition moins électropositif que A, par exemple les métaux des groupes VIIB et VIIIB ou un métal noble. Ces systèmes cristallisent dans trois structures : hexagonale ou C14, cubique à faces centrées ou C15 (majoritaires) et dihexagonale C36 (minoritaire). Leur étude montre un double intérêt du point de vue structural : (i) la transformation de la structure C15 en C14 par empilement de réseaux atomiques bidimensionnels, et (ii) la présence du composant T, dans le cas C14, dans deux positions cristallographiques distinctes. Compte tenu de ce dernier point, il devient important de comprendre par le biais des calculs *ab initio* le comportement des structures électronique et magnétique des sous-réseaux T de C14, lorsqu'il est question d'un métal de transition comme le fer par exemple. Néanmoins, l'élément A peut être parfois responsable du magnétisme de ces intermétalliques : c'est le cas des composés TRFe_2 (TR = terre rare). Des calculs DFT effectués sur CeFe_2 montrent un recouvrement fort entre les états $4f(\text{Ce})$ et $3d(\text{Fe})$ induisant une réduction du moment magnétique total dû aux spins [56].

Par ailleurs, l'insertion de l'hydrogène dans des sites interstitiels des intermétalliques AT_2 induit une expansion du volume de la maille et une modification du magnétisme dont les propriétés doivent être mieux maîtrisées pour des applications dans le domaine des hydrures, des aimants permanents, etc. Ce chapitre souligne deux effets principaux intervenant dans ces intermétalliques et leurs hydrures : (i) l'effet magnétovolumique apporté par l'expansion du volume de la maille, et (ii) l'effet de liaison chimique de l'hydrogène avec les métaux voisins. Ces deux effets peuvent être contraires ou complémentaires. Une attention particulière est donnée à l'intermétallique ScFe_2 qui montre un polymorphisme et reçoit l'hydrogène atomique au sein de sa maille jusqu'à une composition ScFe_2H_2 . La variante C14 est la plus stable, expérimentalement et ici théoriquement, pour l'intermétallique pur et son dihydrure. Ainsi les atomes d'hydrogène d'une part et l'expansion du volume de la maille d'autre part introduisent des modifications aux caractères magnétiques locaux des sous-réseaux de fer engendrant des propriétés intéressantes d'inversion de l'ordre de grandeur pour les moments magnétiques et les champs hyperfins. Ces aspects originaux sont relatifs à l'occupation électronique des bandes de valence d'une part et à la polarisation des électrons du cœur d'autre part.

4.1 Généralités sur les phases de Laves

Ces composés ont été découverts par James Friauf en 1927 [57]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30 [58]. Leur appellation dérive donc des noms de ces deux chercheurs : « les phases de Friauf-

C15 du type MgCu ₂	C14 du type MgZn ₂	C36 du type MgNi ₂
MA ₂ (M = Ca, Ln ^a , Ac ^b)	CsK ₂ , CsNa ₂	CdCu ₂
MBi ₂ (M = K, Rb, Cs)	CaLi ₂ , HfAl ₂	TaCo ₂
CaM ₂ (M = Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)	MCr ₂ (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)	MCr ₂ (M = Ti, Zr, Hf)
BaM ₂ (M = Rh, Pd, Pt)	MFe ₂ (M = Sc, Ti, Nb, Ta, Mo, W)	MFe ₂ (M = Sc, Zr, Hf)
MCr ₂ (M = Hf, Nb)	TaCo ₂	HfM ₂ (M = Mo, Mn, Zn)
MFe ₂ (M = Ln, Y, Zr, U)	MMn ₂ (M = Ln, Sc, Y, Ti, Zr, Hf)	MZn ₂ (M = Nb, Ta)
MCo ₂ (M = Ln, Ac, Sc, Y, Ti, Zr, Ta, Nb)	MOs ₂ (M = Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
	MRe ₂ (M = Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
YMn ₂ , ScRe ₂ , ScNi ₂	MRu ₂ (M = Sc, Y, Zr)	
YNi ₂ , ZrV ₂ , ZrMo ₂		
ZrV ₂ , ZrMo ₂	TiZn ₂ , TaZn ₂	
ErSi ₂		

Table 4.1: Exemples des composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. ^aLn = lanthanide et ^bAc = actinide.

Laves » ou généralement « les phases de Laves ». Ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distinguent des intermétalliques métalliques conventionnels. Elles représentent des structures compactes ordonnées avec comme formule chimique AT₂ pour les composés stœchiométriques et un rapport idéal des rayons $r_A/r_T = (3/2)^{1/2}$. Ces phases forment alors une structure périodique cristalline à différencier des structures des éléments constitutifs. Ces composés cristallisent dans trois structures possibles définies comme suit dans la désignation « Strukturbericht » :

- **C14** : Structure hexagonale identique à l'archétype MgZn₂ (cf. la référence [57](b))
- **C15** : Structure cubique à faces centrées identique à l'archétype MgCu₂ (cf. la référence [57](a))
- **C36** : Structure dihexagonale identique à l'archétype MgNi₂ (cf. la référence [58])

Plus de 1400 intermétalliques de composition AT₂ adoptent une de ces trois structures rendant ainsi les phases de Laves la famille la plus abondante des composés intermétalliques binaires [59]. Il est important de signaler que la structure C36 est minoritaire par rapport aux structures C14 et C15. Des exemples sur des

composés intermétalliques selon ces trois types de structures sont donnés dans le tableau 4.1.

4.2 Caractéristiques cristallographiques

Le polymorphisme rencontré dans la structure des phases de Laves est fascinant. La compréhension de leurs caractéristiques structurales est importante pour l'explication de leurs propriétés physiques. En effet, la différenciation de la structure C14 de C15 provient seulement de la séquence d'empilement compact des sphères atomiques. Ainsi, la transformation d'une structure en une autre est possible pour certaines phases, notamment par voie thermique. Exposons brièvement la structure de ces phases :

- **La structure C15 :** c'est une structure cubique à faces centrées définie par le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (N° 227) dans la notation d'Hermann-Mauguin. Elle contient huit unités formulaires (u.f.) dans la maille conventionnelle ou deux u.f. dans la maille primitive parce que le groupe d'espace sous-tend le mode F ($Z = 4$). Il y a donc en total 24 atomes par maille. Les paramètres structuraux de cette phase cubique sont détaillés dans le tableau 4.2. La structure cristalline de l'archétype MgCu_2 des composés C14, illustrée dans la figure 4.1(a), est comparable à celle du diamant parce que les atomes du sous-réseau A (= Mg) sont organisés comme les atomes de carbone du diamant cubique. Les atomes du sous-réseau T (= Cu) forment des tétraèdres qui partagent deux à deux les sommets.
- **La structure C14 :** c'est une structure hexagonale définie dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (N° 194). Elle contient quatre u.f. par maille primitive ou maille conventionnelle (ici, les deux sortes de mailles sont identiques parce que le groupe d'espace sous-tend le mode P ($Z = 1$)), c'est-à-dire 12 atomes par maille. Les paramètres structuraux de cette phase sont détaillés dans le tableau 4.2. La symétrie $P6_3/mmc$ impose deux sites différents pour les atomes T : les sites 2a (T1) et 6h (T2) selon la notation de Wyckoff. La différenciation du point de vue structural des deux sous-réseaux T peut être synonyme d'une différenciation des propriétés physiques entre eux. Il est important de voir si les comportements magnétiques de T1 et T2 sont différents lorsque T est un métal de transition comme le fer par exemple. La structure C14 est illustrée dans la figure 4.1(b) représentant le composé archétype MgZn_2 . Les atomes A (= Mg) sont localisés sur les sites du carbone dans la structure du diamant hexagonal. Les atomes T (= Zn) forment des tétraèdres comme dans C15. Mais dans ce cas les tétraèdres sont du type $[\text{T1T2}_3]$ d'une part et sont organisés tels qu'ils partagent alternativement les sommets T1 et les faces $[\text{T2}_3]$ suivant l'axe c d'autre part. Ainsi ces tétraèdres forment suivant ce même axe des chaînes parallèles constituées de pyramides trigonales confon-

dues apicalement deux à deux. Celles-ci sont reliées ensemble en partageant les sommets T2 dans le plan ab .

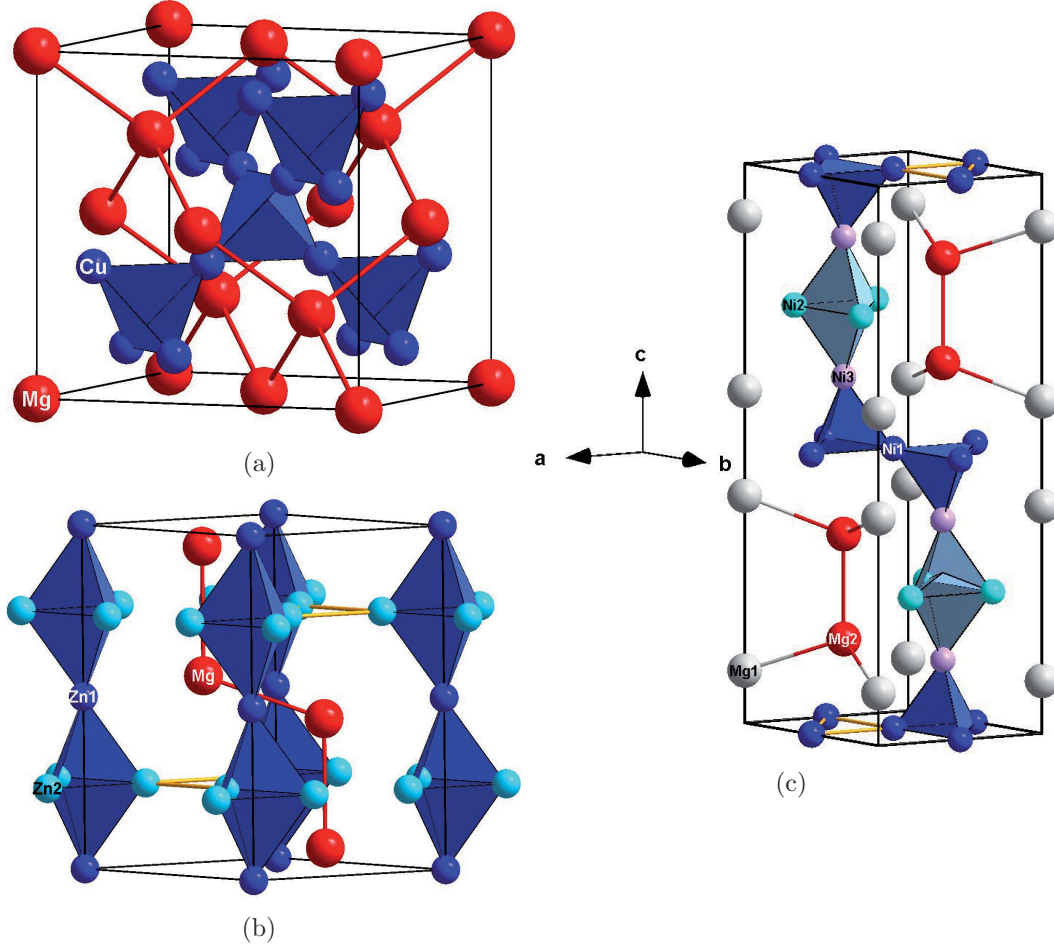


Figure 4.1: Structures cristallines des phases de Laves : MgZn_2 (C14) (a), MgCu_2 (C15) (b) et MgNi_2 (C36) (c).

- **La structure C36 :** c'est une structure dihexagonale définie dans le même groupe d'espace que la structure C14. Etant dihexagonale, elle contient huit u.f. par maille conventionnelle ou primitive ($Z = 8$), c'est-à-dire 24 atomes par maille. Les paramètres structuraux de cette phase sont donnés dans le tableau 4.2. Dans ce cas, les atomes A sont répartis entre deux sous-réseaux, notamment A1 et A2. La figure 4.1(c) montre la structure du composé MgNi_2 archétype de cette phase. A1 (= Mg1) est semblable au sous-réseau A du système C15 alors que A2 (= Mg2) est identique au sous-réseau A du système C14. Les atomes T (= Ni) sont réparties dans trois sous-réseaux (T1, T2 et T3) qui se rassemblent dans deux types de tétraèdres : $[\text{T}_1\text{T}_3\text{T}_3]$ et $[\text{T}_2\text{T}_3\text{T}_3]$.

Ces tétraèdres se regroupent suivant l'axe c dans l'ordre $[\text{T}_{13}\text{T}_3]$ puis $2 \times [\text{T}_2\text{T}_3]$ puis $[\text{T}_{13}\text{T}_3]$ formant des chaînes parallèles reliées entre elles par les sommets T1. Dans une même chaîne, les tétraèdres $[\text{T}_2\text{T}_3]$ sont reliés aux tétraèdres $[\text{T}_{13}\text{T}_3]$ par les sommets T3 et entre eux par les faces $3T2$ dans le plan ab , formant deux pyramides trigonales confondues apicalement. A partir de cette description, la structure C36 est considérée comme une composition des deux autres structures, *i.e.* C14 et C15.

Paramètres structuraux					Sites d'insertion possibles pour H				
MgCu ₂ (C15) <i>Fd3̄m</i> (N° 227)									
Atome	Site	x	y	z	Environnement	Site	x	y	z
A(Mg)	8a	0	0	0	[A ₂ T ₂]	96g	x	y	z
T(Cu)	16d	5/8	5/8	5/8	[AT ₃]	32e	x	x	x
					[T ₄]	8b	1/2	1/2	1/2
MgZn ₂ (C14) <i>P6₃/mmc</i> (N° 194)									
Atome	Site	x	y	z	Environnement	Site	x	y	z
A(Mg)	4f	1/3	2/3	z ^a	[A ₂ T ₂]	24l	x	y	z
T1(Zn)	2a	0	0	0		12k	x	2x	z
T2(Zn)	6h	x _{T2} ^b	2x _{T2}	1/4		6h	x	2x	1/4
					[AT ₃]	12k	x	2x	z
						4f	1/3	2/3	z
					[T ₄]	4e	0	0	z
MgNi ₂ (C36) <i>P6₃/mmc</i> (N° 194)									
Atome	Site	x	y	z	Environnement	Site	x	y	z
A1(Mg)	4e	0	0	z _{A1} ^c	[A ₂ T ₂]	24l	x	y	z
A2(Mg)	4f	1/3	2/3	z ^a		12k	x	2x	z
T1(Ni)	6g	1/2	0	0		6h	x	2x	1/4
T2(Ni)	6h	x	2x	1/4	[AT ₃]	12k	x	2x	z
T3(Ni)	4f	1/3	2/3	1/8		4f	1/3	2/3	z
					[T ₄]	4e	0	0	z

Table 4.2: Paramètres structuraux des phases de Laves. $^a z = 27/32$, $^b x_{T2} = 1/6$ et $^c z_{A1} = 3/32$.

4.3 Applications

Les phases de Laves présentent de très bonnes propriétés mécaniques [60]. Par exemple, des recherches en cours visent sur l'utilisation des précipités fins des phases de Laves dans les turbines des métaux afin d'améliorer leur essai fatigue

[61]. Certains intermétalliques binaires AT_2 possèdent des propriétés magnétiques et supraconductrices uniques [62, 63]. Par conséquent, l'utilisation industrielle de ces composés est largement répandue aujourd'hui. Pourtant, le champ d'investigation le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [64, 65]. Ainsi, ces intermétalliques présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables. En outre, une capacité d'insertion très élevée leur est attribuée. L'existence de nombreux interstices au sein de la maille explique corrélativement toutes ces propriétés. Ces interstices sont en effet au nombre de 17 par motif dans les structures C14 et C15. De plus, ils sont partagés en trois types d'interstices tétraédriques selon l'environnement atomique considéré. Ces sites tétraédriques sont répartis sous les trois formes : $[A_2T_2]$, $[AT_3]$ et $[T_4]$. Les sites possibles d'insertion de l'hydrogène ainsi que leurs coordonnées cristallographiques correspondantes sont représentés dans le tableau 4.2. L'existence des atomes T dans deux sites cristallographiques indépendants 2a et 6h dans la structure C14 engendrera une diversification des types de sites au sein d'un même environnement atomique.

Compte tenu du nombre d'interstices, des hydrures de composition AB_2H_{17} peuvent être formés théoriquement. Néanmoins, les forces électrostatiques entre H voisins, ainsi que l'expansion importante de la maille limitent l'insertion à six H par motif relatifs à la composition AB_2H_6 . Expérimentalement, seules les phases de Laves ont une capacité d'absorption aussi conséquente avec un rapport maximum possible de deux atomes d'hydrogène par atome métallique 2/1. De plus, un autre aspect non négligeable est l'existence d'une liaison hydrogène-métal (H-M) peu énergétique. Cette énergie de liaison permet d'observer l'absorption et la désorption des atomes d'hydrogène à température ambiante et pression atmosphérique. Le phénomène de stockage est rendu réversible grâce à la formation de cette liaison « faible » d'origine covalente ou ionique. Cependant, la quantité d'hydrogène inséré, l'expansion de la maille, l'énergie de liaison H-M entre autres sont des propriétés mal maîtrisées.

Les études sur les phases de Laves et leurs hydrures ont bénéficié des avancées technologiques tant au niveau expérimental que théorique. De nombreuses méthodes de synthèse comme celles sous hautes pressions ont favorisé la fabrication de ces composés ainsi que de leurs hydrures avec un taux d'insertion toujours plus élevé. Les techniques de caractérisation structurale (diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, ...) corrélées aux méthodes d'analyse (spectroscopie d'absorption X, magnétomètre à détecteur SQUID, spectroscopie Mössbauer, ...) ont permis d'améliorer la description de ces matériaux. Ainsi, de nombreuses phases (YFe_2 [66], YMn_2 [67], ...) ont dévoilé leurs propriétés physiques et l'effet de l'insertion de l'hydrogène commence à être mieux compris. Néanmoins, il est apparu très vite nécessaire de compléter ces études avec une approche théorique pour traiter les problèmes électroniques. L'utilisation de différentes méthodes numériques construites au sein de la DFT (VASP, LMTO, WIEN, ASW, ...) ont permis de-

puis les vingt dernières années de rendre compte des structures électroniques et magnétiques non accessibles par l'expérience.

Aujourd'hui, les efforts se concentrent sur la compréhension des modifications des propriétés électroniques apportées par l'insertion de l'hydrogène. On souhaite notamment obtenir des informations plus précises sur les propriétés de liaison H-M. Connaître parmi les sites d'insertion possibles lesquels sont occupés présente une autre tâche intéressante. Ces renseignements permettront d'élucider la configuration statique du réseau d'hydrogène. De même, des informations sur la dynamique du système sont essentielles pour mieux cerner les phénomènes de diffusion de l'hydrogène au sein de ce matériau. En somme, on s'attache actuellement à établir les facteurs qui contrôlent la stabilité, la cinétique et la capacité d'absorption de l'hydrogène. Le but final étant de modifier ces composés (soit par changement de la stœchiométrie soit par l'intermétallique avec d'autres éléments atomiques) afin de les rendre les mieux adaptés aux différentes applications futures.

4.4 Intérêt de l'étude de la phase C14 : ScFe_2

Les systèmes intermétalliques composés de métaux comme Sc, Y, Ti et Zr d'une part et de métaux *3d* de transition d'autre part et leurs hydrures possèdent des propriétés magnétiques très prometteuses donnant lieu à de nombreuses applications telles la fabrication des aimants permanents, la production de l'énergie par voie électrochimique, etc.. Les aimants permanents par exemple trouvent de très nombreuses applications dans la vie quotidienne [68]. Ils entrent dans la fabrication des moteurs électriques, des hauts parleurs, des systèmes de déclenchement automatique des coussins d'airs dans les voitures, des têtes de lectures d'enregistrement magnétique ou magnéto-optique. Le marché mondial des aimants permanents se chiffre en milliards de dollars et millions de tonnes.

L'expérience montre [69] que le composé ScFe_2 exhibe trois modifications polymorphiques : C14, C15 et C36. Deux structures C14 et C36 sont formées par fusion congruente respectivement en-dessous et au-dessus d'une température de 1473 K. Quant à la structure C15, elle est obtenue par une réaction péritectique à une température de 1798 K. Cet intermétallique cubique à faces centrées n'est pas stable parce qu'il se décompose à 1568 K pour donner place à une structure dihexagonale. S'agissant de l'intermétallique pur, la phase C14 est la plus stable expérimentalement. La particularité géométrique de cette structure est l'occupation par des atomes de fer de deux positions cristallographiques distinctes : 2a et 6h.

L'interaction de ScFe_2 avec l'hydrogène a été étudiée dans de nombreux travaux expérimentaux [70, 71, 72, 73]. Les atomes d'hydrogène occupent les différents sites interstitiels possibles dans les trois structures. Par exemple, une composition ScFe_2H_3 est retrouvée pour les phases C36 et C15. Néanmoins, ces hydrures ne sont

pas stables et se décomposent dans le cas C36 en un monohydrure ScFe_2H_1 stable à une température de 523 K qui n'absorbe plus l'hydrogène à des températures supérieures. Comme dans le cas de l'intermétallique pur, la structure C14 est la plus stable parmi les composés hydrurés. Smit *et al.* ont hydruré la structure hexagonale de l'intermétallique pur jusqu'à une composition $\text{ScFe}_2\text{H}_{1,9}$ [74].

L'état de l'art de l'intermétallique hexagonal ScFe_2 et son hydrure montre, sur le plan structural, que l'hydruration est accompagnée d'une expansion anisotropique du volume de la maille (cf. le tableau 4.3). Cette expansion est synonyme d'une augmentation volumique de 18 % par u.f. Néanmoins, les données sur les positions exactes des atomes d'hydrogène dans la maille manquent. Par ailleurs, des mesures de spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe ont défini l'intermétallique pur et l'hydrure dans un ordre ferromagnétique. Des valeurs moyennes du moment magnétique sur les deux sous-réseaux de fer (intermétallique pur : $1,450 \mu_B$ et hydrure : $2,230 \mu_B$) [84] d'une part et deux valeurs du champ hyperfin effectif H_{eff} (intermétallique pur : 151 et 172 kGauss et hydrure : 239 et 300 kGauss) [74] d'autre part ont été rapporté. L'analyse de ces données montre une augmentation de la valeur moyenne du moment magnétique et de H_{eff} en passant de l'intermétallique pur à l'hydrure sans attribution au site de fer correspondant.

La capacité massique de stockage de l'hydrogène dans ScFe_2 est limitée à 1,2 % comparée aux 7,6 % de MgH_2 [21] archétype des hydrures. Malgré cela, l'étude de ce composé et son hydrure montre un objectif quadruple dû à : (i) l'effet magnéto-volumique apporté par l'expansion de la maille, (ii) l'effet d'interaction chimique des atomes d'hydrogène, dont les positions restent à définir, avec les autres espèces atomiques, (iii) l'effet de l'expansion anisotrope de la maille, et (iv) la distinction entre les deux sous-réseaux de fer pour comprendre leurs rôles et attribuer les valeurs du moment magnétique et de H_{eff} au site correspondant.

4.5 Résultats de l'optimisation géométrique

4.5.1 Structure cristallographique : équilibre et stabilité

Une description détaillée des positions cristallographiques des différentes espèces métalliques constituant l'intermétallique ScFe_2 (C14) est fournie dans le tableau 4.2. L'hydrure de composition expérimentale $\text{ScFe}_2\text{H}_{1,9}$ est simulé par un modèle de stoechiométrie ScFe_2H_2 . Le choix des sites d'insertion de l'hydrogène dans le dihydrure (ScFe_2H_2) est basé sur une étude par diffraction neutronique du composé $\text{ScFe}_2\text{D}_{2,5}$ faite par Yartys *et al.* [76]. Dans ce composé, le deutérium se trouve dans quatre positions cristallographiques distinctes : 6h en ($x = 0,182$; $2x$; $1/4$), 6h en ($x = 0,478$; $2x$; $1/4$), 12k en ($x = 0,565$; $2x$; $z = 0,13$) et 24l en ($x = 0,273$; $y = 0,311$; $z = 0,974$). Ces sites sont tous dans un même environnement tétraédrique [A_2T_2] et possèdent les facteurs d'occupation de l'espace suivants (donnés ici dans l'ordre

précédent) : 48,3, 40, 16,7 et 11,67 %. Pour simuler le dihydrure nous avons choisi de remplir à 50 % deux sites 6h avec des coordonnées identiques aux positions 6h du composé $\text{ScFe}_2\text{D}_{2,5}$. Il est important de signaler que l'optimisation géométrique est faite dans le cadre de la méthode VASP à base de pseudo-potentiels (PP) en utilisant des PP ultra-doux (cf. la section A.3 de l'annexe A) et en traitant les effets d'échange-corrélation dans la LDA paramétrée par Perdew et Zunger [157]. Les valeurs de départ des paramètres de maille a et c d'une part et des coordonnées internes des différentes espèces atomiques sont données dans le tableau 4.3. Auprès de la structure C14 de l'intermétallique pur, des modèles C15 [69] et C36 [76] sont optimisés par VASP pour comparer leurs énergies et volumes d'équilibre à ceux calculés pour C14 et établir par la suite les tendances de stabilité définies par l'expérience dans l'ordre décroissant : C14 suivie de C36 puis C15.

	ScFe ₂	ScFe ₂ H ₂ exempt de H	ScFe ₂ H ₂ exempt de H	ScFe ₂ H ₂
	$c/a = 1,636$	$c/a = 1,636$	$c/a = 1,611$	$c/a = 1,611$
a (Å)	4,965	5,250	5,279	5,279
c (Å)	8,125	8,592	8,507	8,507
Volume (Å ³)	43,4/40,6	51,3	51,3	51,3/47,1
z_{Sc}	0,066/0,065	-	-	0,059/0,046
$x_{\text{Fe}2}$	0,836/0,828	-	-	0,836/0,830
$x_{\text{H}1}$	-	-	-	0,478/0,462
$x_{\text{H}2}$	-	-	-	0,182/0,212
$d_{\text{Sc-Fe}1}$	2,915	3,084 3,110	3,100	3,100
$d_{\text{Sc-Fe}2}$	2,899 2,952	3,052 3,084	3,068 3,100	3,068 3,100
$d_{\text{Fe}1-\text{Fe}2}$	2,470	2,592	2,603	2,603
$d_{\text{Fe}1-\text{H}}$ (Å)	-	-	-	2,800
$d_{\text{Fe}2-\text{H}}$ (Å)	-	-	-	1,730
$d_{\text{Sc-H}}$ (Å)	-	-	-	1,730
$d_{\text{H-H}}$ (Å)	-	-	-	2,385
	-	-	-	2,052

Table 4.3: Résultats de l'optimisation géométrique pour ScFe₂ et son dihydrure. Les volumes correspondent à une u.f. et sont donnés tels expérience/équilibre. Les coordonnées internes sont présentées telles les valeurs initiale/finale des calculs d'optimisation géométrique.

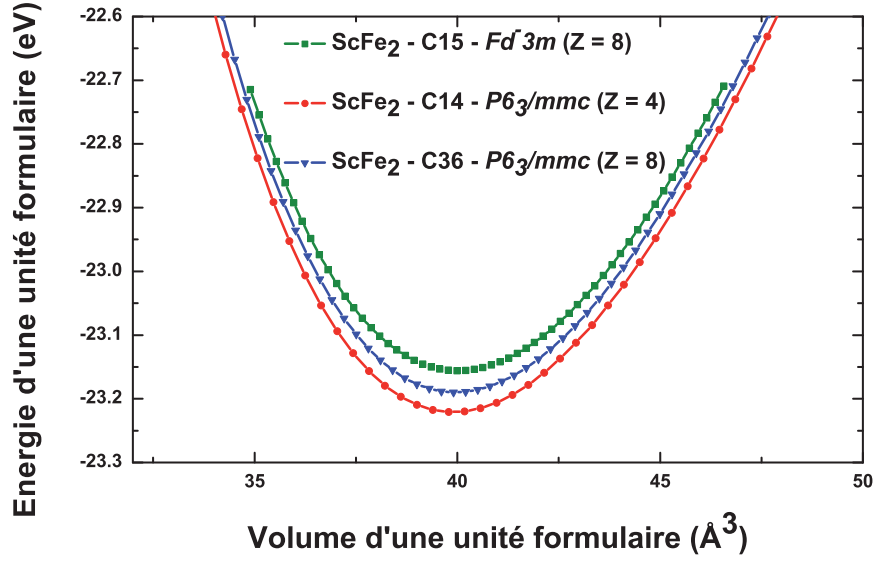
4.5.2 Equilibre et stabilité

Après la convergence des calculs, les symétries de départ des différents modèles sont conservées. Les valeurs des coordonnées internes des différentes espèces atomiques données dans le tableau 4.3 sont proches des valeurs de départ. Par ailleurs, la variation de l'énergie de la maille en fonction d'une contrainte imposée (ici c'est la variation du volume) permet de déterminer par un traitement simple les propriétés à l'équilibre des modèles considérés. Le tracé des courbes de l'énergie E en fonction du volume V pour les différents modèles de l'intermétallique pur (C14, C15, C36) est illustré dans la figure 4.2(a). L'allure des différentes courbes montre une stabilité énergétique favorable à la structure C14 suivie par C36 puis C15. Cet ordre de stabilité énergétique décroissante des trois structures (C14, C15 et C36) correspond aux tendances expérimentales (cf. la section 4.4). S'agissant de C14, le volume à l'équilibre par u.f. ($V_{eq} = 40,6 \text{ \AA}^3$) est 6 % plus petit que sa valeur expérimentale ($43,4 \text{ \AA}^3$). Ceci est dû à l'approximation LDA connue pour sous-évaluer les paramètres et les distances interatomiques dans la maille. La même remarque peut être faite pour la structure C15 dont le volume calculé ($V_{eq} = 40,0 \text{ \AA}^3$) est 8 % plus petit de la valeur expérimentale ($43,6 \text{ \AA}^3$). Il est possible de déterminer le module de compressibilité B_0 par lissage quadratique des courbes $E(V)$ avec une équation d'état du type Birch au second ordre (cf. l'équation C.11 de l'annexe C). Les valeurs obtenues de B_0 montrent que la structure C15 ($B_0 = 172 \text{ GPa}$) est plus compressible sous pression hydrostatique que C14 ($B_0 = 173 \text{ GPa}$) et C36 ($B_0 = 174 \text{ GPa}$). Par le même traitement nous obtenant pour le dihydruure une courbe $E(V)$ dont l'allure quadratique est montrée dans la figure 4.2(b). Le volume par u.f. calculé ($47,1 \text{ \AA}^3$) est 8 % plus petit que la valeur expérimentale ($51,3 \text{ \AA}^3$) pour les mêmes raisons que l'intermétallique pur relatives au caractère surliant de la LDA. Quant à la valeur de B_0 ($B_0 = 147 \text{ GPa}$), elle indique une compressibilité plus prononcée du dihydruure (18 % plus compressible que l'intermétallique) par rapport à ScFe_2 . Ces 18 % d'augmentation de la compressibilité sont comparées aux 18 % d'expansion volumique observées en passant de l'intermétallique pur au dihydruure (cf. la section 4.4).

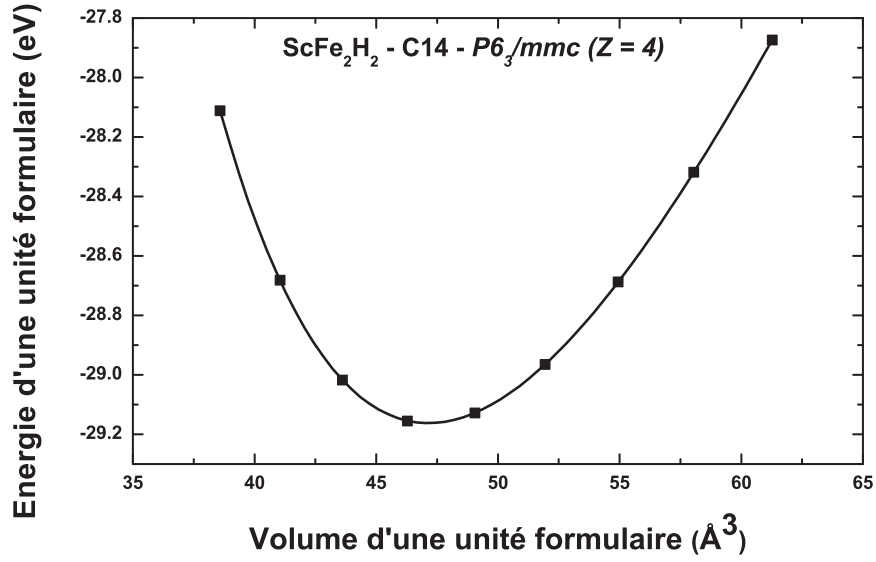
A partir des calculs, il est possible d'obtenir d'autres quantités comme l'énergie de stabilisation $E_{stabilisation}$. Nous utilisons les valeurs de l'énergie totale à l'équilibre (E_0) extraites des courbes $E(V)$ de ScFe_2 et ScFe_2H_2 dans la structure C14. $E_{stabilisation}$ exprime quantitativement la liaison de l'hydrogène au sein de la maille comme décrite dans l'équation suivante :

$$E_{stabilisation} = \frac{1}{2}[E(\text{ScFe}_2\text{H}_2) - E(\text{ScFe}_2)] - \frac{1}{2}E(\text{H}_2), \quad (4.1)$$

Ici $E(\text{ScFe}_2\text{H}_2)$ est l'énergie par u.f. du dihydruure ($-29,745 \text{ eV}$) et $E(\text{ScFe}_2)$ est l'énergie par u.f. de l'intermétallique pur ($-23,109 \text{ eV}$). $E(\text{H}_2)$ est calculée dans la méthode PP en mettant H_2 dans une boîte cubique de paramètre de maille



(a)



(b)

Figure 4.2: Energie en fonction du volume de ScFe_2 dans les structures modèles C15, C14 et C36 (a) et ScFe_2H_2 dans la structure C14 (b). Une seule unité formulaireire est prise en compte pour faciliter la comparaison entre modèles.

4,5Å. Nous obtenons alors une valeur de $E(\text{H}_2)$ égale à $-6,595$ eV. Cette dernière représente l'énergie totale de la structure électronique de H_2 comprenant deux fois l'énergie d'un atome H et une correction de l'énergie du point zéro (ZPE). En outre, nous avons effectué des calculs pour un atome H placé dans une boîte de dimensions similaires donnant une énergie de $-0,95$ eV. La somme de cette dernière et la référence atomique de H définie dans le PP, *i.e.* $-12,529$ eV, est de $-13,479$ eV. Cette énergie se rapproche de la valeur connue de $-13,6$ eV pour un atome H. L'énergie du point zéro calculé dans VASP pour H_2 prend la valeur $0,28$ eV [77]. L'énergie de liaison de H_2 devient alors $-4,42$ eV ($E_{\text{liaison}} = E(\text{H}_2) - 2 \times E(\text{H}) + \text{ZPE}$). La valeur absolue de cette dernière quantité s'approche de l'énergie de dissociation de H_2 (36118 cm^{-1} ou $4,48$ eV), obtenue par des mesures spectroscopiques d'excitation par fluorescence [78]. Par suite, ayant bien défini $E(\text{H}_2)$, nous calculons $E_{\text{stabilisation}}$ qui prend la valeur $-0,02$ eV par u.f.. Cette dernière est trois fois plus petite par rapport à celle calculée pour $\text{ZrFe}_2\text{H}_{0,5}$ [79]. Ceci sous-tend un caractère de H plus labile dans ScFe_2H_2 .

4.5.3 Analyse topologique de la localisation électronique : fonction ELF

La figure 4.3 illustre la cartographie des densités électroniques dans ScFe_2H_2 par le biais de la fonction de localisation électronique (ELF). Dans ce chapitre et toute la thèse, les fonctions ELF ont été extraites par le code VASP. Ces fonctions, normalisées entre 0 (localisation nulle = couleur bleue) et 1 (localisation maximale = couleur rouge), peuvent être projetées sur un plan précis de la structure cristalline considérée. La figure 4.3(a) présente la carte ELF projetée sur le plan $z = 0,25$. Une forte localisation électronique (couleur rouge) est aperçue autour des atomes d'hydrogène occupant le site tétraédrique [Sc_2Fe_2]. Ceci est en accord avec l'image chimique d'hydruure du système représentant un hydrogène chargé négativement. Néanmoins, s'agissant d'un système non ionique, l'hydrogène porte plutôt une pseudo-charge négative, c'est-à-dire que les charges transférées vers les atomes H sont entre 0 et 1. Cette présupposition attend une confirmation dans les calculs tous-électrons où une vue plus explicite des distributions électroniques est possible. Par opposition, la localisation électronique autour des atomes Sc et Fe2 est plus faible que celle autour de l'hydrogène. La couleur verte remplissant l'espace entre les espèces atomiques indique que le caractère de la distribution des densités électroniques dans ScFe_2H_2 est identique à celui d'un gaz d'électrons libres dans un réseau métallique. La figure 4.3(b) illustrant les proches voisins de l'hydrogène dans le plan $x = 0,77$, montre une déformation des ELF autour de Sc et Fe2 vers H. Ceci est dû aux interactions entre Sc, Fe2 d'une part et H d'autre part. Cette constatation est en accord avec les distances interatomiques données dans le tableau 4.3 où Sc et Fe2 montrent les séparations les plus courtes avec H ($d_{\text{Sc-H}} = d_{\text{Fe2-H}} = 1,730$

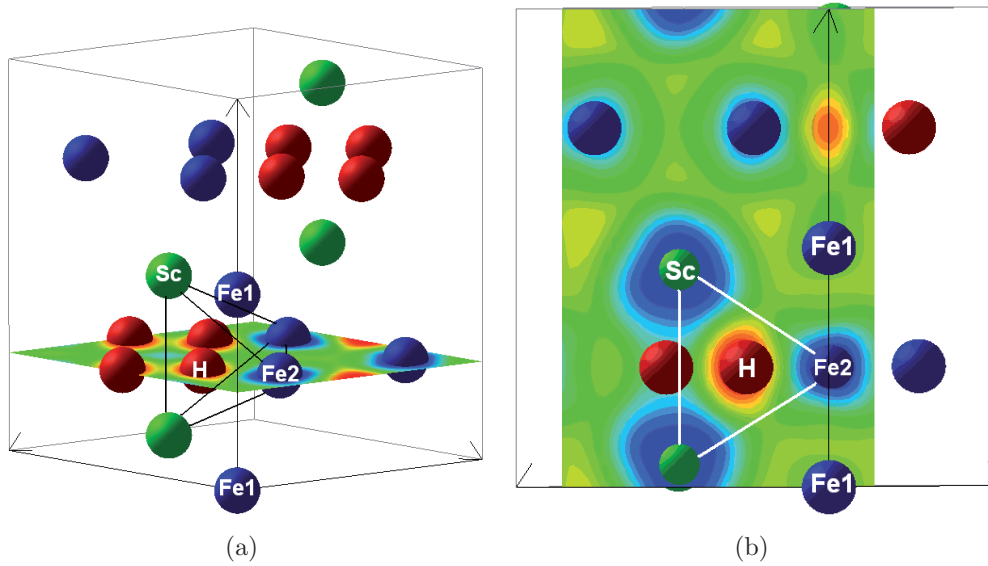


Figure 4.3: ScFe₂H₂ : cartographie de la fonction de localisation électronique (ELF) projetée suivant les plans $z = 0,25$ (a) et $x = 0,77$ (b). Tous les atomes du sous-réseau Fe1 sont marqués afin de les différencier des atomes Fe2. L'environnement tétraédrique [Sc₂Fe₂] de l'hydrogène est montré par des lignes pleines liées entre elles.

Å) par rapport à Fe1-H ($d_{Fe1-H} = 2,800$ Å). Ceci sera vérifié dans l'analyse des liaisons chimiques.

4.6 Résultats des calculs tous-électrons

Dans un deuxième temps, les paramètres structuraux obtenus par optimisation géométrique (cf. le tableau 4.3) sont utilisés dans les calculs tous-électrons. Dans le cas du dihydrure ScFe₂H₂, les sites 6h non occupés par les atomes d'hydrogène sont considérés comme des sites interstitiels où des ondes sphériques augmentées sont placées. Par ailleurs, la polarisation du spin est simulée dans les calculs afin d'évaluer les comportements magnétiques, expérimentalement observés, de l'intermétallique pur et son dihydrure. D'autres calculs sont effectués en considérant un modèle sans hydrogène et au volume du dihydrure. Le but dans ce cas est de simuler l'effet de l'expansion du volume, c'est-à-dire la pression négative apportée par l'hydruration, sur le comportement magnétique du système, notamment celui des deux sous-réseaux de fer. De tels effets sont importants dans cette classe d'intermétalliques pour autant que l'apparition d'un moment magnétique soit due à la polarisation interbande du spin. En outre le magnétisme est porté par le gaz d'électrons dans une approche d'électrons collectifs. Ce comportement est en opposition

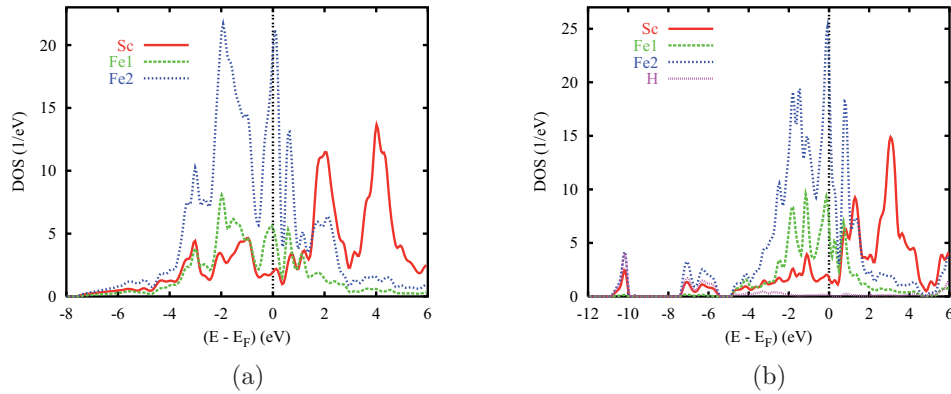


Figure 4.4: Calculs non-magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites dans ScFe₂ (a) et ScFe₂H₂ (b).

avec d'autres systèmes tels les oxydes isolants où le magnétisme a un caractère intrabande indépendant des variations de volume [80]. Pour étudier les effets de l'expansion anisotropique de la maille de l'intermétallique lors de l'hydruration, un modèle supplémentaire sans hydrogène et au volume du dihydrure est simulé avec la valeur du rapport c/a de l'intermétallique pur. Il est important de signaler que ces calculs utilisent la fonctionnelle LDA pour traiter les effets d'échange-corrélation (cf. la section 3.5.2 du chapitre 3).

4.6.1 Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin

Un transfert de charge faible de $\sim 0,104$ électron est observé des atomes Fe2 vers Sc et Fe1 dans ScFe₂. Cette quantité de charge n'est pas significative d'un comportement ionique, rarement rencontré dans le cadre des calculs *ab initio* pour de tels systèmes [10]. Les liaisons entre les constituants atomiques sont faiblement affectées par ce transfert. Elles peuvent être expliquées en fonction du mélange quantique entre les états de valence.

4.6.1.1 Discussion des densités d'états partielles

Les densités d'états projetées pour chaque site atomique (PDOS), tenant compte de la multiplicité, sont montrées aux figures 4.4(a) et 4.4(b) pour ScFe₂ et son dihydrure respectivement. Dans les tracés, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi E_F . Ce protocole est respecté dans toutes les figures des PDOS. Le niveau de Fermi sépare la bande de valence BV (énergies aux valeurs négatives) de la bande de conduction BC (énergies aux valeurs positives). L'examen de la forme générale des PDOS de la figure 4.4(a) montre que E_F traverse les maxima des deux

sous-réseaux de fer avec une intensité prédominante pour Fe2. Quant aux états de Sc à E_F , une intensité faible est notée par rapport à Fe1 et Fe2. Le bas de la BV, c'est-à-dire entre -6 et $-2,5$ eV, est marqué par l'allure identique des courbes PDOS des espèces Sc, Fe1 et Fe2 permet de suggérer un recouvrement des états sp de Fe2, Fe1 et Sc. La BC montre une intensité dominante des états d du scandium due à leur occupation électronique. En outre Sc se trouve au début de la période $3d$ avec des états d presque vides.

L'inspection visuelle de la figure 4.4(b) montre des tendances dans le dihydrure similaires à celle discutées dans l'intermétallique pur. Dans ce cas les pics de DOS montrent une allure plus étroite, localisée et intense dans l'intervalle énergétique $[-5 \text{ eV}; E_F]$. Ceci correspond à la réduction du recouvrement des états $p(\text{Sc})$ d'une part et $d(\text{Fe})$ d'autre part. Deux régions énergétiques distinctes sont observées dans le bas de la BV : $[-5; -8] \text{ eV}$ et $[-10; -12] \text{ eV}$. L'allure des PDOS dans ces deux régions indique un mélange quantique entre Sc, Fe2 et H significatif des interactions entre ces atomes. Ceci démontre *a posteriori* le caractère d'hydrure de ce composé en accord avec la topologie ELF (voir la figure 4.3). Nous pouvons supposer à partir de ce fait que le sous-réseau Fe1 aura un comportement magnétique dans l'hydrure différent de celui dans l'intermétallique pur.

4.6.1.2 Analyse de $n(E_F)$ dans la théorie du champ moyen de Stoner

Dans la mesure où les états $3d$ du fer et du scandium ont été considérés comme des états de valence dans les calculs, la théorie de Stoner du ferromagnétisme de bande peut expliquer la polarisation du spin [4]. En effet, l'énergie totale des spins du système non-magnétique est due aux contributions de l'énergie d'échange et de l'énergie cinétique. Cette énergie totale est donnée par l'expression suivante :

$$E = \frac{1}{2} \left[\frac{m^2}{n(E_F)} \right] [1 - I n(E_F)] \quad (4.2)$$

Ici I est l'intégrale d'échange de Stoner qui est une quantité atomique dérivant de calculs tenant compte de la polarisation du spin [81]. $n(E_F)$ représente les valeurs des densités d'états à E_F d'une espèce atomique obtenues par des calculs non-magnétiques. Le produit $I n(E_F)$ donne un critère de stabilité de l'état du spin dans le système. Le passage d'une configuration fondamentale non-magnétique vers une polarisation du spin est favorable lorsque la condition $I n(E_F) \geq 1$ est vérifiée. Après ce passage, le système se stabilise par le biais d'un gain énergétique dû à l'échange. La valeur de l'intégrale d'échange trouvée dans la littérature [81] pour le fer est $0,4624 \text{ eV}$. Les valeurs calculées pour les sous-réseaux de fer pour tous les modèles sont données dans le tableau 4.4. A partir de ces valeurs, il apparaît nettement que la configuration NM est instable. Cette prédiction est en accord avec l'expérience [74] qui définit ScFe_2 et son dihydrure comme des systèmes ferromagnétiques avec des moments magnétiques moyens mesurés sur les sites de fer. Il faut

	ScFe ₂	ScFe ₂ H ₂ sans H	ScFe ₂ H ₂ sans H	ScFe ₂ H ₂
	$c/a = 1,636$	$c/a = 1,636$	$c/a = 1,611$	$c/a = 1,611$
$\ln(E_F)$	1,409/ 1,519	1,794/1,914	1,931/1,923	1,645/1,799
E_{rel}	0,000/-0,215	2,560/1,906	2,598/1,917	-24,318/-24,754
m_{Sc}	-0,482	-0,676	-0,682	-0,347
m_{Fe1}	1,468	2,229	2,279	2,486
m_{Fe2}	1,560	2,101	2,118	1,967
$\langle m_{Fe} \rangle$	1,514	2,165	2,198	2,226
M	2,600	3,591	3,635	3,791
$H_{FC}(Fe1)$	-157	-240	-246	-203
$H_{FC}(Fe2)$	-162	-229	-226	-232
$H_{FC}^{cœur}(Fe1)$	-159	-252	-255	-272
$H_{FC}^{cœur}(Fe2)$	-164	-232	-231	-214

Table 4.4: Résultats des calculs magnétiques pour ScFe₂ et son dihydrure. Les valeurs du produit $\ln(E_F)$ sont données pour les sous-réseaux Fe1/Fe2 respectivement. E_{rel} représente en eV les valeurs des énergies NSP/SP par u.f. de tous les modèles relatives à celle de l'intermétallique pur obtenue par le calcul non-magnétique ($E_0 = -89859,409$ eV). Les moments magnétiques sont exprimés en μ_B . Le terme de contact de Fermi H_{FC} du champ hyperfin et sa contribution de cœur $H_{FC}^{cœur}$ sont exprimés en kGauss.

donc s'attendre à l'apparition de moments magnétiques finis sur les deux sites de fer (Fe1 et Fe2) dans les résultats des calculs SP. Les valeurs du produit $\ln(E_F)$ pour les modèles ScFe₂H₂ sans H indique une tendance dans ces systèmes à s'ordonner magnétiquement. Ceci souligne l'effet magnétovolumique apporté par l'expansion de la maille. Ces tendances prédites par la théorie de Stoner seront vérifiées quantitativement dans les calculs SP où des quantités comme les moments magnétiques et le remplissage des bandes *3d* des sous-réseaux de fer seront extraites.

4.6.1.3 Analyse de la liaison chimique : Critère ECOV

L'interprétation des comportements énergétiques, électroniques et magnétiques du composé ScFe₂ et son dihydrure nécessite la compréhension des interactions chimiques au sein de leurs mailles. A cet effet les fonctions ECOV (cf. la section C.1 de l'annexe C) sont utilisées pour évaluer qualitativement la nature des liaisons. Dans les tracés ECOV les valeurs négative, positive et nulle en ordonnées sont synonymes d'interactions liante, antiliante et nonliante. Les figures 4.5(a) et 4.5(b) montrent les tracés ECOV pour ScFe₂ et ScFe₂H₂ respectivement. Dans le cas de l'intermétallique pur et de son dihydrure l'interaction Fe1-Fe2 montre un caractère liant fort par rapport aux autres interactions dans le domaine énergétique entre -4 eV et -1 eV. Cet aspect est partiellement compensé dans le haut de la BV jusqu'au niveau

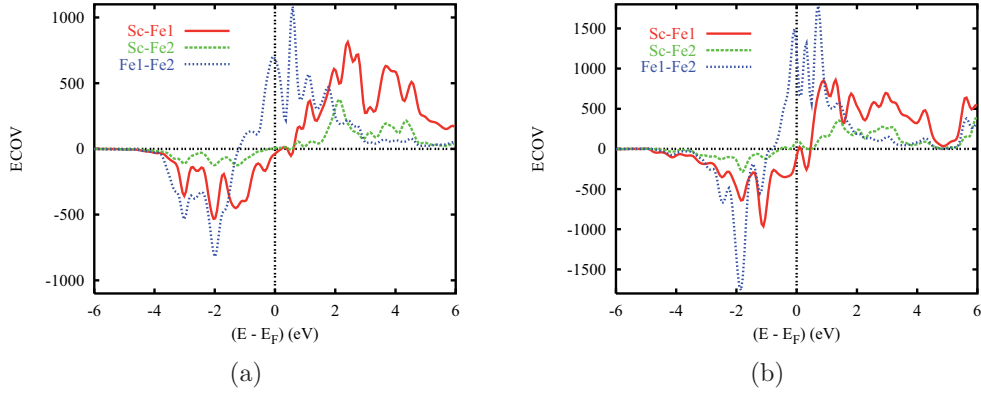


Figure 4.5: Liaisons chimiques dans une configuration non-magnétique : ECOV projetées pour les interactions métal-métal dans $ScFe_2$ (a) et $ScFe_2H_2$ (b).

de Fermi par un pic de caractère antiliant. Ceci explique l'instabilité du système dans une configuration non-magnétique et sa tendance à se stabiliser en levant la dégénérescence du spin. L'interaction liante la plus forte dans la BV provient de la liaison Sc-Fe1 suivie de loin par Sc-Fe2. Ces deux interactions contribuent à la stabilité de $ScFe_2$ et son dihydrure. La force de la liaison peut être argumentée en fonction des distances interatomiques fournies par le tableau 4.3. En effet, plus la distance entre deux atomes est courte plus l'interaction entre ces deux atomes est forte. D'après le tableau 4.3 ce critère est vérifié dans l'intermétallique pur où $d_{Sc-Fe1} < d_{Sc-Fe2}$. Dans le dihydrure les distances sont égales suggérant un rôle de l'hydrogène dans la faible liaison Sc-Fe2. Un autre aspect remarquable de ces tracés ECOV est celui des électrons de la bande d traversée par le niveau de Fermi pour les interactions de Sc avec les deux sous-réseaux de fer. L'intensité des ECOV de ces interactions est proche de zéro signifiant qu'une partie de ces électrons occupe des orbitales cristallines nonliante. Cette partie est responsable de l'apparition du moment magnétique sur les deux sous-réseaux de fer. Ceci est en accord avec l'expérience d'une part et les prédictions données dans le cadre du critère de Stoner d'autre part. De plus la participation du scandium dans ces interactions, synonyme du mélange quantique entre les états d du scandium et du fer, laisse supposer l'induction d'un moment magnétique par le fer sur le scandium. Ceci n'est pas indiqué dans l'expérience et sera vérifié dans les calculs SP où une valeur finie d'un moment magnétique porté par le scandium est attendue.

4.6.2 Calculs tenant compte de la polarisation du spin

Les résultats énergétiques présentés dans le tableau 4.4 montrent pour tous les modèles que la configuration à spin polarisé est plus stable que la celle qui ne

tient pas compte de cette polarisation. Ceci est attendu parce que l'intermétallique pur et son dihydruure manifestent, d'après l'expérience, un ordre ferromagnétique [82, 83, 84]. Par ailleurs les valeurs de l'énergie E_{rel} , qui est obtenue par la différence entre l'énergie NSP ou SP d'un modèle d'une part et l'énergie NSP de l'intermétallique pur ($E_0 = -89859,409$ eV) d'autre part, montrent que la configuration SP du dihydruure est la plus stable parmi tous les modèles. Les modèles ScFe_2H_2 exempts de H sont instables du fait qu'ils sont des modèles hypothétiques qui considèrent l'intermétallique pur avec un volume élargi permettant ainsi d'estimer les effets magnétovolumiques.

4.6.2.1 Discussion des densités d'états de la configuration magnétique ordonnée

Les courbes des PDOS pour la configuration SP de ScFe_2 sont montrées dans la figure 4.6(a). La BV contient deux régions énergétiques distinctes : entre $-7,5$ et -5 eV nous pouvons constater l'allure à intensité faible des états itinérants s,p de tous les métaux. Cependant, la partie allant de -5 eV jusqu'au niveau de Fermi montre une intensité plus forte par rapport à la précédente due essentiellement aux états $3d$ du fer qui continuent à dominer au-dessus de E_F . Une décomposition des interactions d'échange entre les états du spin majoritaires (spin- $\uparrow$) et minoritaires (spin- $\downarrow$) des deux sous-réseaux de fer est observée au niveau de Fermi. En outre les états spin- $\uparrow$ sont concentrés à E_F dans des pics pointus et étroits en opposition aux états spin- $\downarrow$ minoritaires qui sont concentrés dans des minima. La fenêtre énergétique $[-5; -0,3]$ eV montre des pics spin- $\uparrow$ de Fe1 et Fe2 symétriques à ceux en spin- $\downarrow$ occupant l'intervalle $[E_F; 1]$ eV. Cette décomposition des densités spectrales des états spin- $\uparrow$ et spin- $\downarrow$ au-dessous et en-dessus du niveau de Fermi est relié à l'apparition de moments magnétiques sur Fe1 et Fe2. Une telle décomposition est généralement comparée au modèle de Stoner dit de bandes rigides [4]. Ce modèle décrit la levée de dégénérescence du spin dans un système magnétique par une décomposition au niveau de Fermi entre les états spin- $\uparrow$ et spin- $\downarrow$ des atomes porteurs des moments magnétiques qui se trouvent symétriques d'une part et d'autre de E_F en montrant des allures spectrales et des intensités similaires. Néanmoins les pics des états $3d$ de Fe2 qui se trouvent à 1 eV créent une disparité entre les états spin- $\uparrow$ et spin- $\downarrow$ compte tenu de leurs allures spectrales. A cet effet le magnétisme de ce système ne correspond pas au modèle de Stoner. Une explication dans le cadre du magnétisme covalent sera fournie dans la section suivante. Par ailleurs les pics des états $3d$ du scandium montrent à l'énergie $-0,7$ eV une intensité plus forte que les états spin- $\uparrow$, présupposant l'apparition d'un moment magnétique sur Sc d'orientation opposée à ceux portés par les sous-réseaux de fer. Le recouvrement entre les états d de Sc et Fe1 à $-0,7$ eV montre que la liaison de nature covalente entre Sc et Fe1 est responsable de l'apparition de ce moment sur Sc ainsi que de son signe négatif.

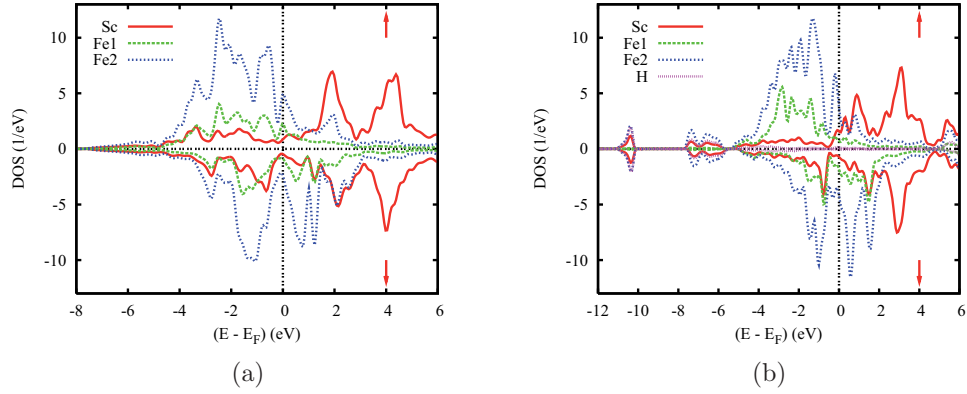


Figure 4.6: Calculs magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites et pour chacune des deux orientations possibles du spin ($\uparrow$ et $\downarrow$) dans ScFe_2 (a) et ScFe_2H_2 (b).

4.6.2.2 Interprétation des DOS avec l'approche du magnétisme covalent

Le magnétisme dans les métaux et les intermétalliques est généralement correctement reproduit dans le cadre du modèle de Stoner [4]. Selon ce modèle le moment magnétique résulte d'une décomposition rigide des bandes d'un système initialement non-magnétique (en dégénérescence du spin) en DOS spin- $\uparrow$ majoritaires aux énergies au-dessous du niveau de Fermi d'une part et en DOS spin- $\downarrow$ minoritaires aux énergies en-dessus de E_F . Ceci est le cas de $\text{Fe-}\alpha$, cristallisant dans une structure cubique centrée, qui montre un ordre ferromagnétique. Cependant des calculs de structure de bandes effectués dans le début des années 80 [85] ont permis d'identifier un comportement nouveau rencontré pour de nombreux intermétalliques tels ZrFe_2 [86] où les densités spectrales des DOS des deux populations du spin ne sont pas équivalentes comme proposées par le modèle de Stoner. Le « magnétisme covalent » a été proposé pour expliquer ce comportement. Ce modèle emprunte le concept chimique d'orbitales moléculaires pour décrire l'arrangement du spin des atomes dans la maille [87]. Ceci résulte en une disproportion entre les densités spectrales des DOS spin- $\uparrow$ et spin- $\downarrow$ favorisant ceux du spin- $\uparrow$. ScFe_2 et son dihydrure peuvent être décrits dans le cadre du magnétisme covalent.

4.6.2.3 Les effets magnétovolumiques dans ScFe_2

Les valeurs des moments magnétiques déduits de la différence des populations spin- $\uparrow$ et spin- $\downarrow$ des états de valence sont données dans le tableau 4.4 pour tous les modèles calculés. La valeur moyenne des moments magnétiques des deux sous-réseaux de fer est de $1,514 \mu_B$. Celle-ci est comparable à la valeur mesurée par

l'expérience qui est de l'ordre de $1,450 \mu_B$. L'aimantation totale du système par u.f. présente une valeur calculée de $2,600 \mu_B$ comparable au moment de $2,900 \mu_B$ mesuré par l'expérience [84]. Par ailleurs, le scandium porte un moment magnétique négatif de $-0,482 \mu_B$. De ce fait, ScFe_2 est plutôt ferrimagnétique et non pas ferromagnétique comme l'expérience le propose [74, 82]. Un comportement similaire, celui de l'alignement anti-parallèle des moments magnétiques de deux constituants atomiques a été observé pour l'intermétallique YFe_2 décrit comme un système ferrimagnétique [10]. D'ailleurs la contribution majeure au moment magnétique du scandium provient de ses états $3d$ qui manifestent un moment de $-0,347 \mu_B$ suivie par celle des états $4p$ qui portent une valeur de $-0,103 \mu_B$. En passant au dihydruure ScFe_2H_2 , la valeur moyenne du moment magnétique des sous-réseaux de fer calculée est de $2,226 \mu_B$. Ce moment s'approche de la valeur expérimentale de $2,230 \mu_B$ et représente une augmentation de 47 % par rapport à l'intermétallique pur. Cette augmentation est fortement liée à l'expansion du volume, en passant de l'intermétallique pur au dihydruure, comme les valeurs moyennes calculées pour les modèles ScFe_2H_2 sans H de $2,165$ et $2,198 \mu_B$ montrent la même tendance (cf. le tableau 4.4). Néanmoins les valeurs distinctes des moments magnétiques de Fe1 et Fe2 montrent un aspect intéressant relatif à l'inversion de leur ordre de grandeur. En outre, Fe1 et Fe2 portent dans l'intermétallique pur des moments magnétiques de $1,468$ et $1,560 \mu_B$ respectivement. En passant à ScFe_2H_2 , les moments magnétiques calculés sont de $2,486$ et $1,967 \mu_B$ pour Fe1 et Fe2 respectivement. Les modèles ScFe_2H_2 exempts d'hydrogène montrent la même tendance mais avec un écart moins prononcé entre les moments des deux sous-réseaux de fer que celui rencontré dans le dihydruure. En outre, m_{Fe1} dans le dihydruure est plus grand que m_{Fe2} de $0,519 \mu_B$. Cette dernière valeur est trois fois plus grande que l'écart de $0,161 \mu_B$ observé entre m_{Fe1} et m_{Fe2} dans le modèle ScFe_2H_2 sans H isotrope au dihydruure par exemple. Ceci suggère un rôle important de l'interaction chimique de l'hydrogène avec les atomes voisins dans cet aspect d'inversion.

4.6.2.4 Le rôle de l'hydrogène dans ScFe_2H_2

Après la convergence auto-cohérente de l'énergie dans les calculs effectués pour ScFe_2H_2 un transfert de charge faible de $\pm 0,1$ électron est observé entre les différentes espèces atomiques. Ceci peut être interprété comme une redistribution des charges compte tenu du recouvrement entre les états de valence des atomes. Ainsi ce dihydruure n'est pas le siège d'interactions ioniques. D'ailleurs d'autres hydruures des phases de Laves tel YFe_2H_x manifestent aussi un comportement covalent [10]. La discussion des PDOS projetées sur les sites atomiques et les deux orientations du spin permettra de dégager une compréhension meilleure de ce point. Les tracés PDOS de ScFe_2H_2 sont présentés dans la figure 4.6(b). La première constatation tirée est que la fenêtre énergétique des PDOS pour le dihydruure est plus large que celle de l'intermétallique pur de 4 eV dans la BV. Par conséquent, les intervalles

énergétiques discutés dans la section 4.6.2.1 pour ScFe_2 sont retrouvés ici avec une région itinérante élargie, c'est-à-dire située dans un intervalle $[-11; -6]$ eV, due aux états s de l'hydrogène. L'allure similaire des courbes PDOS des espèces atomiques présentes au sein de la maille indique un mélange quantique entre les états s , p des métaux et s de l'hydrogène. D'une manière générale, les pics sont plus étroits et plus pointus que ceux des PDOS de l'intermétallique pur (voir la figure 4.6(a)). Ceci est significatif d'une localisation plus large dans le dihydrure. Celle-ci est particulièrement remarquée pour les deux sous-réseaux de fer dans la région entre -5 eV et E_F . Néanmoins les PDOS de ces deux sous-réseaux montrent un comportement différent au niveau de Fermi supposant un comportement magnétique différent de Fe1 et Fe2.

4.6.2.5 Ferromagnétisme (fort et faible) des deux sous-réseaux de fer dans ScFe_2H_2

Il a été démontré dans la section 4.6.2.3 que la valeur moyenne des moments magnétiques des deux sous-réseaux de fer augmente de 47 % en passant de l'intermétallique pur au dihydrure. Par ailleurs, les valeurs distinctes des moments magnétiques de Fe1 et Fe2 montrent un aspect intéressant relatif à l'inversion de leur ordre de grandeur. En outre, m_{Fe1} est plus petit que m_{Fe2} dans ScFe_2 d'une part et m_{Fe1} devient plus grand que m_{Fe2} dans ScFe_2H_2 d'autre part. Dans la section 4.6.2.3 l'inversion a été prédite et reliée partiellement à l'expansion du volume de la maille avec une supposition d'un rôle important de l'hydrogène. Une analyse détaillée des populations électroniques des bandes $3d$ du fer observées dans les calculs pour ScFe_2 et son dihydrure rajoute une dimension quantitative à l'aspect d'inversion du moment magnétique. En effet, les populations majoritaires spin- $\uparrow$ montrent dans ScFe_2 des occupations proches de $3d^{4,05}$ et $3d^{4,07}$ dans les sous-réseaux Fe1 et Fe2 respectivement. Ces occupations deviennent non équilibrées dans ScFe_2H_2 , *i.e.* $3d^{4,6}$ et $3d^{4,3}$ pour Fe1 et Fe2 respectivement. Une population électronique proche de 5 dans les états $d_{\uparrow}$ de Fe1 correspond à une bande d remplie à moitié ce qui n'est pas le cas de Fe2. Cette tendance est confirmée en simulant un trihydrure ScFe_2H_3 tenant compte du remplissage total des deux sites 6h par l'hydrogène. Le déséquilibre des populations spin- $\uparrow$ des deux sous-réseaux de fer est accentué avec $3d^{4,8}$ pour Fe1 et $3d^{3,7}$ pour Fe2. Dans ce cas les populations des spin- $\downarrow$ minoritaires sont telles $3d^{1,8}$ pour Fe1 et $3d^{3,3}$ pour Fe2. Ceci donne des moments magnétiques de 3 et 0,4 μ_B sur les sites Fe1 et Fe2 respectivement. L'aimantation totale par u.f. est de 1,95 μ_B . Cette valeur est synonyme d'une diminution de l'aimantation totale de ScFe_2H_3 par rapport à ScFe_2H_2 (3,791 μ_B). Le sous-réseau Fe1 devient de plus en plus magnétiquement isolé avec l'insertion de l'hydrogène par rapport à Fe2 qui perd sa polarisation de spin en s'appariant aux hydrogènes voisins. Cette situation particulière est rencontrée dans des systèmes magnétiques présentant un ferromagnétisme de caractères fort et faible simultanément. Par exemple, dans la

structure pérovskite du composé $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$, il a été observé que les atomes de fer aux centres des faces, donc proches (à $\frac{a}{2}$) de l'azote qui se trouve au centre de la maille, manifestent un ferromagnétisme faible (moment magnétique de $2 \mu_B$) alors que les atomes de fer aux sommets du cube, loin (à $\frac{a\sqrt{3}}{2}$) de N, montrent un caractère ferromagnétique fort avec un moment magnétique plus prononcé ($3 \mu_B$) [88]. Dans ce sens, un caractère ferromagnétique fort est synonyme d'une bande $d_\uparrow$ entièrement remplie et à une PDOS basse au niveau de Fermi. Ceci est le cas de Fe1 dans la figure 4.6(a). Par conséquent, l'hydrure montre deux comportements différents des sous-réseaux de fer où Fe1 est ferromagnétique fort et Fe2 est ferromagnétique faible. Ce comportement particulier caractérise une classe d'intermétalliques dits *INVAR* comme $\text{Ni}_{0,35}\text{Fe}_{0,65}$ ou encore les nitrures $(\text{Ni}, \text{Pd})\text{Fe}_3\text{N}$ [89].

4.6.2.6 Le terme de contact de Fermi du champ hyperfin

Les calculs tous-électrons nous permettent de sonder explicitement les électrons de cœur et d'accéder par la suite au terme de contact de Fermi H_{FC} représentant la contribution majeure au champ hyperfin. H_{FC} est nécessaire pour compléter l'étude du magnétisme dans l'approche de distinction entre les deux sous-réseaux de fer. En effet, le champ magnétique effectif appliqué sur un noyau est considéré comme la somme de quatre contributions distinctes : (i) H_i dit champ interne qui est le champ magnétique induit au noyau par un champ externe, (ii) H_{FC} dit terme de contact de Fermi qui est dû à la densité du spin au noyau des états quantiques ns compte tenu de la polarisation des électrons s par les moments d , (iii) H_{orb} qui est dû au moment magnétique orbital, et (iv) H_{dip} qui représente l'interaction dipolaire avec les atomes voisins. Dans une description non-relativiste, H_{FC} est donné par la formule :

$$H_{FC} = -\frac{8\pi}{3}\gamma_N\{(\Phi_\uparrow(0))^2 - (\Phi_\downarrow(0))^2\} \quad (4.3)$$

où γ_N est le rapport gyromagnétique et les quantités entre accolades représentent les densités des électrons s au noyau ($r = 0$) pour les orientations $\uparrow$ et $\downarrow$ du spin respectivement. Les résultats des calculs de H_{FC} pour les différents modèles sont présentés dans le tableau 4.4. Pour ScFe_2 les valeurs obtenues sont -157 et -162 kGauss pour Fe1 et Fe2 respectivement. Les mesures expérimentales par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe donne deux valeurs de -167 et -174 kGauss pour H_{eff} sans les attribuer au sous-réseau de fer correspondant [74]. Les quantités calculées sont comparables aux résultats expérimentaux d'une part et permettent de devancer l'expérience en attribuant la valeur -167 kGauss à Fe1 et -174 kGauss à Fe2 d'autre part.

4.6.2.7 Le rôle des contributions de cœur et de valence de H_{FC}

Les valeurs de H_{FC} obtenues pour le dihydrure sont -203 et -232 kGauss pour Fe1 et Fe2 respectivement. Les résultats expérimentaux montrent deux valeurs

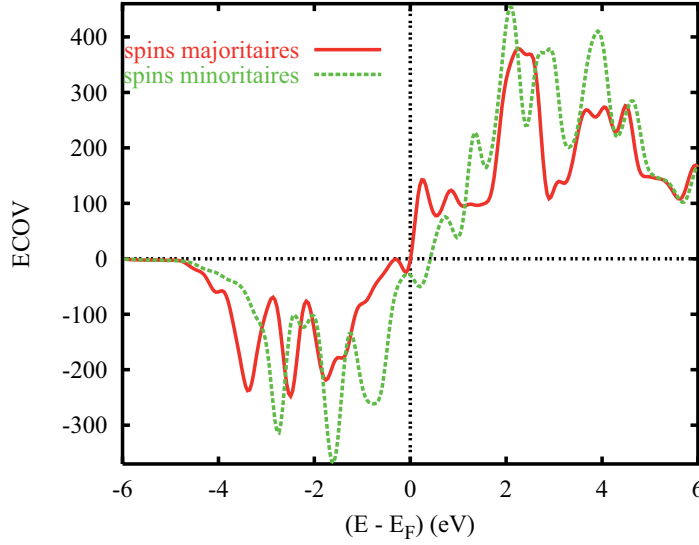


Figure 4.7: Liaisons chimiques tenant compte de la polarisation du spin : tracés ECOV des spins $\uparrow$ et $\downarrow$ des interactions atomiques Sc-Fe1 dans ScFe_2 .

distinctes de H_{eff} [74], c'est-à-dire -239 et -300 kGauss, sans les attribuer à chacun des sous-réseaux de fer. Néanmoins il est prioritaire de vérifier l'écart important de 23 % entre la théorie et l'expérience avant l'attribution des quantités expérimentales (H_{eff}) aux sites de fer. Commençons d'abord par la décomposition du terme H_{FC} en deux contributions majeures : (i) la contribution $H_{FC}^{cœur}$ des électrons $1s$, $2s$ et $3s$ du cœur, et (ii) la contribution $H_{FC}^{valence}$ des électrons $4s$ de valence [88]. $H_{FC}^{cœur}$ est généralement proportionnel au moment magnétique alors que $H_{FC}^{valence}$ exprime la contribution des atomes voisins. Comme Fe1 interagit faiblement avec les autres constituants atomiques dans ScFe_2H_2 , il devient logique de retenir seulement $H_{FC}^{cœur}$ (-272 kGauss) pour ce sous-réseau. Par opposition, les contributions de cœur et de valence doivent être retenues pour Fe2 qui montre une interaction forte avec ces voisins et sera représenté par la valeur de H_{FC} de -232 kGauss. En comparant ces quantités (Fe1 : -272 kGauss et Fe2 : -232 kGauss) avec les résultats expérimentaux (-239 et -300 kGauss), la valeur -300 kGauss se trouve à Fe1 et -239 kGauss à Fe2. L'écart théorie/expérience est réduit à 9 % pour Fe1 et à 3 % pour Fe2. L'aspect remarquable d'inversion de l'ordre de grandeur des champs pour les deux sous-réseaux de fer est observé. En outre, les termes de contact de Fermi dans l'intermétallique montrent une valeur absolue supérieure pour Fe2 par rapport à Fe1. Dans le dihydruure Fe1 montre la quantité H_{FC} supérieure en valeur absolue. Cet ordre d'inversion de H_{FC} est proportionnel à celui des moments magnétiques (cf. la section 4.6.2.5).

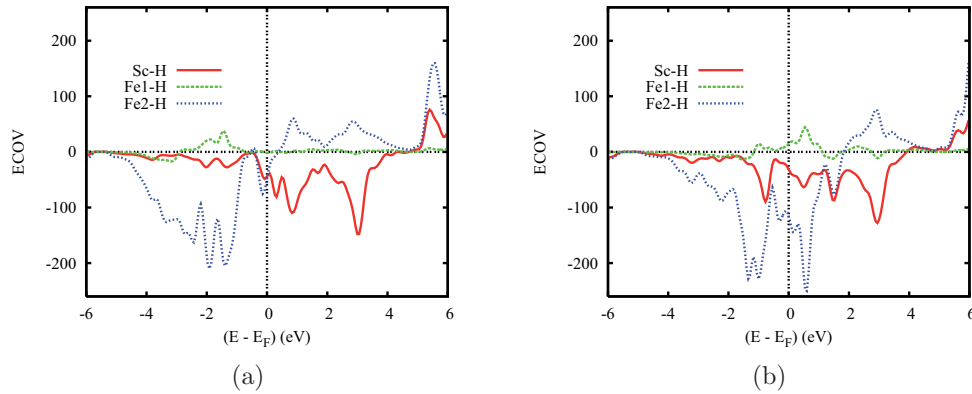


Figure 4.8: ScFe_2H_2 : liaisons chimiques au sein du critère ECOV des interactions métal-H des projections spin- $\uparrow$ (a) et spin- $\downarrow$ (b).

4.6.2.8 Liaison chimique résolue en spin

Le comportement des quantités magnétiques de ces systèmes telles que les champs hyperfins et les moments magnétiques est mieux compris dans l'étude des propriétés de liaison chimique entre les constituants atomiques. Celles-ci sont décrites par le critère ECOV. Plusieurs aspects originaux ont été dévoilés par nos calculs théoriques, notamment : (i) l'apparition d'un moment magnétique négatif sur les sites de scandium, (ii) l'inversion de l'ordre de grandeur des moments et des champs hyperfins des deux sous-réseaux de fer en passant de l'intermétallique pur au dihydruure, et (iii) la prise en compte de la contribution de cœur de H_{FC} pour Fe1 qui interagit faiblement avec son environnement en opposition avec Fe2 dont l'interaction avec les voisins est plus prononcée, par conséquent la somme des termes de cœur et de valence est retenue pour H_{FC} . S'agissant du moment négatif porté par le scandium, la figure 4.7 illustre les projections des états $\uparrow$ et $\downarrow$ du spin pour l'interaction Sc-Fe1 dans ScFe_2 . Cette dernière est responsable de l'apparition du moment magnétique dont le signe négatif est dû au caractère dominant de la projection des spins minoritaires. Nous remarquons en particulier le pic à $\sim -0,7$ eV relatif au recouvrement des états $3d$ de Sc et Fe1 pour les PDOS-SP illustrées dans la figure 4.6(a).

Pour mieux comprendre l'aspect d'inversion de l'ordre de grandeur des quantités magnétiques des sous-réseaux de fer en passant de l'intermétallique pur à l'hydruure, les interactions métal-H pour les projections du spin $\uparrow$ et $\downarrow$ sont illustrées dans les figures 4.8(a) et 4.8(b). Ces courbes montrent les interactions métal-H de tous les atomes contrairement aux autres figures ECOV tenant compte d'un seul atome de chaque espèce participant à l'interaction. A partir de ces tracés ECOV, il est clair que l'interaction du sous-réseau Fe1 avec l'hydrogène montre une intensité

faible et négligeable pour les projection $\uparrow$ et $\downarrow$ du spin respectivement, vis à vis des autres interactions métal-H. Par ailleurs, le caractère de cette interaction est antiliant dans la BV. Le scandium interagit faiblement avec l'hydrogène montrant un caractère liant dans la BV contrairement aux interactions Fe1-H. La liaison dominante est entre Fe2 et H qui présente un caractère liant dans la BV. Le caractère des liaisons Fe1-H, Sc-H et Fe2-H est en accord avec les distances interatomiques données dans le tableau 4.3 où les séparations Fe2-H (1,730 Å) et Sc-H (1,730 Å) sont plus courtes que les séparations Fe1-H (2,800 Å). Ces courbes ECOV illustrent la supposition annoncée dans la section 4.6.2.5 que Fe1 interagit faiblement avec ces voisins contrairement à Fe2 qui se lie fortement à l'hydrogène (voir la figure 4.8). Ceci suggère que le sous-réseau Fe2 est écranté des autres sous-réseaux par les atomes d'hydrogène.

4.6.3 Effets de l'expansion anisotrope due à l'hydrogène dans ScFe_2

ScFe_2 absorbe l'hydrogène atomique dans ces sites interstitiels pour former un dihydrure. Ce processus induit une augmentation du volume de la maille de 18 % (cf. le tableau 4.3). Cette expansion volumique est dotée d'un caractère anisotrope dû au rapport c/a montrant des valeurs différentes entre l'intermétallique pur ($c/a = 1,636$) et le dihydrure ($c/a = 1,611$) [74]. Des modèles supplémentaires ScFe_2H_2 exempt d'hydrogène sont testés dans les deux valeurs c/a afin de vérifier l'apport de l'expansion anisotrope du volume sur les propriétés magnétiques du dihydrure. Le tableau 4.4 illustre les quantités magnétiques obtenues par les calculs théoriques pour ces modèles. Les tendances générales de l'inversion de l'ordre de grandeur des moments et de H_{FC} des sous-réseaux de fer sont conservées. Ceci permet de proposer une influence négligeable de l'expansion anisotrope du volume sur le comportement magnétique des systèmes par rapport aux effets dominants tels l'expansion du volume et l'interaction chimique métal-H.

4.7 Conclusion

Ce chapitre a présenté une étude *ab initio* des effets de l'insertion de l'hydrogène sur la structure magnétique et les propriétés de liaison chimique dans la phase de Laves AT_2 avec une attention particulière donnée au composé polymorphique ScFe_2 et son dihydrure. Les calculs d'optimisation géométrique à l'aide de PP US dans le code VASP sur les structures C14, C15 et C36 de l'intermétallique pur montrent par comparaison des courbes $E(V)$ que la variété C14 est la plus stable énergétiquement suivie par C36 puis C15. Ceci est conforme à l'expérience. Les volumes à l'équilibre des trois variantes de ScFe_2 sont proches des données expérimentales. Le lissage des courbes $E(V)$ par l'équation de Birch donne les tendances de compressibilité

de ces variantes dans l'ordre décroissant C15 ($B_0 = 172$ GPa) suivie par C14 ($B_0 = 173$ GPa) puis C36 ($B_0 = 174$ GPa). Dans le même cadre, le dihydruure ScFe_2H_2 , stable dans la structure hexagonale C14, montre une compressibilité ($B_0 = 147$ GPa) 18 % plus prononcée que l'intermétallique pur cristallisant dans la même structure. Cette augmentation de la compressibilité est proportionnelle à l'expansion volumique observée en passant de l'intermétallique pur au dihydruure. Les positions de l'hydrogène dans le dihydruure, non disponibles par l'expérience, sont déterminées ici à partir des résultats d'optimisation géométrique. Les atomes H sont agencés dans deux sites tétraédriques ($[\text{Sc}_2\text{Fe}_2]$) 6h avec des taux d'occupation de l'espace de 50 % pour chacun d'eux. Par ailleurs les résultats des calculs PP ont permis une analyse des localisations électroniques (ELF) par une cartographie des densités dans l'espace direct. Cette analyse retrace l'image d'hydruure de ScFe_2H_2 avec des atomes H pseudo négatifs, c'est-à-dire avec une charge entre 0 et 1, dûs à la nature covalente de ces systèmes.

La particularité de la structure C14 est d'accomoder les atomes de fer dans deux positions cristallographiquement distinctes : Fe1 (2a) et Fe2 (6h). L'état de l'art de ce système hexagonal fournit des mesures magnétiques et de spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe montrant l'apparition d'un moment magnétique moyen sur les sites de fer et d'un champ hyperfin sans attribuer ces quantités aux deux sous-réseaux. Les paramètres structuraux optimisés par VASP sont utilisés pour les calculs tous-électrons dans le code ASW afin de différencier les structures électronique et magnétique des sous-réseaux de fer. Deux modèles supplémentaires ScFe_2H_2 exempt d'hydrogène, isotropes à l'intermétallique et au dihydruure respectivement sont modélisés pour simuler l'expansion anisotrope du volume de la maille de ScFe_2 induite par l'insertion de l'hydrogène. La littérature fournit des études théoriques et expérimentales de ce système qui expliquent son comportement magnétique par le biais d'un modèle de décomposition de bandes rigides. Par opposition, les résultats obtenus ici démontrent un comportement relatif au « magnétisme covalent » déjà identifié pour d'autres systèmes. L'expansion volumique engendre un effet original d'inversion de l'ordre de grandeur des moments magnétiques des sous-réseaux de fer en passant de l'intermétallique pur au dihydruure. En outre, $m_{\text{Fe}2}$ est plus petit que $m_{\text{Fe}1}$ dans ScFe_2 contrairement au dihydruure où Fe1 porte un moment plus large. Cette inversion est relative à l'effet magnétovolumique d'une part et à l'interaction de l'hydrogène avec les sous-réseaux de fer d'autre part. En effet, l'interaction Fe2-H est plus forte que celle Fe1-H engendrant un déséquilibre du remplissage des bandes $3d$ des sous-réseaux de fer qui étaient occupées de manière équivalente dans l'intermétallique pur. Ceci permet d'attribuer des caractères ferromagnétiques fort et faible à Fe1 et Fe2 respectivement dans ScFe_2H_2 dont la valeur moyenne des moments magnétiques est proche de l'expérience. Notons aussi l'apparition d'un moment négatif sur le site du scandium suggérant un ordre ferrimagnétique pour ces systèmes. Les densités du spin des électrons profonds extraites des calculs ASW permettent d'attribuer les valeurs du champ effectif H_{eff} mesurées par spectroscopie

pie Mössbauer du ^{57}Fe au site de fer correspondant. En outre les valeurs calculées du terme de contact de Fermi H_{FC} , contribution majeure de H_{eff} , sont proches de l'expérience pour ScFe_2 . Dans le cas du dihydruure, la présence de l'hydrogène dans la maille écrante le sous-réseau Fe1 du reste de la maille perturbant ainsi les densités du spin. Il est devenu donc nécessaire de décomposer H_{FC} en deux contributions du cœur et de valence respectivement. Seule la contribution du cœur de H_{FC} est retenue pour le sous-réseau Fe1 compte tenu de son interaction faible avec son environnement. Par opposition, l'interaction forte Fe2-H permet de considérer la somme des contributions de cœur et de valence pour H_{FC} . Les résultats obtenus sont proches des quantités expérimentales et permettent leur attribution au sous-réseau de fer correspondant. L'effet d'inversion est observé aussi pour le champ hyperfin. Quant à l'évolution anisotrope du volume, elle représente une contribution faible aux aspects structural et magnétique par rapport aux effets dominants magnétovolumique et de l'interaction de l'hydrogène.

Les Phases Binaires de Haucke et leurs Hydrures : $\text{AT}_5 - \text{H}_x$

Sommaire

5.1	Caractéristiques cristallographiques de l'intermétal-	
	lique pur et ses phases hydrurées	59
5.2	Les calculs utilisant des pseudo-potentiels	61
5.2.1	Résultats de l'optimisation géométrique	61
5.2.2	Quantités à l'équilibre : énergie, volume et module de compressibilité	63
5.2.3	Analyse topologique de la localisation électronique : fonc- tion ELF	65
5.3	Résultats des calculs tous-électrons	67
5.3.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin . .	68
5.3.2	Calculs tenant compte de la polarisation du spin	71
5.4	Conclusion	74

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité de l'étude des intermétalliques binaires et leur interaction avec l'hydrogène initiée au chapitre 4. Comme les phases de Laves AT_2 , les phases de Haucke représentent une famille d'intermétalliques binaires de composition AT_5 . Dans ce cas A est une terre rare et T un élément des blocs *p* ou *d*. D'après la composition de ces phases, il apparaît nettement que les intermétalliques AT_5 sont plus complexes d'un point de vue structural vis à vis les phases de Laves AT_2 . Ces intermétalliques sont connus par leur capacité d'absorber l'hydrogène jusqu'à une composition de six atomes H par u.f. aux conditions normales de température et de pression (CNTP) [16], *i.e.* à 298 K et à $\sim 2 \times 10^5$ Pa. A ce titre, ces intermétalliques deviennent importants pour des applications comme les batteries rechargeables à base d'hydrures métalliques [90]. Parmi plusieurs intermétalliques isostructuraux, *i.e.* CaNi_5 , YNi_5 , LaNi_5 et ThNi_5 , nous avons choisi de mettre en relief l'intermétallique LaNi_5 pour sa capacité massique de stockage de l'hydrogène à CNTP allant jusqu'à 1,38 %, c'est-à-dire 40 % de plus que l'hydrogène liquide. Néanmoins, cette capacité massique est inférieure à celle de MgH_2 , l'archétype des hydrures, qui est de 7,6 %. D'ailleurs, les intermétalliques à base de Y et Th n'absorbent pas l'hydrogène à CNTP [91]. Ces intermétalliques continuent à bloquer les atomes H même à une pression élevée de 10^7 Pa. Quant à CaNi_5 , il absorbe jusqu'à quatre atomes H par u.f. à CNTP et n'atteint la concentration de 6 atomes H par u.f. qu'à la pression 25×10^5 Pa. Il est important de signaler l'aspect remarquable de la cinétique rapide d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans l'intermétallique LaNi_5 [92]. L'expérience montre que l'hydruration de LaNi_5 conduit à la formation de deux solutions hydrogénées : d'une part une phase primaire α de composition $\text{LaNi}_5\text{H}_{0,5}$ et d'autre part une phase plus concentrée β de composition $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{12}$ ($Z = 1$) [93, 94]. L'hydrure α cristallise dans le même groupe d'espace (GS) que l'intermétallique pur, *i.e.* $P6/mmm$. Quant à l'hydrure β , les caractérisations expérimentales de diffraction neutronique indiquent qu'il adopte deux GS, notamment $P6_3mc$ et $P31c$. A cet effet, les mesures expérimentales et les calculs *ab initio* antérieurs n'ont pas confirmé de manière décisive la symétrie du GS de l'hydrure β . S'agissant de la structure magnétique, l'expérience montre que l'intermétallique LaNi_5 est paramagnétique [95]. A ce titre, des calculs *ab initio* antérieurs ont été faits résultant en une configuration magnétique différente de l'expérience. Par exemple, des calculs utilisant la méthode de l'onde plane augmentée (APW), ont prédit que LaNi_5 est un intermétallique « ferromagnétique très faible » portant un moment magnétique total de $0,69 \mu_B$ [96]. Des calculs plus récents, ont convergé vers des moments magnétiques totaux de 1,15 et $1,25 \mu_B$ utilisant la méthode « *linear muffin-tin orbital* » dans un schéma « *full potential* » (FP-LMTO) et dans l'approximation de la sphère atomique (ASA-LMTO) respectivement [97]. Les auteurs de ces travaux ont expliqué leurs résultats en attribuant l'anomalie de la valeur du moment magnétique total par rapport à l'expérience à un problème délicat de calcul de l'énergie totale quand l'intermétallique est dans un état de transition entre les configurations ferro- et paramagnétique.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude *ab initio* des structures électronique et magnétique de l'intermétallique LaNi_5 et son hydrure β . Comme précédemment, les calculs sont effectués au sein de la DFT en utilisant deux méthodes complémentaires : VASP et ASW. La méthode VASP, basée sur des PP sert à revisiter la symétrie de l'hydrure β afin de déterminer par la comparaison de l'énergie totale à l'équilibre le GS le plus stable. Par ailleurs, une analyse de l'énergie de stabilisation de l'hydrogène ou la liaison de l'hydrogène dans la maille est présentée. A ce titre, des modèles d'hydrures intermédiaires de composition LaNi_5H_3 aux symétries des GS de l'intermétallique pur et de l'hydrure β sont simulés. Quant à la méthode ASW du type tous-électrons, elle apporte une analyse approfondie de la structure magnétique compte tenu de sa prise en compte des électrons de cœur. De la sorte, l'état fondamental de l'intermétallique LaNi_5 est évalué en fonction des remplissages des bandes dans les configuration NSP et SP. Ceci est important dans la mesure où la théorie n'a pas encore réussi à établir un accord avec l'expérience qui décrit LaNi_5 comme un intermétallique paramagnétique. Il devient donc intéressant d'indiquer théoriquement la stabilité d'une configuration paramagnétique afin de mieux comprendre le mécanisme à la base de l'ordre des spins. Par ailleurs, l'absorption de l'hydrogène dans la maille est contrôlée par des facteurs de taille et électronique. Par suite, il devient nécessaire de compléter notre l'étude par l'évaluation de l'effet magnétovolumique dû à l'expansion de la maille lors de l'absorption de l'hydrogène. A cet effet, les électrons des états itinérants $3d(\text{Ni})$ sont examinés afin de vérifier, comme dans les cas des sous-réseaux de fer de ScFe_2 (cf. le chapitre 4) si des moments magnétiques apparaîtront sur les sites atomiques du nickel. Dans un deuxième temps, l'apport des effets de liaison chimique de l'hydrogène avec les espèces atomiques, notamment le nickel, est examiné.

5.1 Caractéristiques cristallographiques de l'intermétallique pur et ses phases hydrurées

L'intermétallique LaNi_5 adopte une structure cristalline hexagonale du type CaCu_5 définie par le GS $P6/mmm$ (N° 191) [16]. Cette structure, montrée dans la figure 5.1(a), contient une u.f. par maille primitive ou conventionnelle ($Z = 1$). Il y a donc six atomes par maille. Les atomes La occupent les positions générales 1a (notation de Wyckoff) à $(0, 0, 0)$. Les atomes Ni sont retrouvés dans deux positions cristallographiques distinctes : 2c à $(1/3, 2/3, 0)$ et 3g à $(1/2, 0, 1/2)$. L'insertion des atomes d'hydrogène dans la maille LaNi_5 conduit à la formation d'une phase primaire, dite α , sans chagement de la symétrie générale du cristal [93]. Pour le GS $P6/mmm$, il existe cinq sites possibles pour l'insertion de H : les sites octaédrique 3f ($[\text{La}_2\text{Ni}_2^{\text{2c}}\text{Ni}_2^{\text{3g}}]$) et tétraédrique 4h ($[\text{Ni}^{\text{2c}}\text{Ni}_3^{\text{3g}}]$), 6m ($[\text{La}_2\text{Ni}_2^{\text{3g}}]$), 12o ($[\text{LaNi}^{\text{2c}}\text{Ni}_2^{\text{3g}}]$) et 12n ($[\text{LaNi}_3^{\text{3g}}]$). Les travaux expérimentaux indiquent que

les atomes d'hydrogène occupent souvent les sites 3f et/ou 12n [93, 98, 99, 100]. Ceci est dû à l'environnement atomique des atomes H dans le site octaédrique 3f (voir la figure 5.1(b)). Par ailleurs, le site tétraédrique 12n montre empiriquement un trou de rayon 0,408 Å. Dans ce cas, le critère de Westlake imposant un rayon minimum de 0,400 Å pour le trou d'insertion est respecté [101]. Par conséquent, le site 6m montrant un trou de rayon 0,551 Å peut être occupé par H [99].

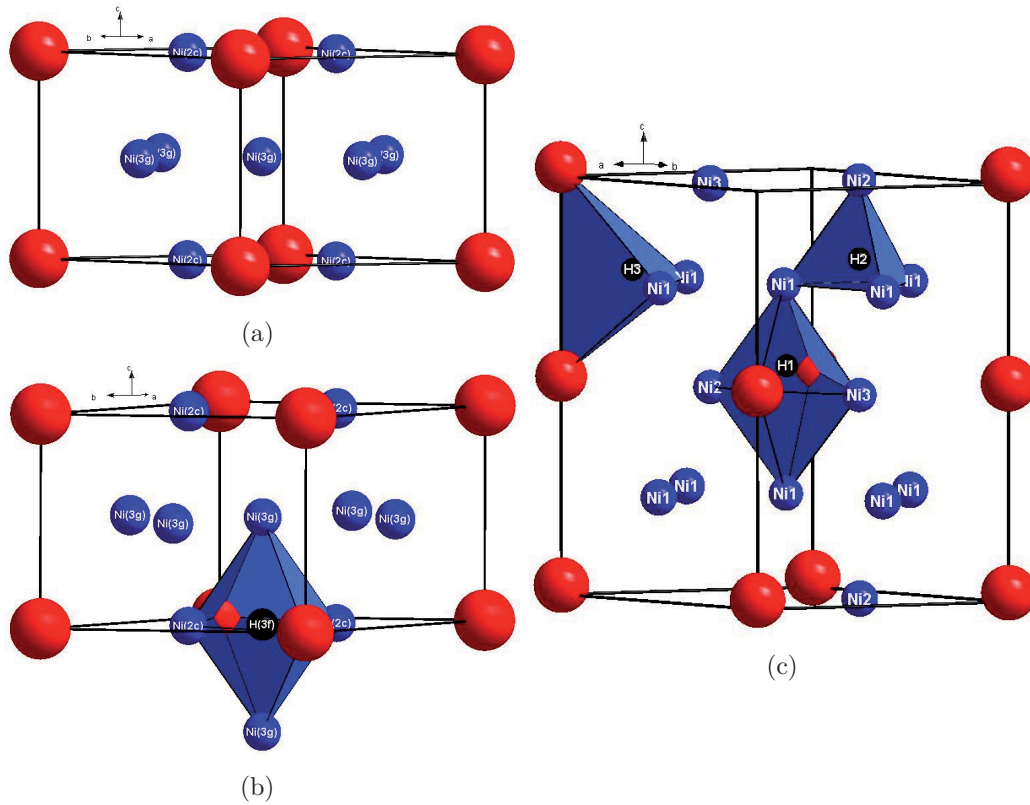


Figure 5.1: Structures cristallographiques de : LaNi_5 (a), LaNi_5 en mettant en relief le site octaédrique 3f de l'insertion de H (b) et l'hydruure β_1 de composition $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$ ($Z = 1$) (c). Pour la structure du modèle β_1 , les différents sites d'insertion de l'hydrogène ainsi que leurs environnements atomiques sont mis en évidence.

Auprès de la phase primaire α , il existe une phase β hexagonale de composition $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{12}$ ($Z = 1$) [94]. La caractérisation par diffraction neutronique indique deux GS possibles pour β , notamment $P6_3mc$ (N° 186) et $P31c$ (N° 159). La particularité structurale de β est qu'elle montre une maille primitive double suivant l'axe c . Dans le GS $P31c$, les atomes La occupent la position 2a à $(0, 0, z)$. Quant aux atomes de nickel, ils sont retrouvés dans trois positions cristallographiques distinctes : Ni1 dans 6c $(x, \bar{x}, z)$, Ni2(3) dans 2b $(1/3, 2/3, z)$. Il y a quatorze atomes H par

maille primitive répartis dans les trois sites suivants : H1 dans le site octaédrique 6c ($[\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{Ni}_2\text{Ni}_3]$), H2 et H3 dans les sites tétraédriques 2b ($[\text{Ni}_{13}\text{Ni}_2]$) et 6c ($[\text{La}_2\text{Ni}_{12}]$). Par ailleurs, la différence entre les deux GS, *i.e.* $P6_3mc$ et $P31c$, est due au plan miroir du site 6c dans $P6_3mc$ conduisant à la position particulière $(x, \bar{x}, z)$ au lieu de (x, y, z) dans $P31c$. Par exemple, les atomes Ni dans l'hydrure β à symétrie $P6_3mc$ sont dans les mêmes positions que le GS $P31c$ à l'exception de Ni1 occupant une position qui diffère de celle de son homologue dans $P31c$ par une translation miroir suivant l'axe y . Dans la suite de ce chapitre, les nomenclatures $\beta 1$ et $\beta 2$ seront relatives aux hydrures β adoptant les symétries $P6_3mc$ et $P31c$ respectivement. Dans nos calculs, nous avons considéré des modèles β saturés, *i.e.* avec un remplissage complet des sites d'hydrogène afin de ne pas briser la symétrie, correspondant à une composition $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$ ($Z = 1$). La figure 5.1(c) montre le modèle $\beta 1$ avec les différents sites d'insertion de l'hydrogène.

5.2 Les calculs utilisant des pseudo-potentiels

5.2.1 Résultats de l'optimisation géométrique

La caractérisation structurale expérimentale de l'intermétallique LaNi_5 et ses hydrures (α et β) indique deux GS possibles pour β , *i.e.* $P6_3mc$ ($\beta 1$) et $P31c$ ($\beta 2$). Il devient nécessaire d'optimiser la géométrie des modèles $\beta 1$ et $\beta 2$ afin de souligner, par le biais des énergies à l'équilibre, la symétrie de l'hydrure β . Celle-ci sera relative au modèle ayant l'énergie la plus basse. Une tentative similaire est notée dans la littérature [102] où des calculs d'optimisation géométrique au sein de la DFT n'ont pas pu favoriser un des deux GS dû à la faible différence entre leurs énergies. Néanmoins, les paramètres internes obtenus pour les deux modèles étaient très proches de ceux générés par la symétrie $P6_3mc$. Ceci a permis aux auteurs de ce travail de conclure que $P6_3mc$ est le GS de l'hydrure β . Il est important de signaler que ces mêmes auteurs ont fait des calculs sans optimisation de la géométrie conduisant à une situation énergétique favorisant la symétrie $P6_3mc$. Par ailleurs, la géométrie de l'intermétallique pur est aussi optimisée afin de diminuer les erreurs systématiques en comparant les quantités à l'équilibre comme l'énergie, le volume et le module de compressibilité. Un modèle supplémentaire de l'hydrure α de composition LaNi_5H_3 est optimisé. Ce modèle est obtenu en simulant une occupation totale du site octaédrique 3f. LaNi_5H_3 est considéré comme un hydrure intermédiaire entre les phases α et β dont la comparaison à l'intermétallique pur donne une idée des effets de pression apportés par l'insertion de H dans la maille. Dans le même contexte d'hydrure intermédiaire, un modèle $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6$ ($Z = 2$) est aussi considéré. Ce dernier est obtenu en doublant la maille de LaNi_5H_3 suivant l'axe c . Un modèle identique à $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6$ ayant le même GS que l'hydrure $\beta 1$ est pris en compte afin d'étudier l'apport de la symétrie dans l'hydrure intermédiaire.

Dans ce modèle les atomes H occupent le site octaédrique 6c résultant en une composition $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6$ ($Z = 1$). Le choix de l'environnement octaédrique pour l'hydrogène est fait pour rester cohérent avec $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6$ ($Z = 2$) où les atomes H occupent le site octaédrique 3f. Ces deux modèles intermédiaires seront comparés aux hydrures β afin d'étudier la liaison de l'hydrogène dans la maille.

<i>P6₃mc</i> expérimental				<i>P6₃mc</i> optimisé		
$a = 5,409 \text{ \AA}$				$a = 5,410 \text{ \AA}$		
$c = 8,600 \text{ \AA}$				$c = 8,626 \text{ \AA}$		
$V = 217,9 \text{ \AA}^3$				$V = 218,6 \text{ \AA}^3$		
	x	y	z	x	y	z
La (2a)	0	0	0,022	0	0	0,022
Ni1 (6c)	0,498	$\bar{x}$	0,250	0,499	$\bar{x}$	0,252
Ni2 (2b)	1/3	2/3	0,002	1/3	2/3	0,006
Ni3 (2b)	1/3	2/3	0,489	1/3	2/3	0,482
H1 (6c)	0,504	$\bar{x}$	0,056	0,506	$\bar{x}$	0,059
H2 (2b)	1/3	2/3	0,814	1/3	2/3	0,819
H3 (6c)	0,160	$\bar{x}$	0,280	0,149	$\bar{x}$	0,275

<i>P31c</i> expérimental				<i>P31c</i> optimisé		
$a = 5,409 \text{ \AA}$				$a = 5,457 \text{ \AA}$		
$c = 8,600 \text{ \AA}$				$c = 8,492 \text{ \AA}$		
$V = 217,9 \text{ \AA}^3$				$V = 219,0 \text{ \AA}^3$		
	x	y	z	x	y	z
La (2a)	0	0	0,004	0	0	0,025
Ni1 (6c)	0,517	-0,486	0,250	0,500	0,502	0,258
Ni2 (2b)	1/3	2/3	0,006	1/3	2/3	0,011
Ni3 (2b)	1/3	2/3	0,497	1/3	2/3	0,488
H1 (6c)	0,510	-0,490	0,057	0,506	0,494	0,066
H2 (2b)	1/3	2/3	0,830	1/3	2/3	0,825
H3 (6c)	0,154	-0,168	0,299	0,146	0,852	0,278

Table 5.1: Optimisation géométrique dans la méthode VASP (PAW-GGA) : paramètres internes des modèles $\beta 1$ et $\beta 2$ de l'hydrure saturé $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$ ($Z = 1$).

Dans un premier temps une optimisation géométriques est faite pour LaNi_5 dans le code VASP basé sur des potentiels PAW construits dans la GGA (cf. la section A.4 de l'annexe A). Au début des calculs, les paramètres internes (cf. la section 5.1) et de maille ($a = 5,017 \text{ \AA}$ et $c = 3,986 \text{ \AA}$) utilisés sont ceux de l'expérience [16]. La structure optimisée possède la même symétrie décrite dans l'expérience. Les valeurs des paramètres de maille obtenus sont : $a = 5,001 \text{ \AA}$ et $c = 3,963 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont moins de 1% inférieures à l'expérience. Ceci montre la validité du schéma

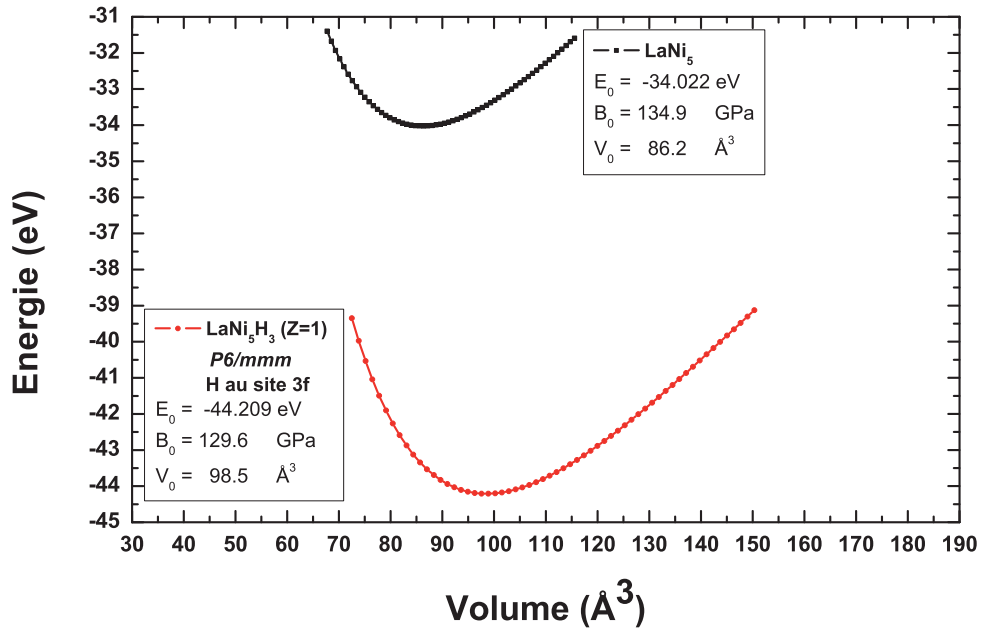
d'optimisation et du choix des potentiels. Par suite, il devient possible d'optimiser des structures plus complexes comme celles des hydrures. Une description détaillée des structures cristallines des hydrures β est présentée dans la section 5.1. Les paramètres de départ des positions atomiques sont ceux de l'expérience [94]. Les valeurs de ces paramètres (de départ et optimisés) sont fournies dans le tableau 5.1. Il apparaît nettement que les valeurs optimisées des paramètres a et c sont en accord avec l'expérience dans le cas des modèles $\beta 1$ et $\beta 2$. En outre, les paramètres internes de ces deux modèles sont plus proches de la symétrie du GS $P6_3mc$. Ces tendances sont les mêmes retrouvées dans des calculs antérieurs [102] où les auteurs ont indiqué $P6_3mc$ comme le groupe d'espace favorable de l'hydrure β . Néanmoins, ceci nécessite une confirmation par la comparaison des énergies totales des modèles.

5.2.2 Quantités à l'équilibre : énergie, volume et module de compressibilité

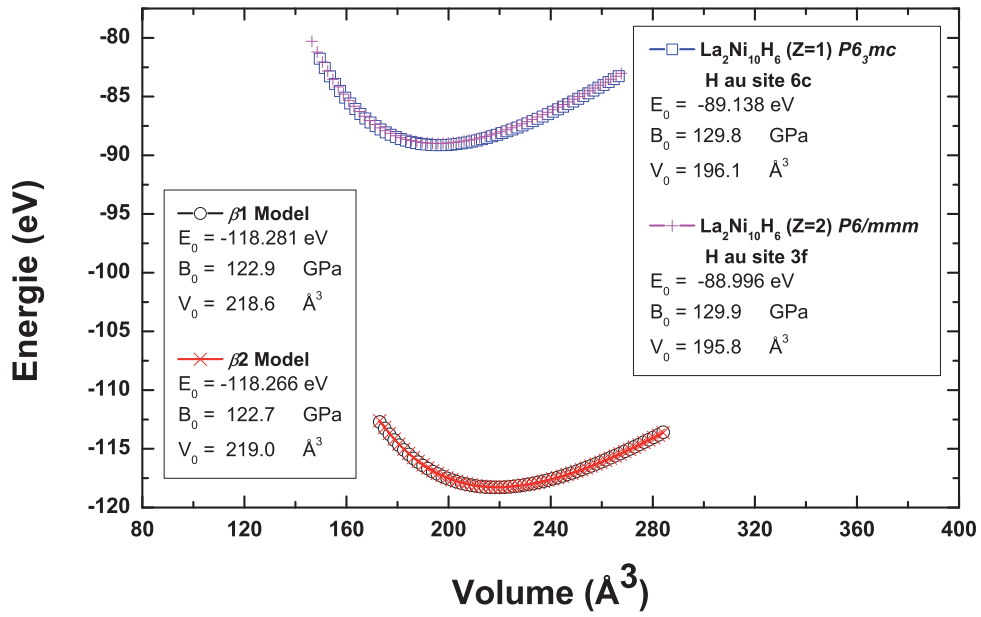
Les courbes $E(V)$ présentent une relation fonctionnelle entre l'énergie E et le volume V obtenus des calculs PP des différents modèles. Le lissage de ces courbes par une équation du type Birch au second ordre (cf. l'équation C.11 de l'annexe C) résulte en des quantités reliées à l'équilibre de l'énergie, du volume et du module de compressibilité. Les tracés des courbes $E(V)$ pour LaNi_5 , les modèles $\beta 1(2)$ et les hydrures intermédiaires sont montrés dans les figures 5.2(a) et 5.2(b). Les volumes à l'équilibre des hydrures β sont 218,6 et 219,0 Å³ pour $\beta 1$ et $\beta 2$ respectivement. Ces valeurs sont proches des données expérimentales qui fournissent un volume de 217,9 Å³. Par ailleurs, le volume de l'hydrure intermédiaire LaNi_5H_3 est de 12 Å³ plus grande que celui de l'intermétallique pur. A ce titre, les modèles $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6$ ($Z = 1$) et ($Z = 2$) seront pris en compte afin de comprendre l'apport de l'expansion de la maille apportée par l'insertion de l'hydrogène dans les hydrures intermédiaires. La figure 5.2(b) montre que les courbes $E(V)$ pour ces deux modèles ont des tracés presque identiques. Un volume à l'équilibre de 196 Å³ est obtenu. Cette valeur est de 23 Å³ moins grande que celles des modèles β . Cette quantité sera divisée par un facteur de 2 afin de la comparer à l'expansion du volume entre les hydrures intermédiaires et LaNi_5 . Ceci résulte en un écart de 11,5 Å³ proche à la différence de volume entre l'intermétallique pur et LaNi_5H_3 (12 Å³) confirmant la nature intermédiaire des modèles LaNi_5H_3 . Par ailleurs, d'autres quantités significatives comme l'énergie de stabilisation de l'hydrogène $E_{\text{stabilisation}}$ peuvent être extraites des calculs. Dans le cas de LaNi_5 et ses hydrures, $E_{\text{stabilisation}}$ est décrite par l'expression suivante :

$$E_{\text{stabilisation}} = \frac{1}{n} [E(\text{LaNi}_5\text{H}_n) - E(\text{LaNi}_5)] - \frac{1}{2} E(\text{H}_2), \quad (5.1)$$

Ici n est la quantité d'hydrogène présente dans la maille. $E(\text{LaNi}_5\text{H}_n)$ et $E(\text{LaNi}_5)$ représentent les énergies totales des modèles d'hydrures et de l'intermétallique pur respectivement. Celles-ci sont fournies dans les figures 5.2(a) et 5.2(b). $E(\text{H}_2)$ est



(a)



(b)

Figure 5.2: Tracés des courbes $E(V)$ de : LaNi_5 et l'hydrure intermédiaire LaNi_5H_3 ($Z = 1$) (a) et les hydrures $\beta 1$ et $\beta 2$ ainsi que les hydrures intermédiaires aux symétries de l'intermétallique pur ($P6/mmm$) et du modèle β ($P6_3mc$) (b).

l'énergie d'une molécule de dihydrogène de valeur $-6,595$ eV (cf. la section 4.5.2 du chapitre 4 pour les détails de calcul de $E(\text{H}_2)$). Les valeurs calculées de $E_{\text{stabilisation}}$ sont $-0,099$, $-0,301$ et $-0,299$ eV pour les modèles LaNi_5H_3 , $\beta 1$ et $\beta 2$ respectivement. A partir de ces quantités, il apparaît nettement que l'hydrogène est moins stable dans le modèle d'hydrure intermédiaire LaNi_5H_3 . Ceci est dû aux faits que (i) c'est un modèle hypothétique et (ii) c'est une phase intermédiaire qui conduit à l'absorption des atomes H dans la maille jusqu'à une composition β . Par ailleurs, les valeurs de $E_{\text{stabilisation}}$ obtenues pour les modèles β sont proches des enthalpies ayant des valeurs dans l'intervalle $[0,332; 0,363]$ eV/mol H_2 comme fournies par la littérature [103, 104]. Néanmoins, les valeurs de $E_{\text{stabilisation}}$ sont de $-0,218$ et $-0,195$ eV pour les modèles $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6$ ($Z = 1$) et ($Z = 2$) respectivement. Ceci est synonyme d'une stabilité due à la symétrie $P6_3mc$ pour ces modèles intermédiaires. Il devient possible de prédire que les hydrures de LaNi_5 adopteront une maille primitive double à partir d'une quantité d'hydrogène absorbée supérieure à un atome H par maille. Cette prédiction peut aussi expliquer la maille primitive double trouvée expérimentalement pour l'hydrure β . Le modèle $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6$ ($Z = 1$) de symétrie $P6_3mc$ sera retenu dans la suite de la discussion. Auprès des aspects énergétiques et structuraux, les modules de compressibilité B_0 sont extraits des calculs. Les quantités obtenues sont de $134,9$, $129,8$, $122,9$ et $122,7$ GPa pour LaNi_5 , $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6$ ($Z = 1$), $\beta 1$ et $\beta 2$ respectivement. Ceci indique une compressibilité plus grande des hydrures par rapport à l'intermétallique pur. La valeur de B_0 diminue de 5 GPa en passant de l'intermétallique pur à l'hydrure intermédiaire, puis de 7 GPa entre ce dernier et l'hydrure β . Ceci peut être lié à l'augmentation du volume observée. Des calculs récents de B_0 donnent une valeur de $126,4$ GPa [105] pour LaNi_5 plus proche de l'expérience ($126,8$ GPa) [106] que notre valeur. Pour conclure l'analyse des données obtenues par lissage quadratique des courbes $E(V)$, nous commentons les GS de l'hydrure β . La différence entre les énergies totales à l'équilibre des modèles $\beta 1$ et $\beta 2$ montre que l'énergie de $\beta 1$ est de $0,015$ eV plus négative, donc plus stable, que celle de $\beta 2$. Cette valeur est de $1,5$ fois plus grande que celle obtenue par un autre travail théorique [102] qui est de 10^{-2} eV plus négative pour le modèle $\beta 2$. Néanmoins, cette différence énergétique faible favorise la symétrie $P6_3mc$ sans être suffisante pour négliger le GS $P31c$.

5.2.3 Analyse topologique de la localisation électronique : fonction ELF

La cartographie de la localisation électronique représentée topologiquement par les fonctions ELF (cf. la section C.2 de l'annexe C) est montrée dans la figure 5.3 pour LaNi_5 et l'hydrure $\beta 1$. Dans le cas de l'intermétallique pur, les figures 5.3(a) et 5.3(b) montrent les fonctions ELF suivant les plans $(1\ 1\ 0)$ et $(1\ 0\ 0)$. A partir des cartographies ELF du plan $(1\ 1\ 0)$, il apparaît nettement qu'il existe un transfert de

charges entre les différentes espèces atomiques illustré par les pentagones distordus de contour jaune. La couleur rouge autour des atomes de lanthane (sphères bleues) est due au caractère de ses bandes f prises en compte dans les pseudo-potentiels du type PAW utilisés ici. La couleur verte observée entre les atomes indique que la distribution des densités électroniques dans ces modèles est similaire à celle d'un réseau métallique, *i.e.* elle ressemble au caractère d'un gaz d'électrons libres. Ceci est montré dans la figure 5.3(b). Dans un deuxième temps, les fonctions ELF de l'hydrure β_1 sont illustrées dans la figure 5.3(c). La normalisation de ces fonctions est présentée suivant le plan (1 1 0). Nous observons une localisation forte autour des atomes H (contours rouges). Ceci est en accord avec l'image chimique d'hydrure du système représentant un hydrogène chargé négativement. Il est important de signaler que le système étudié n'est pas ionique. A cet effet, l'hydrogène porte une pseudo-charge négative, c'est-à-dire que les charges transférées vers les atomes H sont entre 0 et 1.

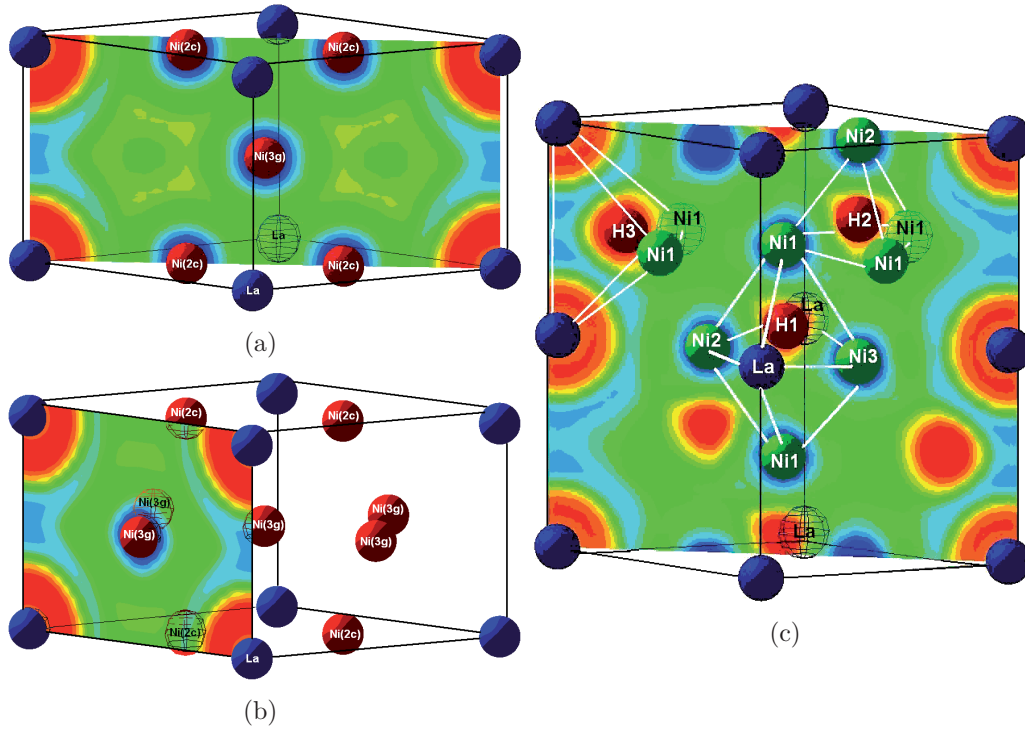


Figure 5.3: Cartographie de la fonction de localisation électronique (ELF) de : LaNi_5 suivant les plans (1 1 0) (a) et (1 0 0) (b) et l'hydrure β_1 suivant le plan (1 1 0) (c). Dans ce dernier cas, les environnements atomiques de l'hydrogène sont montrés par des traits pleins liés entre eux.

5.3 Résultats des calculs tous-électrons

Une des ambiguïtés à lever s'agissant de l'hydrure β , est la symétrie du groupe d'espace. En effet, ni les méthodes expérimentales de diffraction neutronique ni les calculs antérieurs et les calculs PP ici présentés ne sont parvenus à répondre à cette problématique. A cette fin, les paramètres structuraux obtenus par l'optimisation géométrique (cf. le tableau 5.1) sont utilisés dans les calculs tous-électrons. A partir des différences des énergies totales, il peut être possible d'indiquer la symétrie réelle de l'hydrure β . Ces calculs ASW, utilisant la fonctionnelle GGA (cf. la section 3.5.5.1 du chapitre 3), suivent le même protocole cité dans le chapitre 4. Celui-ci consiste à commencer par une configuration non-magnétique NSP pour les différents modèles. Il est important de signaler que cette configuration NM n'indique pas un ordre paramagnétique comme celui souligné par l'expérience pour LaNi_5 . Les calculs NSP apportent un intérêt double relatif à : (i) l'analyse des PDOS au niveau de Fermi dans une théorie du champ moyen (par exemple la théorie de Stoner) utile pour étudier la stabilité de la configuration NM, et (ii) l'étude des liaisons chimiques entre les différentes espèces atomiques. Puis des calculs SP tenant compte de la polarisation du spin sont effectués. Ceux-ci convergent en des moments magnétiques nul ou fini synonyme implicitement d'un ordre ferromagnétique.

A partir des calculs tous-électrons, la différence énergétique décrite par l'expression $\Delta E = E_{\beta 1} - E_{\beta 2}$ montre que $E_{\beta 1}$ est de 1,65 eV plus négative que $E_{\beta 2}$. Par suite, le modèle $\beta 1$ est énergétiquement plus stable que $\beta 2$. Ceci indique que la symétrie de l'hydrure β est décrite par le groupe d'espace $P6_3mc$. Ce résultat est similaire aux calculs *ab initio* faits par Nakamura *et al.* dans le cadre d'une méthode LMTO « *tight-binding* » (TB-LMTO) [108]. Néanmoins, ces derniers calculs étaient effectués sans optimisation de la géométrie structurale d'où le mérite de notre résultat.

Par ailleurs, des calculs supplémentaires sont effectués sur des modèles $\beta 1$ exempts de H. Ceux-ci sont importants pour simuler les effets de l'expansion de la maille, *i.e.* les effets de pression négative, sur le comportement magnétique des atomes. De tels effets sont importants dans cette classe d'intermétalliques pour autant que l'apparition d'un moment magnétique soit due à la polarisation interbande du spin. En outre le magnétisme est porté par le gaz d'électrons dans une approche d'électrons collectifs. Ce comportement est en opposition avec d'autres systèmes tels les oxydes isolants où le magnétisme a un caractère intrabande indépendant des variations de volume [80].

5.3.1 Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin

5.3.1.1 Discussion des densités d'états

L'un des intérêts d'effectuer des calculs NM est l'analyse des PDOS qui est important à différents apports : d'une part l'étude de la liaison chimique liée aux recouvrements orbitaux et d'autre part la discussion des densités d'états au niveau de Fermi qui peuvent donner une idée de la stabilité du modèle dans une configuration magnétique. Les tracés PDOS de l'intermétallique pur LaNi_5 et de l'hydrure $\beta 1$ sont montrés dans les figures 5.4(a) et 5.4(b) respectivement. Les énergies sont rapportées au niveau de Fermi E_F . L'allure générale des PDOS de l'intermétallique pur (voir la figure 5.4(a)) montre que les densités d'états des atomes de nickel, dans les deux positions 2c et 3g, traversent le niveau de Fermi sous forme de pics. Ces dernières montrent une intensité plus forte pour la position 3g par rapport à 2c. Ceci peut être expliqué par la multiplicité relative à chacun des sites correspondant à un rapport d'occupation 2 : 3 entre Ni(2c) et Ni(3g) respectivement. L'allure similaire des courbes PDOS, dans la fenêtre énergétique $[-6; -2, 5]$ eV de la BV, est synonyme d'un recouvrement entre les états sp de Ni et La. Ce recouvrement est conservé dans le haut de la BV, *i.e.* entre $-2,5$ eV et E_F . Dans ce cas les états d en sont responsables. Quant à la BC, elle est dominée par les états f du lanthane compte tenu de leur faible remplissage, *i.e.* $4f^{0,47}$.

Dans un deuxième temps, les tracés PDOS de l'hydrure $\beta 1$ sont montrés dans la figure 5.4(b). Il apparaît nettement que la BV est de 2 eV plus large que celle de l'intermétallique pur. Ceci peut être lié aux états s de l'hydrogène qui apportent des électrons supplémentaires dans cette bande. La fenêtre énergétique $[-10; -4, 7]$ eV montre les états s de l'hydrogène, du lanthane d'une part et sp du nickel d'autre part. S'agissant des atomes d'hydrogène H1 et H3, ils exhibent des intensités de PDOS plus fortes que celle de H2 dans cette région. Ceci est relié à la multiplicité plus grande des sites H1 et H3, *i.e.* égale à 6, par rapport à celle de H2 (égale à 2). Par ailleurs, les atomes Ni1 montrent une densité spectrale importante due à la participation de Ni1 à la composition des trois sites d'insertion de l'hydrogène (voir les figures 5.1(c) et 5.3(c) et cf. la section 5.1). Ce n'est pas le cas pour les atomes Ni2 et Ni3 qui participent à la composition de deux et d'un site d'insertion de H respectivement. A cet effet, il est possible de prédire une interaction Ni1-H de caractère fort et dominant par rapport aux autres interactions nickel-H. Ceci sera vérifié dans le cadre de l'étude des liaisons chimiques par le critère ECOV. L'allure similaire des pics des PDOS dans cette région du bas de la BV indique un recouvrement orbitalaire des différents états. Examinant la partie itinérante de la VB, *i.e.* entre -4 eV et E_F , il apparaît nettement que les PDOS des états $3d$ du Ni1 dominant en termes d'intensité. Un autre aspect remarquable est celui des faibles PDOS des états $3d$ de Ni2 et Ni3 au niveau de Fermi. Ceci est synonyme d'une stabilité du système dans cette configuration NM pour autant que les atomes

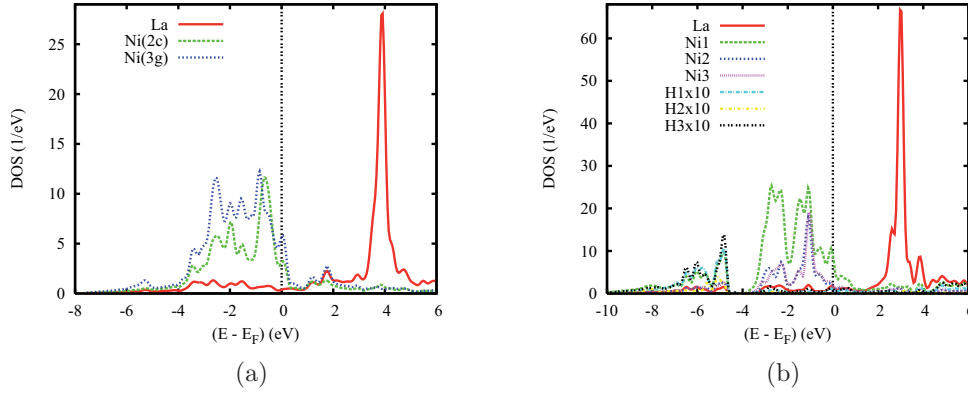


Figure 5.4: Calculs non-magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites dans LaNi_5 (a) et son hydrure $\beta 1$ (b). Dans le cas du modèle $\beta 1$ les PDOS des atomes H sont artificiellement multipliés par un facteur de 10 pour une illustration plus claire.

de nickel soient reponsables de l'apparition des moments magnétiques dans le cas d'un état fondamental magnétique. Les états $3d$ de Ni2 et Ni3 montrent un mélange quantique dans la région itinérante de la BV dû à l'allure similaire de leurs courbes PDOS. Ceci peut être expliqué par leurs multiplicités identiques (égales à 2) d'une part et leur positionnement (en face) dans le site octaédrique $[\text{La}_2\text{Ni}_1\text{Ni}_2\text{Ni}_3]$ autour de H1 d'autre part (voir les figures 5.1(c) et 5.3(c)). Quant aux PDOS des états $4f$ du lanthane, elles sont trouvées - comme il est attendu - au-dessus de E_F . Celles-ci exhibent un caractère plus localisé que l'intermétallique pur dû à l'allure plus étroite et intense de leurs pics.

5.3.1.2 Analyse de $n(E_F)$ dans la théorie du champ moyen de Stoner

Dans la mesure où les états $3d$ du nickel ont été considérés comme des états de valence dans les calculs, la théorie de Stoner du ferromagnétisme de bande peut expliquer la polarisation du spin (cf. la section 4.6.1.2 du chapitre 4). La valeur de l'intégrale d'échange I trouvée dans la littérature [137] pour les états $3d$ (Ni) est 0,5 eV [81]. S'agissant de l'intermétallique pur, les densités au niveau de Fermi $n(E_F)$ des états $3d$ du nickel dans les positions 2c et 3g sont de 1,55 et 1,86 eV^{-1} respectivement. Ceci résulte en des valeurs du produit $In(E_F)$ de 0,78 et 0,94 pour les sites 2c and 3g respectivement. Nous rappelons ici, si besoin était, que la condition de passage d'une configuration fondamentale NM vers une polarisation du spin est remplie lorsque le produit $In(E_F)$, dit de Stoner, est supérieur à 1. A ce titre, les valeurs de ce produit indiquent que le site 3g du nickel dans l'intermétallique pur peut être instable dans la configuration NM. Par suite, les calculs tenant compte de la polarisation du spin conduiront *a priori* à l'apparition d'un moment magné-

tique fini sur Ni occupant le site 3g. Ceci est en opposition à l'état fondamental paramagnétique de LaNi_5 identifié par l'expérience et sera vérifié par les calculs SP. Par ailleurs, les valeurs de $n(E_F)$ pour l'hydrure $\beta 1$ sont de 1,52, 0,59 et 0,71 eV^{-1} pour Ni1, Ni2 et Ni3 respectivement. Ceci résulte en un produit de Stoner de 0,76, 0,29 et 0,36 pour Ni1, Ni2 et Ni3 respectivement. A partir de ces valeurs il est possible de prédire que l'hydrure est stable dans la configuration NM.

5.3.1.3 Analyse de la liaison chimique : Critère ECOV

L'analyse des propriétés de liaison chimique est faite dans le cadre des calculs NSP. Ceci est dû au fait que les bandes électroniques en configuration SP résultent en grande partie des bandes NSP après un déplacement rigide de leurs spins. A cet effet, les fonctions ECOV sont choisies entre autres (COOP, COHP) pour évaluer qualitativement la nature des interactions (cf. la section C.1 de l'annexe C). Dans les tracés ECOV les valeurs négative, positive et nulle en ordonnées sont synonymes d'interactions liante, antiliante et nonlinates. Les tracés ECOV des interactions métal-métal dans LaNi_5 et l'hydrure $\beta 1$ sont montrés dans la figure 5.5. Dans le cas de l'intermétallique pur (voir la figure 5.5(a)), il apparaît nettement que l'interaction entre Ni(2c) et Ni(3g) est dominante dans la BV. Cette interaction montre un caractère liant dans la fenêtre énergétique $[-5; 1, 5]$ eV. Celui-ci est compensé par un caractère antiliant plus fort observé entre $-1,5$ eV et E_F . Il devient important d'étudier les interactions entre le lanthane et le nickel dans les deux sites 2c et 3g s'agissant de leurs caractères liants dans la BV. La force de la liaison peut être argumentée en fonction des distances interatomiques. En effet, la diminution de la séparation entre deux atomes est proportionnelle à la croissance de la force de l'interaction entre ces deux atomes. Les distances interatomiques calculées pour La-Ni(2c) et La-Ni(3g) ont des valeurs de 2,89 et 3,2 Å respectivement. Ceci permet de présupposer une interaction La-Ni(2c) plus forte que La-Ni(3g) due à sa distance interatomique plus courte. Néanmoins, cet effet de séparation est compensé par le nombre supérieur d'atomes Ni dans la position 3g par rapport à 2c. Ce dernier facteur est dû au rapport des multiplicités de 2 : 3 des deux sites, *i.e.* pour deux atomes Ni dans la position 2c il existe trois atomes Ni dans 3g. D'où l'allure identique des tracés ECOV de ces deux interactions montrés dans la figure 5.5(a). Par ailleurs, ces mêmes interactions montrent des pics d'intensités presque nulles au niveau de Fermi. Ceci indique qu'elles participent à l'apparition d'un moment magnétique sur le nickel au cas où les prédictions du critère de Stoner sont correctes (cf. la section 5.3.1.2).

Dans le cas de l'hydrure $\beta 1$, dont les tracés ECOV sont montrés dans la figure 5.5(b), nous pouvons tirer des conclusions similaires à celles de l'intermétallique pur s'agissant du caractère des interactions Ni-Ni dans la BV. Quant aux interactions entre le lanthane et les atomes Ni1, Ni2 et Ni3, elles sont dotées d'un caractère liant dans la fenêtre énergétique $[-7; -1, 5]$ eV de la BV. Ce caractère devient antiliant

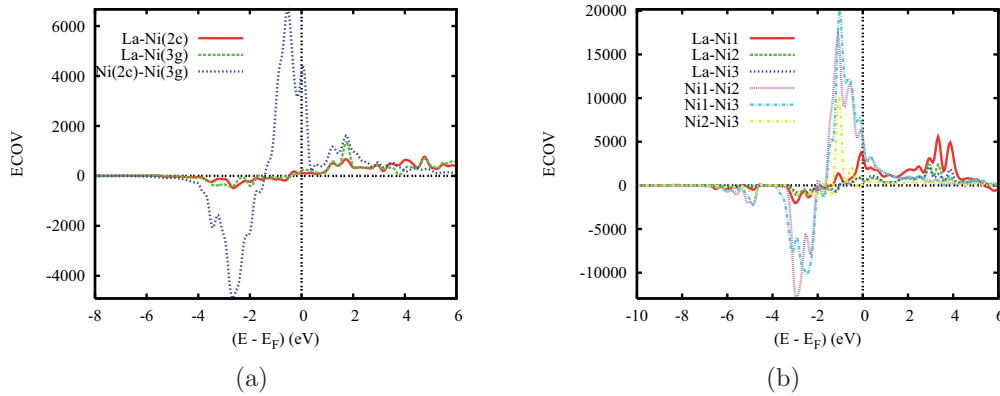


Figure 5.5: Liaisons chimiques dans une configuration non-magnétique : ECOV projetées pour les interactions métal-métal dans LaNi_5 (a) et son hydrure $\beta 1$ (b).

dans la région allant de $-1,5$ eV à E_F . Parmi les interactions lanthane-nickel, La-Ni1 est la plus forte dans la BV. Néanmoins, son caractère antiliant est plus fort que son caractère liant. A ce titre, La-Ni1 ne participe pas à la stabilisation du système. Celle-ci est due aux interactions La-Ni2 et La-Ni3 dont La-Ni2 est légèrement dominante. Ceci est en accord avec les distances interatomiques où la séparation de $3,07$ Å entre La et Ni2 est légèrement plus courte que celle entre La et Ni3 ayant la valeur de $3,09$ Å.

5.3.2 Calculs tenant compte de la polarisation du spin

Dans la section précédente, portant sur l'analyse des densités d'états NSP au niveau de Fermi dans le cadre de la théorie de Stoner (cf. la section 5.3.1.2), l'intermétallique LaNi_5 est prédit instable dans une configuration NSP. D'ailleurs l'expérience indique que cet intermétallique est paramagnétique. Par conséquent, nous avons effectué des calculs SP, qui considèrent implicitement un ordre ferromagnétique hypothétique, afin de vérifier la validité de cette prédiction. L'énergie totale de l'intermétallique pur résultant des calculs SP a la même valeur que celle de la configuration NSP. Ceci indique que le système ne sous-tend pas une configuration ferromagnétique.

Afin de mieux comprendre les propriétés des structures électronique et magnétique de LaNi_5 , nous empruntons un modèle simple proposé par Malik *et al.* pour les intermétalliques TRCo_5 (TR = terre rare) [107]. Ce modèle prédit que les trois électrons de valence de l'élément TR rempliront les cases orbitales des spins $\downarrow$ des états $3d$ du métal de transition. Ceci réduira le moment magnétique total de l'intermétallique à une valeur nulle. Dans les cas où TR est Y, Sm ou Gd, un transfert de charges d'un électron a été observé à partir de TR . Les mêmes auteurs ont simulé

l'intermétallique LaNi_5 dans le cadre de ce modèle [96]. Un transfert de charges de 1,5 électrons a été observé à partir du lanthane. Ceci souligne un moment magnétique total de $0,69 \mu_B$ par unité formulaire dû entièrement au nickel pour autant que le moment magnétique induit sur les sites La est nulle. Par conséquent, Malik *et al.* ont désigné LaNi_5 comme un intermétallique à caractère « ferromagnétique faible ». En outre, LaNi_5 montre un transfert de charge conduisant à des bandes spin $\downarrow$ presque remplies pour les états $3d$ du nickel. Dans les calculs SP ci présents, la configuration de la BV obtenue après la convergence des charges et des moments magnétiques est comme suit :

$$\begin{array}{llllll} \text{La :} & 4f_{\uparrow}^{0,24} & 4f_{\downarrow}^{0,24} & 5d_{\uparrow}^{0,95} & 5d_{\downarrow}^{0,95} & 6s_{\uparrow}^{0,27} & 6s_{\downarrow}^{0,27} \\ \text{Ni(2c) :} & 3d_{\uparrow}^{4,27} & 3d_{\downarrow}^{4,27} & 4s_{\uparrow}^{0,32} & 4s_{\downarrow}^{0,32} & & \\ \text{Ni(3g) :} & 3d_{\uparrow}^{4,25} & 3d_{\downarrow}^{4,25} & 4s_{\uparrow}^{0,34} & 4s_{\downarrow}^{0,34} & & \end{array}$$

A partir de la configuration du cortège électronique externe, il apparaît nettement que les états $6s$ de La et $4s$ de Ni cèdent 1,5 et 1,3 électrons respectivement. Ceux-ci sont répartis entre les autres bandes conduisant à des sous-bandes des spin $\uparrow$ et $\downarrow$ également occupées. D'ailleurs, nous remarquons un caractère faible des états f du lanthane et des bandes d plus remplies pour La et Ni. Ceci est synonyme d'un transfert de charges entre les différentes espèces atomiques. Ce point apporte une confirmation à la prédiction faite dans l'analyse des fonctions de localisations électroniques ELF (cf. la section 5.2.3 et voir la figure 5.2(a)). Cette occupation équilibrée des sous-bandes des spins $\uparrow$ et $\downarrow$ conduit à un moment magnétique total nul. Ceci peut être lié à la prédiction de l'instabilité du système dans une configuration NM (cf. la section 5.3.1.2) pour déduire que l'intermétallique LaNi_5 est paramagnétique conformément aux résultats expérimentaux.

A partir des calculs SP, il est possible d'extraire des quantités thermodynamiques comme le coefficient γ de la chaleur spécifique électronique lié aux densités d'états au niveau de Fermi par la relation suivante :

$$\gamma = \left(\frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 \right) \times n(E_F) \quad (5.2)$$

Dans le cas de l'intermétallique LaNi_5 , la valeur calculée de γ est de $23,12 \text{ mJ} \times \text{K}^{-2} \times \text{mole}^{-1}$. Les mesures expérimentales montrent des valeurs de 34,3 et $36,5 \text{ mJ} \times \text{K}^{-2} \times \text{mole}^{-1}$ [109, 110]. L'écart des résultats théoriques de l'expérience est dû à l'absence de l'interaction électron-phonon dans nos calculs. Cet effet est pris en compte par l'expérience d'où la différence. D'autres calculs théoriques de γ donnent des valeurs différentes. Par exemple, les calculs du type APW montrent une valeur de $32,4 \text{ mJ} \times \text{K}^{-2} \times \text{mole}^{-1}$ qui est proche de l'expérience [96]. Récemment, des calculs du type LMTO-ASA et FP-LMTO ont fournis des valeurs de 22,8 et $22,4 \text{ mJ} \times \text{K}^{-2} \times \text{mole}^{-1}$ respectivement [97].

Par ailleurs, l'hydrure β n'exhibe pas de comportement magnétique. Ceci est d'une part confirmé par l'expérience et d'autre part prédit par l'analyse des den-

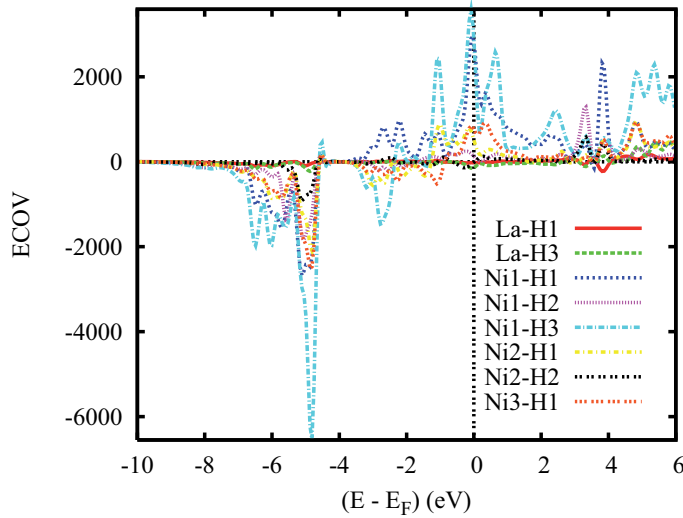


Figure 5.6: Liaisons chimiques au sein du critère ECOV pour les interactions métal-H de la configuration NM de l'hydruire $\beta 1$.

sités d'états au niveau de Fermi, obtenues de nos calculs NSP, dans le cadre de la théorie de Stoner (cf. la section 5.3.1.2). Par conséquent, les calculs SP montrent après convergence un moment magnétique total nul. Néanmoins, il est important de vérifier l'apport de l'effet magnétovolumique dû à l'expansion de la maille par l'insertion de H. A cet effet un modèle $\beta 1$ exempt de H ainsi qu'un modèle LaNi_5 au volume de l'hydruire β sont simulés. Ce dernier modèle est obtenu en considérant une maille double suivant l'axe c à la symétrie du groupe d'espace de l'intermétallique pur. Ceci permet de réduire les problèmes de recouvrement orbitalaire rencontrés lors de l'expansion de la maille de l'intermétallique LaNi_5 . D'ailleurs, l'hydruire β cristallise dans une maille double (cf. la section 5.1). Ceci appuie le choix d'une maille double pour rester homogène avec la complexité structurale de l'hydruire saturé. La convergence des charges et des moments magnétiques a donné un moment de $3 \mu_B$ pour les deux modèles. Ceci est en opposition à l'hydruire saturé qui adopte une configuration NM. L'absence d'un moment magnétique dans l'hydruire est fortement lié à l'interaction de l'hydrogène avec les différentes espèces atomiques. Celle-ci est illustrée par les tracés ECOV de la figure 5.6. L'analyse de ces tracés montre que les interactions dominantes dans la BV sont de caractère liant et occupent la fenêtre énergétique $[-8; -4]$ eV. Dans cette région, les interactions impliquant Ni1 avec l'hydrogène dans ces trois sites d'insertions sont les plus fortes. Notamment, l'interaction entre Ni1 et H3 situé dans le site tétraédrique 6c (cf. la section 5.1). Ceci est dû à l'environnement atomique de ce site, *i.e.* $[\text{La}_2\text{Ni}_2]$, composé seulement par Ni1 parmi les deux autres sites possibles du nickel (Ni2 et Ni3). En outre, les autres sites d'insertion de l'hydrogène sont aussi composés

par Ni1 mais Ni2 et Ni3 sont aussi présents, *i. e.* H1 et H2 sont dans les sites octaédriques $[\text{La}_2\text{Ni}_1\text{Ni}_2\text{Ni}_3]$ et tétraédrique $[\text{Ni}_1\text{Ni}_2]$ respectivement. De plus, les distances interatomiques calculées montrent une séparation Ni1-H3 (1,603 Å) plus courte que les séparations Ni1-H2 (1,672 Å) et Ni1-H1 (1,666 Å). Ceci fournit une autre preuve du caractère et de la force des liaisons entre Ni1 et l'hydrogène pour autant que la liaison la plus forte correspond à la distance interatomique la plus courte. Ici Ni1-H3 est la liaison la plus forte due à sa densité spectrale deux fois plus intense que les autres liaisons (voir la figure 5.6). Ceci peut être lié aux résultats de l'analyse topologique des fonction ELF (voir la figure 5.3(c)) montrant une localisation plus forte autour de H3 par rapport à H1 et H2.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'intermétallique LaNi_5 et son hydrure saturé ont été étudiés dans le cadre théorique de la DFT. Des modèles hypothétiques d'hydrures aux symétries des GS de l'intermétallique pur, *i. e.* $[\text{LaNi}_5\text{H}_3 (Z = 1), \text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6 (Z = 2)]$, et de l'hydrure saturé, *i. e.* $[\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6 (Z = 1)]$, sont simulés. Des réponses sont fournies s'agissant de (i) la nature du GS de l'hydrure β pour autant que l'expérience et les calculs antérieurs ont été incapables de décider entre deux symétries, *i. e.* $P6_3mc$ et $P31c$, (ii) la configuration magnétique de l'intermétallique LaNi_5 défini comme paramagnétique par l'expérience en opposition aux calculs théoriques antérieurs où il est ferromagnétique, et (iii) l'apport des effets magnétovolumiques et de liaison chimique de l'hydrogène dans la maille. A ce titre des calculs PP ont donné des courbes quadratiques $E(V)$ des différents modèles dont le traitement par l'équation de Birch du second ordre résulte en des quantités à l'équilibre comme l'énergie, le volume et le module de compressibilité. Les valeurs des énergies indiquent que l'hydrogène est plus lié dans l'hydrure saturé par rapport aux hydrures intermédiaires. D'ailleurs, le modèle de l'hydrure intermédiaire de composition $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6 (Z = 1)$ est énergétiquement plus stable que les modèles $\text{LaNi}_5\text{H}_3 (Z = 1)$ et $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_6 (Z = 2)$. Ceci peut expliquer le dédoublement de la maille observé lors de l'absorption de l'hydrogène ainsi que la symétrie du GS $P6_3mc$ adoptée par l'hydrure β . Par ailleurs, les deux modèles de l'hydrure saturé, *i. e.* aux GS $P6_3mc$ pour β_1 et $P31c$ pour β_2 , sont énergétiquement indiscernables. En effet, l'énergie totale du modèle β_1 est de 0,015 eV plus négative que celle de β_2 . Ceci signifie que β_1 est légèrement plus stable que β_2 , mais cette différence énergétique reste insuffisante pour signaler que $P6_3mc$ est le GS de l'hydrure saturé. Par suite, les paramètres structuraux obtenus par l'optimisation géométrique des calculs PP sont insérés dans les calculs tous-électrons ASW. Dans ce cas, l'énergie totale du modèle β_1 est de 1,65 eV plus négative que β_2 . Ceci lève le voile sur l'ambiguïté du GS de l'hydrure saturé en désignant $P6_3mc$ comme la symétrie la plus plausible. Dans un deuxième temps, l'analyse de la configuration NM de l'intermétallique pur dans le cadre de la

théorie de Stoner, du type champ moyen, prédit l'apparition d'un moment magnétique sur le site 3g du nickel. Les calculs SP ont convergé vers une valeur nulle du moment magnétique du nickel en 3g et par suite du moment magnétique total. En liant la prédiction d'instabilité magnétique de la configuration SP et les moments nuls convergés dans le cas SP, nous pouvons conclure que la structure magnétique de l'intermétallique pur adopte un ordre intermédiaire aux configurations NM et ferromagnétique. De la sorte, LaNi_5 est paramagnétique conformément à l'expérience. Par ailleurs, l'expansion de la maille par hydruration induit l'apparition d'un moment magnétique. Néanmoins, l'interaction de l'hydrogène avec les différentes espèces atomiques, notamment le nickel, bloque cette magnétisation. Ceci nous permet de considérer l'hydrure β comme un système non-magnétique.

Intermétalliques ternaires à base de Ce et leurs hydrures

Sommaire

6.1	Propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium	79
6.2	Changement des propriétés physiques apporté par l'insertion d'hydrogène	80
6.3	Compétition entre interactions de type Kondo et RKKY : diagramme de Doniach	80
6.4	Classification des intermétalliques et leurs hydrures dans le diagramme de Doniach	81
6.5	Structure et propriétés physico-chimiques	83
6.5.1	L'intermétallique CeRhSn et son hydrure	83
6.5.2	L'intermétallique CeRuSn	83
6.6	Remarques sur le traitement calculatoire des systèmes aux électrons fortement corrélés	86
6.7	Résultats de l'optimisation géométrique : CeRhSn-H_x	87
6.7.1	Analyse topologique de la densité électronique : isosurfaces	89
6.8	Calculs tous-électrons des modèles CeRhSn-H_x	90
6.8.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin	90
6.8.2	Configurations tenant compte de la polarisation du spin	95
6.9	Calculs tous-électrons de CeRuSn	96
6.9.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin	97
6.9.2	Calculs en polarisation du spin : trivalence et valence intermédiaire du cérium	98
6.10	Conclusion	99

Depuis plus de cinq décennies, les intermétalliques à base de cérium sont intensivement étudiés compte tenu de leurs propriétés physiques diverses. Ces dernières sont gouvernées par le recouvrement entre les orbitales électroniques des sous-couches ouvertes (responsables du magnétisme), *i.e.* les états $4f(\text{Ce})$ d'une part, et la bande des électrons de conduction (*ec*) d'autre part. A basse température, cette interaction devient dans certains cas très importante attribuant à ces composés l'appellation : systèmes à électrons fortement corrélés. La configuration de valence du cérium est : $4f^1 5d^1 6s^2$. Dans les intermétalliques les électrons $6s$ et $5d$ sont généralement considérés comme des électrons de conduction. Ces derniers ne sont plus localisés sur le cérium dont la valence présente un caractère trivalent (Ce^{3+}) relatif au remplissage $4f^1$ ou tétravalent (Ce^{4+}) lorsqu'il cède son électron, *i.e.* $4f^0(\text{Ce})$. Toutefois, la valence du cérium peut être comprise entre ces deux états extrêmes, nous parlons alors d'une valence intermédiaire.

Les intermétalliques équiatomiques ternaires CeTX (1 : 1 : 1), où T est un métal de transition de la première, deuxième ou troisième période et X est un élément *p* constituent une famille riche [111]. Ces intermétalliques montrent des propriétés magnétiques et électriques originales. Celles-ci sont observées au niveau du caractère de valence du cérium. Par exemple, CeRhSn est un intermétallique où le cérium présente une valence intermédiaire [112]. Dans l'intermétallique CePdSn le cérium est trivalent [113]. Quant à CeRuSn , il est composé à la fois d'atomes Ce trivalent et de valence intermédiaire [114].

Par ailleurs, plusieurs composés 1 : 1 : 1 ont la capacité d'absorber l'hydrogène [11, 115, 116]. L'hydruration modifie les propriétés physiques des intermétalliques purs compte tenu de deux effets : (i) l'expansion de la maille conduisant à des états $4f(\text{Ce})$ plus localisés dûs au recouvrement *f-f* réduit comme dans CeNiIn où Ce de valence intermédiaire devient trivalent après l'hydruration [130], et (ii) l'interaction chimique des états de valence de Ce, T et X avec H induisant parfois une diminution de polarisation magnétique et par suite une perte de l'aimantation comme dans le cas de CeCoSiH [9] et CeCoGeH [11].

Malgré l'étude étendue de ces systèmes, peu d'information existe sur leur interaction avec l'hydrogène surtout dans la famille des stannures. Dans ce contexte, ce chapitre présente une étude du magnétisme de ces systèmes dans le cadre d'une approche modélisatrice au sein de la DFT. Dans la famille des stannures, des calculs sont effectués sur les composés CeRhSn et CeRuSn . Dans un premier temps, une attention particulière est donnée à CeRhSn , où Ce est de valence intermédiaire, dans la mesure où une étude expérimentale récente rapporte la formation d'un hydrure $\text{CeRhSnH}_{0.8}$ dans lequel Ce est au seuil d'être trivalent [116]. Il s'est avéré important d'explorer cet intermétallique pour comprendre le changement de la valence de Ce en fonction du taux de H dans la matrice hôte. De plus, l'expérience ne présente pas de caractérisation des positions de H dans ce système. A cette fin, une optimisation géométrique est menée afin de présenter une vision cristallographique complète. Dans le cas de l'étude de CeRuSn , réside un double intérêt

relatif à : (i) sa structure monoclinique peu commune de GS $C2/m$ (N° 12) dans la mesure où la littérature ne rapporte que l'existence de quatre phases : SrAgGe, YbFeGe, CaAuGe et CeCoAl [117], et (ii) l'accommodation au sein de sa matrice hôte d'atomes Ce trivalent et de valence intermédiaire [114].

6.1 Propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium

Jun Kondo démontra en 1964 qu'en deçà d'une température critique basse, dite de Kondo (T_K), une impureté magnétique, *i.e.* le cérium dans notre cas, introduite dans une matrice métallique non-magnétique sera écrantée par un nuage d'électrons *ec* à spins polarisés [118]. La corrélation entre les électrons des sous-couches ouvertes de l'impureté et *ec* stabilise la totalité du système dans un seul état fondamental, non-magnétique par définition. Ce recouvrement *f-ec* est représenté par la constante de couplage J_{cf} obtenue *inter alia* par le modèle d'impureté d'Anderson [119]. J_{cf} reflète le degré de délocalisation des électrons *f*, engendrant en fonction de ses valeurs deux types d'interactions :

- l'interaction magnétique intersite RKKY (d'après ses auteurs : Rudermann, Kittel, Kasuya, Yosida) qui tend à introduire au système un ordre magnétique à longue distance [120, 121, 122]. Ces interactions magnétiques sont définies par une température T_{RKKY} proportionnelle à J_{cf}^2 ;
- l'effet Kondo local qui tend à désaimanter le système. Cette effet est défini par une température T_K qui est proportionnelle à la quantité $\exp\left[\frac{-1}{n(E_F)J_{cf}}\right]$. Ici $n(E_F)$ représente la densité d'état au niveau de Fermi des états *f*.

La compétition entre ces deux effets antagonistes donne naissance à de nombreuses propriétés physiques intéressantes : valence intermédiaire du cérium, composés Kondo magnétiques, fermions lourds, verres de spin, supraconductivité non conventionnelle, etc.. J_{cf} dépend étroitement de la configuration électronique du composé et des distances interatomiques. Les propriétés physiques peuvent donc être modifiées en appliquant une pression isostatique (diminution des distances interatomiques et augmentation de J_{cf}), en substituant un composant de l'intermétallique par un élément de rayon différent, ou par hydruration. Dans ce dernier cas, l'insertion d'hydrogène modifie à la fois le volume molaire (effet de pression négative) et la densité d'états au niveau de Fermi (effet chimique). A ce titre, les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et surtout électriques et magnétiques de ces intermétalliques subissent un changement. Il devient par suite important d'étudier l'influence de l'hydruration sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés ternaires équiatomiques CeTX compte tenu de deux facteurs principaux : (i) un facteur de taille induisant les effets magnétovolumiques et (ii) un facteur électronique représenté par les interactions chimiques métal-métal

et métal-H.

6.2 Changement des propriétés physiques apporté par l'insertion d'hydrogène

Auprès de leurs attraits structuraux, *i.e.* ils cristallisent suivant différentes symétries, d'autres aspects pratiques et théoriques poussent la recherche sur les systèmes CeTXH_x . La plupart de ces composés purs ont des propriétés magnétiques et électriques intéressantes qui se manifestent dans le caractère de valence du cérium : trivalent, tétravalent ou valence intermédiaire. L'ajout de l'hydrogène dans certains composés induit une distortion de la maille. Par exemple la maille orthorombique du composé CeIrAl se transforme en une maille hexagonale lors de son hydruration [133] conduisant à la formation de l'hydrure CeIrAlH_2 . L'insertion des atomes H dans la maille est accompagnée parfois par un changement du caractère de valence du cérium. C'est le cas du composé CeIrGa , par exemple, qui absorbe H jusqu'à la composition $\text{CeIrGaH}_{1.7}$ où le cérium passe d'une valence intermédiaire à un état Ce^{3+} [134]. Ces aspects font des composés CeTXH_x des candidats sérieux pour le stockage de l'hydrogène en quantité certes réduites mais contrôlables.

6.3 Compétition entre interactions de type Kondo et RKKY : diagramme de Doniach

Le diagramme énergétique des intermétalliques à base de cérium se caractérise par la proximité entre le niveau de Fermi (E_F) et celui des états $4f$ (E_{4f}). Cette proximité énergétique est responsable du couplage représenté par J_{cf} qui s'exprime sous la forme :

$$J_{cf} = \frac{V_{cf}^2}{E_F - E_{4f}} \quad (6.1)$$

Ici V_{cf} est l'élément de matrice correspondant au recouvrement *f-ec*. Sebastian Doniach a proposé en 1977 un diagramme (voir la figure 6.1) représentant les températures de ces deux types d'interactions en fonction de J_{cf} [123]. Le diagramme de Doniach est une représentation de principe dans laquelle trois domaines apparaissent distinctement :

- (i) pour les faibles valeurs de J_{cf} , *i.e.* lorsque E_{4f} est au-dessous du niveau de Fermi, les interactions de type RKKY sont dominantes et un ordre magnétique apparaît dû au caractère localisé des électrons $4f(\text{Ce})$;
- (ii) la valeur de J_{cf} augmente proportionnellement à la diminution continue de la température d'ordre, *i.e.* E_{4f} s'approche de E_F . A cet effet, des interactions du type Kondo apparaissent réduisant le moment magnétique. Dans ce cas,

les intermétalliques montrent un ordre magnétique avec un moment réduit et sont appelés : systèmes magnétiques de Kondo ;

- (iii) pour les grandes valeurs de J_{cf} et au-dessus d'une valeur critique $(J_{cf})_c$ les interactions du type Kondo deviennent prépondérantes et l'apparition d'un ordre magnétique n'est plus possible. Dans ce cas, les intermétalliques sont considérés comme des systèmes non-magnétiques de Kondo. Les atomes de cérium présentent une valence intermédiaire.

Il est important de signaler qu'au niveau du paramètre d'échange critique $(J_{cf})_c$, correspondant au passage d'un état magnétique à un état non-magnétique, un comportement supraconducteur a été observé.

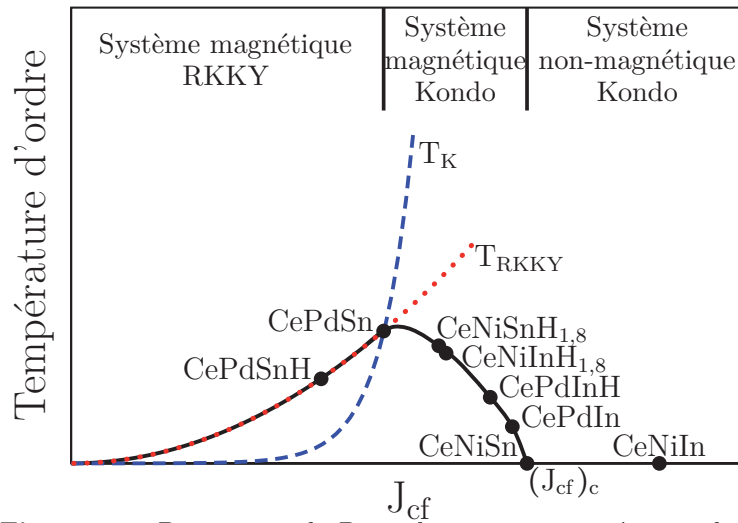


Figure 6.1: Diagramme de Doniach : positions expérimentales d'intermétalliques CeTX et leurs hydrures. Ici T = Ni, Pd et X = In, Sn (cf. le texte pour de plus amples détails).

6.4 Classification des intermétalliques et leurs hydrures dans le diagramme de Doniach

Fujita *et al.* ont placé des intermétalliques de composition CeTIn et CeTSn (T = Ni, Pd) dans le diagramme de Doniach en se basant sur leurs propriétés à basse température (voir la figure 6.1) [124]. Dans le cas où T est du nickel, l'indure et le stannure ne montrent pas d'ordres magnétiques :

- CeNiIn présente une valence intermédiaire accompagnée d'une température de Kondo élevée ($T_K = 94$ K) obtenue par estimation de la chaleur spécifique [125] ;

- CeNiSn est considéré comme un système anisotrope dense de Kondo dû à un pseudogap observé pour ses PDOS au niveau de Fermi [126]. Par ailleurs, l'application d'une pression uniaxiale ou la substitution partielle de Ni par Pd induit un ordre antiferromagnétique (AF) accompagné d'une valeur du paramètre d'échange proche de $(J_{cf})_c$ [127].

Par ailleurs, CePdIn et CePdSn montrent un ordre AF :

- CePdIn est un système AF de Kondo ayant une température de Kondo ($T_K = 3,3$ K) supérieure à sa température de Néel ($T_N = 1,7$ K) [125, 128] ;
- CePdSn montre une température d'ordre ($T_N = 7,5$ K) supérieure à celle de CePdIn accompagnée d'une faible influence de l'effet Kondo [113, 129]. Ce dernier point justifie l'emplacement de CePdSn dans le diagramme de Doniach à la limite séparant les systèmes magnétiques RKKY d'une part et Kondo d'autre part.

Pour commenter ces résultats, nous pouvons conclure que le remplacement de Ni par Pd ayant une plus grande taille induit un ordre magnétique dû à l'expansion de la maille. D'ailleurs, cette augmentation du volume est accompagnée d'une diminution de J_{cf} . A ce titre l'effet de pression négative est responsable du comportement magnétique de ces systèmes.

Bernard Chevalier et ses collaborateurs ont hydruré les intermétalliques de composition CeTIn et CeTSn ($T = \text{Ni, Pd}$) [130, 131, 132]. Dans le cas où T est du nickel, une expansion est observée pour les mailles de l'indure et du stannure hydrurés respectivement de 9,6 et 7,9 % par rapport aux intermétalliques purs. Cet aspect est accompagné d'un ordre ferromagnétique (FM) en deçà des températures de Curie (T_C) 6,8 et 7,0 K respectivement pour CeNiInH_{1,8} et CeNiSnH_{1,8} [130, 131]. L'hydruration de CeNiIn induit une transition d'un système à valence intermédiaire vers un ordre FM. Dans le cas de CeNiSn, connu comme isolant de Kondo, le système hydruré est FM. Par ailleurs, l'hydruration des systèmes CePdX ($X = \text{In, Sn}$) conduit à la formation des monohydrures CePdXH avec une expansion des mailles de 3,5 et 2,5 % respectivement pour l'indure et le stannure [132]. Ces derniers conservent leurs ordres AF avec d'une part une augmentation de T_N (3,0 K) pour l'indure et d'autre part une diminution de T_N (5,0 K) pour le stannure toutes par rapport aux intermétalliques purs. Dans le cas de CePdSn, se trouvant à la limite entre les systèmes magnétiques Kondo et RKKY (voir la figure 6.1), cette diminution de la température d'ordre (T_N) apportée par l'hydruration favorise les effets RKKY expliquant la position de CePdSnH dans la région qui y correspond dans le diagramme de Doniach.

L'analyse des résultats obtenus de la littérature pour les intermétalliques CeTX ($T = \text{Ni, Pd}$ et $X = \text{In, Sn}$) et leurs hydrures montre que l'hydrogène exerce une pression négative à la maille qui tend à diminuer l'effet Kondo et introduire un ordre magnétique.

6.5 Structure et propriétés physico-chimiques

6.5.1 L'intermétallique CeRhSn et son hydrure

L'intermétallique CeRhSn cristallise dans une structure hexagonale du type ZrNiAl (GS $P\bar{6}2m$ N° 189) [112]. Cette dernière contient trois u.f. par maille primitive ou conventionnelle parce qu'elle sous-tend le mode P ($Z = 3$), c'est-à-dire 9 atomes par maille. Les atomes occupent les positions suivantes, données selon la notation de Wyckoff : Rh1 en 1a, Rh2 en 2d, Ce en 3f et Sn en 3g. Les détails cristallographiques (coordonnées, paramètres de maille, volume, etc.) sont fournis dans le tableau 6.1. Cette structure, montrée dans la figure 6.2(a), peut aussi être décrite comme un empilement de trois types de prismes trigonaux $[Ce_6]$:

- un premier type contenant un atome Rh2 à son centre et prenant la forme d'un prisme trigonal régulier ;
- un deuxième type contenant un atome Sn et partageant une face avec le prisme régulier ;
- un troisième type ayant les bases formées de côtés élargis induisant, *ipso facto*, la présence des atomes Rh1 aux centres de ces bases.

Par ailleurs, l'expérience montre la formation d'un hydrure CeRhSnH_{0,8} isostructural de l'intermétallique pur [116]. Dans ce type d'intermétalliques ternaires de composition CeTX, l'hydrogène est souvent retrouvé dans des sites tétraédriques $[Ce_3T]$. Dans le cas de CeRhSnH_{0,8}, l'hydrogène est identifié dans les sites tétraédriques 4h de composition atomique $[Ce_3Rh_2]$ (cf. le tableau 6.1). Néanmoins les résultats expérimentaux montrent que le remplissage total de ses sites est peu probable [116]. La structure du modèle hydrure saturé CeRhSnH_{1,33}, *i.e.* avec une occupation en H totale des sites 4h, est montrée dans la figure 6.2(b). Les sites tétraédriques $[Ce_3Rh_2]$ sont mis en relief. Ces derniers forment des chaînes parallèles à l'axe *c*. Dans une même chaîne, les tétraèdres $[Ce_3Rh_2]$ partagent alternativement une face $3Ce$ (située dans le plan *ab*) et un sommet Rh2.

6.5.2 L'intermétallique CeRuSn

De son côté, l'intermétallique CeRuSn, synthétisé dans l'équipe de Rainer Pöttgen (l'Université Münster en Allemagne), cristallise dans une structure monoclinique du type CeCoAl (GS $C2/m$ N° 12) [114]. Cette dernière contient quatre u.f. par maille conventionnelle parce qu'elle sous-tend le mode C ($Z = 8$), c'est-à-dire 12 atomes par maille. Auprès de CeRuSn, la littérature rapporte trois composés ternaires isostructuraux de CeCoAl : SrAgGe, YbFeGe et CaAuGe [117]. Tous les atomes occupent les positions 4i (cf. le tableau 6.1). Néanmoins, la complexité structurale de CeRuSn est due à l'existence de deux sous-réseaux, cristallographiquement distincts, de chaque espèce atomique. Par suite, CeRuSn montre une

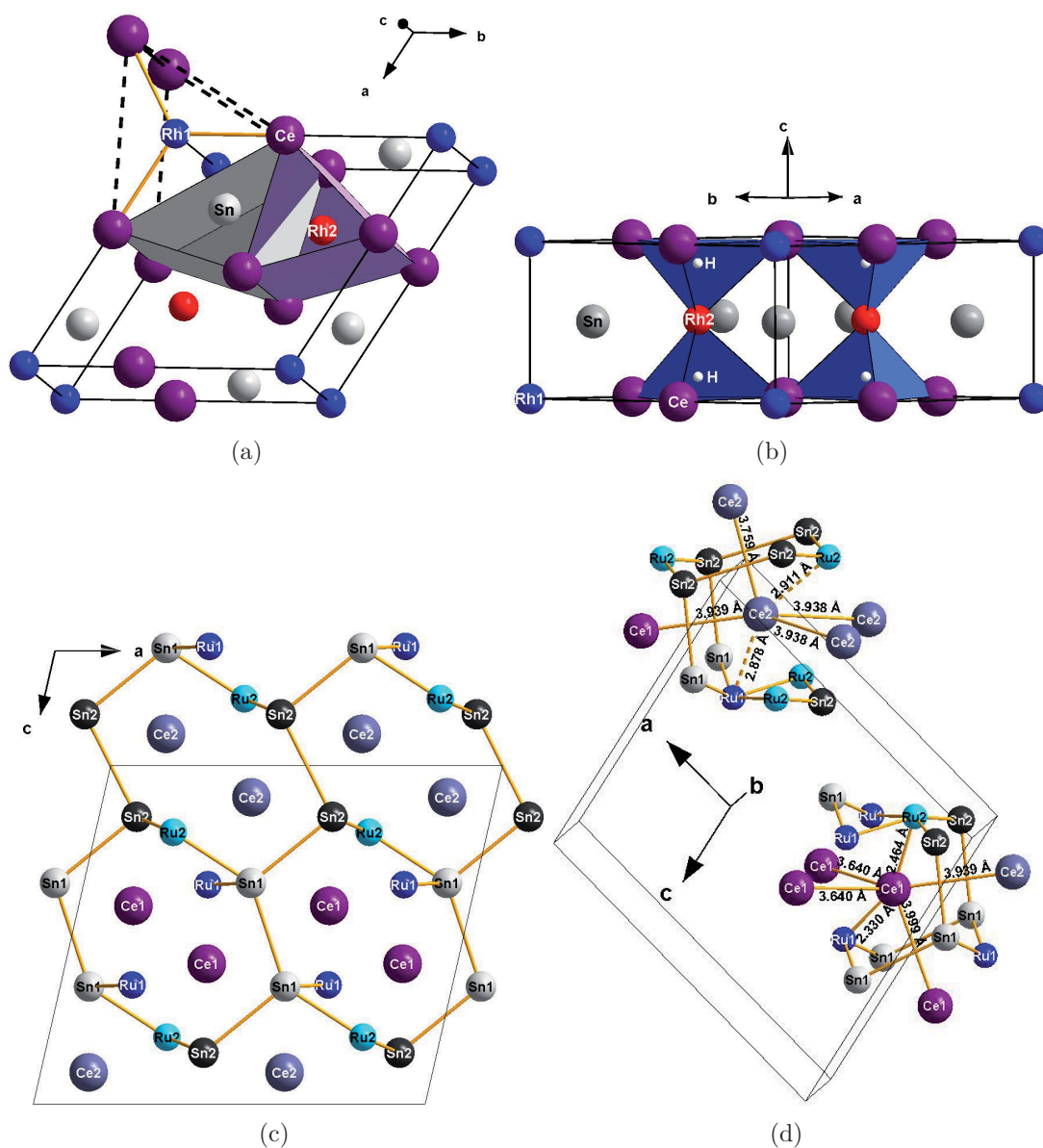


Figure 6.2: Structures cristalllographiques de : (a) CeRhSn mettant en relief les prismes trigonaux $[\text{Ce}_6]$ qui s'empilent pour former la maille, (b) $\text{CeRhSnH}_{1.33}$ montrant les sites tétraédriques $[\text{Ce}_3\text{Rh}_2]$ où se trouvent les atomes H, (c) CeRuSn projeté suivant l'axe monoclinique b et mettant en relief les réseaux tridimensionnels $[\text{RuSn}]$ et (d) CeRuSn montrant les sphères de coordination de Ce1 et Ce2 (cf. le texte pour de plus amples détails).

maille double suivant l'axe c . En outre, la particularité de cet intermétallique provient du fait qu'il présente la première superstructure du type CeCoAl. La structure de CeRuSn projetée suivant l'axe monoclinique b est montrée dans la figure 6.2(c). Cette dernière rend compte des réseaux tridimensionnels [RuSn] où les distances Ru-Sn varient entre 2,65 et 2,90 Å. Ces valeurs sont proches de la somme de 2,64 Å des rayons covalents de Ru et Sn [135]. Néanmoins, les séparations les plus petites sont d'une part entre Ce1 et Ru1 (2,33 Å) et d'autre part entre Ce1 et Ru2 (2,46 Å). Celles-ci sont plus petites que la somme des rayons covalents de Ce et Ru ayant la valeur de 2,89 Å. A ce titre, il devient possible de présupposer des interactions Ce-Ru et Ru-Sn dominantes parmi les différentes liaisons chimiques métal-métal de CeRuSn. D'ailleurs, les sphères de coordination de Ce1 et Ce2 sont montrées dans la figure 6.2(d).

CeRhSn – H _x (GS <i>P</i> $\bar{6}$ 2 <i>m</i> N° 189)	CeRuSn (GS <i>C</i> 2/ <i>m</i> N° 12)
Paramètres de maille	
Hexagonal (Z = 3)	Monoclinique (Z = 8)
<i>a</i> = <i>b</i> = 7,458 Å	<i>a</i> = 11,561 Å
<i>c</i> = 4,086 Å	<i>b</i> = 4,759 Å
	<i>c</i> = 10,233 Å
$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta = 102,89^\circ$
V = 196,83 Å ³	V = 548,81 Å ³
Positions atomiques en notation de Wyckoff	
x y z	x y z
Ce (3f) x _{Ce} ^a 0 0	Ce1 (4i) x _{Ce1} ^b 0 z _{Ce1} ^b
Rh1 (1a) 0 0 0	Ce2 (4i) x _{Ce2} ^c 0 z _{Ce2} ^c
Rh2 (2d) 1/3 2/3 1/2	Ru1 (4i) x _{Ru1} ^d 0 z _{Ru1} ^d
Sn (3g) x _{Sn} ^e 0 1/2	Ru2 (4i) x _{Ru2} ^f 0 z _{Ru2} ^f
H (4h) 1/3 2/3 z _H ^g	Sn1 (4i) x _{Sn1} ^h 0 z _{Sn1} ^h
	Sn2 (4i) x _{Sn2} ⁱ 0 z _{Sn2} ⁱ

Table 6.1: Paramètres structuraux de CeRhSn et CeRuSn : ^a($x_{Ce} = 0,414$); ^b($x_{Ce1} = 0,139$ et $z_{Ce1} = 0,415$); ^c($x_{Ce2} = 0,123$ et $z_{Ce2} = 0,906$); ^d($x_{Ru1} = 0,183$ et $z_{Ru1} = 0,648$); ^e($x_{Sn} = 0,750$); ^f($x_{Ru2} = 0,198$ et $z_{Ru2} = 0,197$); ^g($z_H = 0,176$); ^h($x_{Sn1} = 0,426$ et $z_{Sn1} = 0,347$); ⁱ($x_{Sn2} = 0,404$ et $z_{Sn2} = 0,849$).

6.6 Remarques sur le traitement calculatoire des systèmes aux électrons fortement corrélés

Dans le cadre de la DFT, la LDA est une des approximations les plus utilisées ; elle fournit avec succès l'énergie de l'état fondamental et la structure de bande d'un nombre important de matériaux où les corrélations sont faibles, *i.e.* descriptibles dans le cadre du gaz d'électrons homogène. En effet, le mouvement d'un électron se trouvant à r_i est indépendant des autres électrons, *i.e.* l'électron se déplace dans une densité moyennée sur le temps, $\rho(r_i)$ des autres électrons. A ce titre, le problème est réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique. Un tracé DOS-LDA, de principe, de ces systèmes est montré dans la figure 6.6 où la région hachurée représente les DOS de la BV. Néanmoins, la LDA traite avec moins de succès d'autres classes de matériaux comme les oxydes des métaux de transition (où nd est l'orbitale de valence) et les systèmes à fermions lourds (où nf est l'orbitale de valence). Dans ces matériaux, la distance $|r_i - r_j|$ séparant deux électrons des orbitales nd ou nf est petite induisant *ipso facto* des corrélations électroniques fortes. A cet effet, la répulsion locale coulombienne U décompose les bandes obtenues par les calculs utilisant l'approximation LDA en deux bandes de Hubbard (voir la figure 6.6). La bande des énergies basses (couleur rouge dans la figure 6.6) contient les états où un seul électron (de spin $\uparrow$ ou $\downarrow$) occupe la case orbitale. L'autre bande (couleur blanche dans la figure 6.6) regroupe les états où deux électrons (un de spin $\uparrow$ et un autre $\downarrow$) occupent la case orbitale. La mise en place de ce dernier cas de figure nécessite une énergie U . Ceci explique les caractères vides de la bande (blanche) et rempli de la bande (rouge) séparées par un gap énergétique de largeur U .

Les intermétalliques à base d'électrons f sont souvent des systèmes à électrons fortement corrélés dont le traitement dans le cadre des fonctionnelles habituelles de la DFT (LDA ou GGA basées sur le gaz d'électrons homogène) peut présenter des faiblesses. Ceci est notamment observé pour le positionnement des états f près du niveau de Fermi, ce qui n'est pas toujours vérifié par l'expérience. L'exaltation de la corrélation peut être provoquée par l'adjonction d'un paramètre Coulombien répulsif et ajustable U , dit de Hubbard. Suivant son amplitude (typiquement autour de 7 eV) on observe un déplacement énergétique des états f occupés vers des énergies bien en dessous de la BV, ils sont alors caractérisés par une bande très étroite excluant ainsi tout mélange quantique avec les ligands ; ceux vides se retrouvant dans la BC. Néanmoins, les calculs PP et tous-électrons effectués dans l'approximation LDA reproduisent des résultats proches de l'expérience, comme les moments magnétiques, le cérium étant un cas particulier d'élément terre rare, au début de la période.

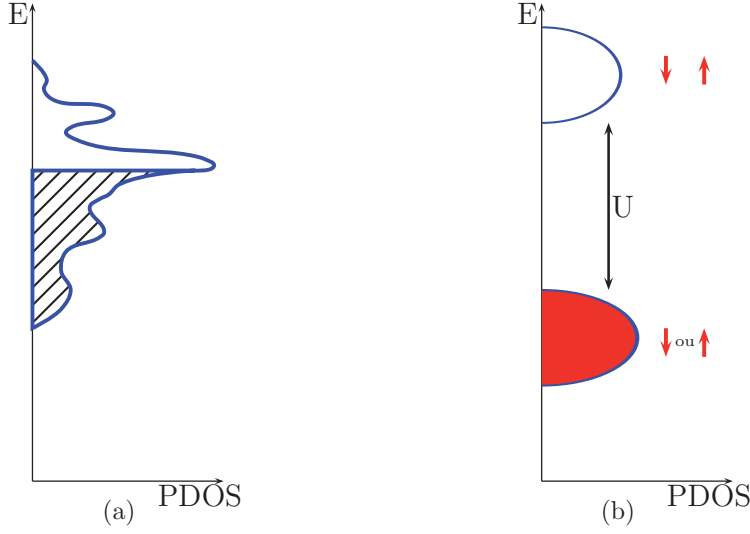


Figure 6.3: Schéma de principe mettant en relief les tracés des densités d'états obtenus de : (a) un modèle utilisant LDA, où la corrélation électronique est faible, et (b) un modèle utilisant LDA+U, où la corrélation est forte.

6.7 Résultats de l'optimisation géométrique : CeRhSn-H_x

L'expérience montre que le cérium, de valence intermédiaire dans CeRhSn , est sur le seuil d'être trivalent dans $\text{CeRhSnH}_{0.8}$. Cet aspect est à la base de la motivation principale de ce chapitre : rechercher le seuil de la trivalence de Ce et comprendre l'évolution du caractère de valence de ce dernier en fonction du nombre d'atomes H au sein de la matrice hôte CeRhSn . A cette fin, des modèles CeRhSnH_x sont simulés. Ici x est la composition en hydrogène obtenue par variation discrète du nombre des atomes H dans les sites tétraédriques 4h (cf. la section 6.5.1), *i.e.* x prend les valeurs 0,33 (ou 1/3), 0,66 (ou 2/3), 1 (ou 3/3) et 1,33 (ou 4/3) compte tenu des multiplicités du GS $P\bar{6}2m$ ($Z = 3$) et des sites 4h. Avant le traitement calculatoire des propriétés physiques des différents modèles CeRhSnH_x , il y avait besoin de rechercher les positions particulières x_{Ce} , x_{Sn} et x_{H} . Il est important de signaler ici que ces informations n'ont pas été fournies par l'expérience pour l'hydruire $\text{CeRhSnH}_{0.8}$. A cette fin, nous avons effectué une optimisation géométrique de ces différents modèles dans la méthode VASP. Les positions x_{Ce} et x_{Sn} de départ sont celles déterminées expérimentalement pour l'intermétallique pur CeRhSn (cf. le tableau 6.1 et la référence [112]). Quant aux atomes H, les valeurs x_{H} de départ sont empruntées aux résultats de caractérisation neutronique des composés CeNiInD_x ayant une structure isotype de CeRhSn et son hydruire [115]. Le rapport

c/a de $\text{CeRhSnH}_{0,8}$ fourni par l'expérience [116], *i.e.* $c/a = 0,547$, est conservé pour tous les modèles permettant de simuler une expansion isotrope de leurs mailles. Il est important de signaler que la symétrie hexagonale est conservée dans tous les modèles après la convergence des calculs. Les positions particulières et paramètres de maille obtenus de l'optimisation géométrique sont montrés dans le tableau 6.2. A partir de ces résultats, il apparaît nettement que les positions x_{Ce} et x_{Sn} sont proches des valeurs de départ. Quant aux quantités x_H , la valeur 0,028 du modèle $\text{CeRhSnH}_{0,33}$ attire l'attention parce qu'elle s'approche de 0. Par suite, il devient possible de supposer que les atomes H dans $\text{CeRhSnH}_{0,33}$ se trouvent dans la position 2c à $(1/3, 2/3, 0)$.

	CeRhSn	CeRhSnH _{0,33}	CeRhSnH _{0,66}	CeRhSnH	CeRhSnH _{1,33}
a (Å)	7,448	7,464	7,527	7,601	7,661
c (Å)	4,080	4,083	4,117	4,157	4,190
Volume par maille (Å ³)	196	197	202	208	213
E par maille (eV)	-59,16	-62,83	-65,69	-69,63	-72,90
$E - \frac{n}{2}E_{H_2}$ par maille (eV)	-59,16	-59,43	-59,024	-59,70	-59,57
ΔE par maille (eV)	0	-3,672	-6,528	-10,472	-13,736
x_{Ce}	0,414	0,412	0,412	0,404	0,395
x_{Sn}	0,750	0,743	0,744	0,744	0,743
z_H		0,028	0,130	0,131	0,139
d_{Ce-Rh1} (Å)	3,084	3,095	3,121	3,148	3,174
d_{Ce-Rh2} (Å)	3,031	3,036	3,063	3,089	3,116
d_{Ce-Sn} (Å)	3,227	3,232	3,264	3,290	3,317
	3,375	3,386	3,412	3,444	3,475
$d_{Rh1-Rh2}$ (Å)	4,756	4,772	4,814	4,856	4,898
d_{Rh1-Sn} (Å)	2,761	2,767	2,793	2,814	2,841
d_{Rh2-Sn} (Å)	2,846	2,851	2,878	2,904	2,925
d_{Ce-H} (Å)		2,306	2,328	2,343	2,365
d_{Rh1-H} (Å)		4,338	4,380	4,417	4,454
d_{Rh2-H} (Å)		1,534	1,545	1,561	1,571
		4,576	4,613	4,655	4,697
d_{Sn-H} (Å)		3,237	3,264	3,296	3,322

Table 6.2: Résultats de l'optimisation géométrique pour CeRhSn et les modèles CeRhSnH_x . Les paramètres internes de départ x_{Ce} , x_{Sn} et z_H de départ sont donnés dans le tableau 6.1.

Dans un deuxième temps, nous commenterons les énergies totales (E) par maille obtenues à partir des calculs PP (cf. le tableau 6.2). Afin d'avoir un aperçu de la stabilité du modèle CeRhSnH_x dans sa composition d'hydrogène donnée, la quantité $\frac{n}{2}E_{H_2}$ est soustraite de E . Ici n est un entier, allant de 0 à 4, lié à x par

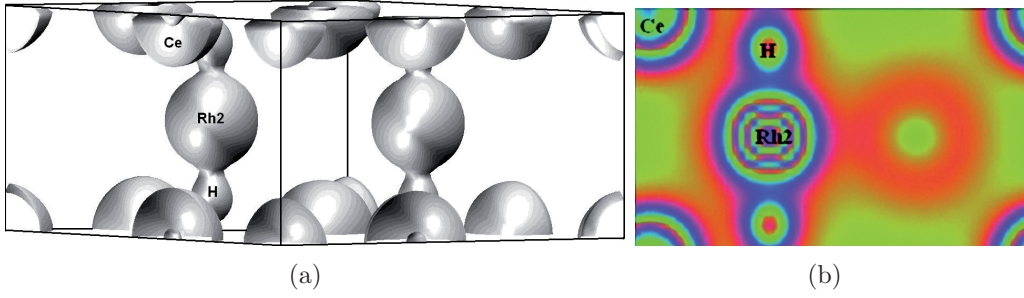


Figure 6.4: Cartographie de la densité électronique du modèle $\text{CeRhSnH}_{1,33}$: isosurfaces de valeur 0,33 (a) et projection des isosurfaces suivant un plan perpendiculaire à l'axe b et traversant les atomes, Rh2 et H (b). Les dessins sont faits par le logiciel VMD [136].

la relation : $n = 3x$. $E(\text{H}_2)$ est l'énergie du dihydrogène, dans une boîte cubique d'arête $4,5 \text{ \AA}$, ayant une valeur de $-6,595 \text{ eV}$ calculée dans VASP (cf. la section 4.5.2 du chapitre 4). A partir des quantités $E - \frac{n}{2}E_{\text{H}_2}$, il apparaît nettement que le modèle CeRhSnH est le plus stable. Ceci est en accord avec l'expérience où l'hydrure formé a une composition $\text{CeRhSnH}_{0,8}$ proche de cette dernière [116]. En outre, le modèle $\text{CeRhSnH}_{0,66}$ montre une valeur $E - \frac{n}{2}E_{\text{H}_2}$ ($-59,024 \text{ eV}$) moins négative que celle de l'intermétallique pur ($-59,16 \text{ eV}$). Il devient alors possible de prédire qu'il est difficile d'obtenir cet hydrure expérimentalement.

6.7.1 Analyse topologique de la densité électronique : isosurfaces

Après de l'optimisation géométrique, les calculs VASP fournissent un outil permettant de visualiser la distribution de la densité électronique par cartographie des isosurfaces. Ces dernières ont un effet similaire aux fonctions ELF et donnent les mêmes tendances. Les isosurfaces du modèle saturé $\text{CeRhSnH}_{1,33}$ sont montrées dans la figure 6.4(a). Cette dernière permet d'observer la localisation des charges autour des atomes Rh2 et H. Cette image est soulignée dans la figure 6.4(b) montrant la projection des isosurfaces dans un plan perpendiculaire à l'axe b et traversant les atomes Rh2 et H. Ceci est synonyme d'une liaison Rh2-H forte et sera vérifié dans la cadre de l'étude des liaisons chimiques.

6.8 Calculs tous-électrons des modèles CeRhSnH_x

Les paramètres structuraux obtenus par l'optimisation géométrique (cf. le tableau 6.2) sont utilisés dans les calculs tous-électrons. Dans les modèles CeRhSnH_x intermédiaires (où $x < 1,33$), les sites 4h non occupés par les atomes d'hydrogène sont considérés comme des sites interstitiels où des ondes sphériques augmentées sont placées. Ceci implique un abaissement de symétrie. Pour les calculs tous-électrons, un protocole identique à celui appliqué dans le chapitre 4 est utilisé ici. En outre, nous commençons par des calculs non-magnétiques NSP pour les différents modèles suivis de calculs SP tenant compte de la polarisation du spin. Ces derniers convergent vers des moments magnétiques nul ou fini synonyme implicitement d'un ordre ferromagnétique (FM). Par ailleurs, une configuration antiferromagnétique (AF) est aussi testée afin de présenter une description complète du magnétisme de ces systèmes. Cette dernière configuration est simulée en considérant une maille double suivant l'axe c avec une orientation préférentielle des spins, *i.e* des spins $\uparrow$ dans une maille et des spins $\downarrow$ dans l'autre. Une comparaison des valeurs calculées de l'énergie totale attribuera un ordre FM ou AF à la configuration de l'état fondamental. Par ailleurs, les effets magnétovolumiques sont simulés en considérant les modèles CeRhSnH_x exempts de H avec un modèle supplémentaire au volume de l'hydrure expérimental CeRhSnH_{0,8}.

6.8.1 Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin

6.8.1.1 Discussion des densités d'états partielles

Les tracés PDOS de CeRhSn et du modèle de l'hydrure saturé CeRhSnH_{1,33} sont montrées dans les figures 6.5(a) et 6.5(b) respectivement. Il est important de signaler que les tracés PDOS des modèles CeRhSnH_x montrent les mêmes tendances et seront représentés dans la suite du chapitre par CeRhSnH_{1,33}. Dans le cas de l'intermétallique pur, les pics des états $4f(\text{Ce})$ sont localisés au niveau de Fermi traversant le bas de la bande $4f$ (voir la figure 6.5(a)). Nous observons un mélange quantique des états itinérants $5d(\text{Ce})$ avec les états $5p(\text{Sn})$ et $4d(\text{Rh})$ dans la fenêtre énergétique $[-5 \text{ eV}; E_F]$ de la BV. Par ailleurs, le pic observé dans la BV à -8 eV indique un recouvrement entre les états itinérants du cérium et les états $5s(\text{Sn})$. Les pics des états $4d$ du rhodium se trouvent complètement au-dessous de E_F , notamment dans la région énergétique $[-6 \text{ eV}; E_F]$. Ceci est dû au remplissage électronique élevé des sous-couches $4d$ du rhodium, *i.e.* $4d^{7,5}$ de Rh1 et $4d^{7,6}$ de Rh2.

Les tracés PDOS du modèle CeRhSnH_{1,33} montrent des tendances similaires à l'intermétallique pur (voir la figure 6.5(b)). Néanmoins, les électrons s apportés

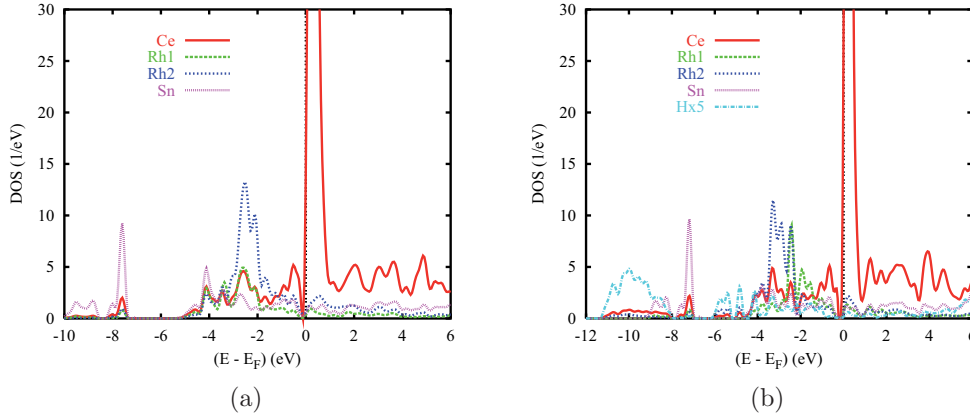


Figure 6.5: Calculs non-magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites dans CeRhSn (a) et CeRhSnH_{1,33} (b). Les PDOS des sites de H sont artificiellement multipliées par 5 pour améliorer la présentation.

par les atomes H induisent l'apparition de nouveaux états entre -12 et -8 eV. A cette effet, la BV est élargie montrant deux régions énergétiques distinctes : (i) $[-12; -7]$ eV comprenant les états $5s(\text{Sn})$ et $1s(\text{H})$, et (ii) $[-6 \text{ eV}; E_F]$ comprenant les états itinérants du cérium, $4d$ du rhodium et $5p(\text{Sn})$. Dans cette dernière région, les différents états montrent un mélange quantique dû aux allures similaires de leurs pics. Les états $4f(\text{Ce})$ sont dominants au niveau de Fermi ainsi que dans la BC. Ces états sont plus localisés dans l'hydrure par rapport à CeRhSn. Cet aspect est illustré par leur pic plus étroit et intense. Les densités des états $4f(\text{Ce})$ de CeRhSnH_{1,33} au niveau de Fermi présentent alors une valeur ($8,469 \text{ eV}^{-1}$) plus grande que celle de l'intermétallique pur ($2,525 \text{ eV}^{-1}$). Cette densité d'états importante à E_F permet de prédire une instabilité de l'hydrure saturé dans la configuration NM qui sera vérifiée dans la section suivante dans le cadre d'une théorie du champ moyen, dite de Stoner.

6.8.1.2 Analyse de $n(\mathbf{E}_F)$ dans la théorie du champ moyen de Stoner

Dans la mesure où la densité des états $4f(\text{Ce})$, traités comme des états de valence dans les calculs, montre de fortes valeurs à E_F , la polarisation du spin peut être étudiée dans le cadre de la théorie de Stoner (cf. la section 4.6.1.2 du chapitre 4). La valeur de l'intégrale d'échange trouvée dans la littérature [137] pour les états $4f(\text{Ce})$ est de $0,272 \text{ eV}$. Les valeurs calculées du produit $In(E_F)$ des différents modèles sont données dans le tableau 6.3. A partir de ces quantités, les modèles CeRhSnH et CeRhSnH_{1,33} sont instables dans la configuration NM, ayant des produits $In(E_F)$ supérieurs à 1, *i.e.* 1,05 et 2,30 respectivement. Dans ce cas, il est possible de prédire la tendance de ces deux modèles à se stabiliser dans une

	CeRhSn	CeRhSnH _{0,33}	CeRhSnH _{0,66}	CeRhSnH	CeRhSnH _{1,33}
$E_{relative}^{NSP}$ (eV)	0	-8,251	-23,608	-36,508	-51,593
$E_{relative}^{SP}$ (eV)	0	-8,251	-23,608	-36,519	-51,640
$E_{relative}^{NSP}$ par u.f. (eV)	0	-2,750	-7,869	-12,169	-17,198
$E_{relative}^{SP}$ par u.f. (eV)	0	-2,750	-7,869	-12,173	-17,214
$In(E_F)$	0,69	0,53	0,41	1,05	2,30
$In(E_F) _{exempt\ de\ H}$	0,69	0,81	0,69	0,93	0,96
m_{Ce} (μ_B)	0	0	0	0,173	0,377

Table 6.3: Résultats des calculs ASW de CeRhSn et des modèles CeRhSnH_x : $E_{relative}^{NSP}$ représente l'énergie totale d'un modèle rapportée à celle de CeRhSn dans le cadre des calculs NSP. $E_{relative}^{SP}$ est l'énergie totale d'un modèle obtenue des calculs SP rapportée à l'énergie totale NSP de l'intermétallique pur. Les quantités $In(E_F)$ et $In(E_F)|_{exempt\ de\ H}$ représentent les produits de Stoner des modèles CeRhSnH_x avec et exempt de H respectivement. Les termes m_{Ce} représentent les moments magnétiques portés par Ce.

configuration magnétique. Dans ce contexte, le caractère de valence intermédiaire de Ce se changera en trivalent dans CeRhSnH et CeRhSnH_{1,33}. Par opposition, les modèles CeRhSnH_{0,33} et CeRhSnH_{0,66} auront une valence intermédiaire. Il faut alors s'attendre à l'apparition de moments magnétiques finis sur les sites de Ce, porté principalement par les états $4f$, des modèles CeRhSnH et CeRhSnH_{1,33} dans les calculs SP. Par ailleurs, le tableau 6.3 fournit les résultats obtenus du produit $In(E_F)$ des modèles exempts de H. Seuls CeRhSnH et CeRhSnH_{1,33} montrent une tendance à s'ordonner magnétiquement avec des valeurs proches de 1, *i.e.* 0,93 et 0,96 pour CeRhSnH et CeRhSnH_{1,33} respectivement. Ces quantités, inférieures à celles des modèles d'hydrures, montrent que la contribution de l'hydrogène au changement du caractère de valence du cérium est plus importante que l'effet de l'expansion de la maille. La simulation d'un modèle CeRhSnH_{0,8} exempt de H résulte en un produit $In(E_F)$ de 0,76. Ceci indique que l'effet de l'expansion de la maille de l'hydrure expérimental n'induit pas une tendance vers un état magnétique contrairement à l'expérience indiquant que le cérium dans CeRhSnH_{0,8} est au seuil d'être trivalent [116]. Il apparaît de nouveau que l'apport de la liaison H-métal est plus important que l'effet magnétovolumique par rapport à la valence de Ce.

6.8.1.3 Analyse de la liaison chimique au moyen de l'intégrale de recouvrement (COOP)

Dans la mesure où les sections précédentes ont souligné le rôle important des liaisons chimiques, notamment H-métal, par rapport au caractère de valence de Ce, celles-ci sont étudiées dans le cadre des calculs NSP. A cet effet les fonctions COOP, basées sur le recouvrement d'orbitales cristallines, sont choisies pour évaluer

la nature des interactions (cf. la section C.1 de l'annexe C). Dans les tracés COOP les valeurs positive, négative et nulle en ordonnées sont synonymes d'interactions liante, antiliante et nonlinates. Les figures 6.6(a) et 6.6(b) montrent les tracés COOP de CeRhSn et CeRhSnH_{1,33} respectivement. Ici la somme des contributions des deux sites de rhodium (Rh1 et Rh2) est prise en compte pour simplifier la présentation.

Dans le cas de l'intermétallique pur (voir la figure 6.6(a)), les interactions Ce-Rh et Rh-Sn sont dominantes dans la BV, montrant un caractère liant fort dans la fenêtre énergétique $[-5; -2]$ eV. Le caractère Ce-Rh liant devient faible à partir de -2 eV jusqu'au niveau de Fermi au-dessus duquel nous commençons à remarquer un premier pic antiliant à $0,5$ eV. Par ailleurs, l'interaction Rh-Sn devient antiliante dans la BV à partir de -2 eV et dans toute la BC. Quant à l'interaction Ce-Sn elle montre un caractère liant dans toute la BV avec une densité spectrale moins intense que celles des interactions Ce-Rh et Rh-Sn. Alors la liaison liante la plus forte est Ce-Rh suivie par Rh-Sn puis Ce-Sn. La force de la liaison peut être argumentée en fonction des distances interatomiques obtenues par les calculs d'optimisation géométrique (cf. le tableau 6.2). En effet, plus la séparation entre deux atomes est petite plus l'interaction entre ces deux atomes est forte. Les valeurs calculées des différentes distances interatomiques dans l'intermétallique pur ($d_{Ce-Rh1} = 3,084$ Å, $d_{Ce-Rh2} = 3,031$ Å, $d_{Ce-Sn} = 3,227 - 3,375$ Å, $d_{Rh1-Sn} = 3,761$ Å et $d_{Rh2-Sn} = 2,846$ Å) sont proches des valeurs définies expérimentalement par diffraction des rayons X ($d_{Ce-Rh1} = 3,091$ Å, $d_{Ce-Rh2} = 3,036$ Å, $d_{Ce-Sn} = 3,231 - 3,382$ Å, $d_{Rh1-Sn} = 3,765$ Å et $d_{Rh2-Sn} = 2,849$ Å) [112]. Par ailleurs, le critère liant la force d'interaction à la distance interatomique des atomes interagissant est vérifié pour Ce-Sn dont la séparation est plus grande que celles de Ce-Rh d'une part et de Rh-Sn d'autre part. Néanmoins, les distances entre Rh et Sn sont plus petites que celles entre Ce et Rh indiquant une liaison Rh-Sn plus forte que Ce-Rh. Mais le caractère antiliant de la liaison Rh-Sn observé dans la BV à partir de -2 eV compense en partie le caractère liant au-dessous de -2 eV résultant en une liaison liante Ce-Rh dominante dans la BV. Cette dernière interaction devient responsable de la stabilité du système.

Dans un deuxième temps, la figure 6.6(b) montre les tracés COOP des interactions métal-métal dans le modèle de l'hydruure saturé CeRhSnH_{1,33}. L'allure générale des pics montre les mêmes tendances rencontrées dans l'intermétallique pur (voir la figure 6.6(a)). Néanmoins, une localisation plus forte, due à l'expansion de la maille apportée par l'insertion des atomes H, est observée. L'interaction liante Ce-Rh est dominante dans la BV suivie par Rh-Sn. Les valeurs des distances interatomiques fournies par le tableau 6.2 indiquent que la contribution majeure du rhodium dans ces deux interactions est due aux sites Rh2 de Ce-Rh et Rh1 de Rh-Sn. Ceci peut être expliqué, dans le cas de l'interaction Ce-Rh, par la composition atomique de l'environnement tétraédrique [Ce₃Rh₂] de l'hydrogène. Par ailleurs les espèces Rh1 et Sn, n'appartenant pas à la composition de ces sites, se trouvent fortement liées au sein de la maille. La séparation Rh1-Sn ($d_{Rh1-Sn} = 2,841$ Å) étant

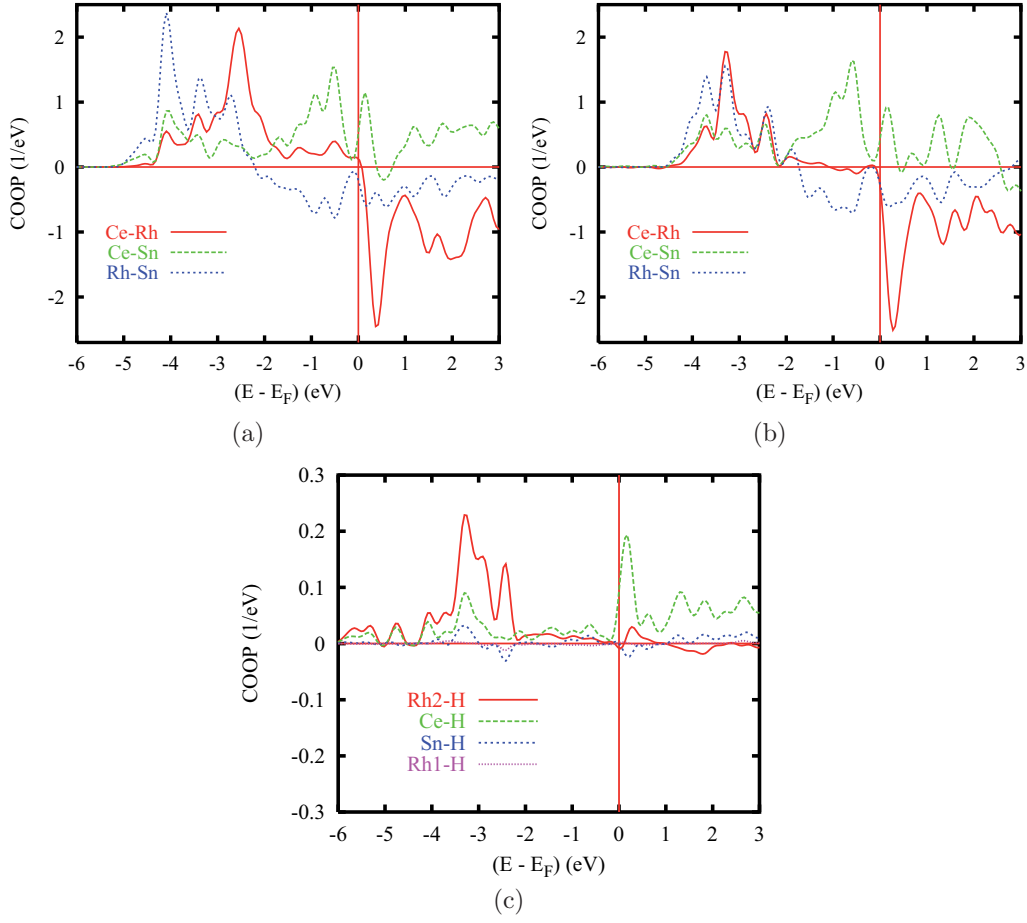


Figure 6.6: Liaisons chimiques dans une configuration non-magnétique : COOP des interactions métal-métal de CeRhSn (a), CeRhSnH_{1,33} (b) et des liaisons H-métal de CeRhSnH_{1,33} (c).

plus petite que celle entre Ce et Rh2 ($d_{Ce-Rh2} = 3,116 \text{ \AA}$) conduit à supposer une liaison Rh1-Sn plus forte. Ceci est contredit par le caractère antiliant de l'interaction Rh1-Sn visible dans la fenêtre énergétique $[-2 \text{ eV}; E_F]$ de la BV (voir la figure 6.6(b)). Ce-Rh2 reste alors la plus forte des liaisons, comme dans l'intermétallique pur, stabilisant l'hydruire. La contribution majeure dans cette dernière provient du cérium compte tenu de la multiplicité de la maille d'une part, *i.e.* 3 atomes Ce pour 2 atomes Rh2, et de l'interaction forte Rh2-H d'autre part.

A cet effet, nous commenterons les tracés COOP des interactions H-métal du modèle CeRhSnH_{1,33} montrés dans la figure 6.6(c). La liaison Rh2-H liante domine la BV suivie par Ce-H. Les valeurs des distances interatomiques (cf. le tableau 6.2) confirment ces tendances attendues compte tenu de la composition de l'environne-

ment tétraédrique $[\text{Ce}_3\text{Rh}_2]$ des atomes H. Ceci peut être lié à la figure 6.4(b) qui montre une projection des isosurfaces continues illustrant l'allure de la densité des charges des deux atomes H entourant Rh2. Cette analyse des liaisons H-métal dans $\text{CeRhSnH}_{1,33}$ peut être généralisée pour tous les autres modèles d'hydrures compte tenu des tendances similaires obtenues pour les séparation H-métal (cf. le tableau 6.2). Il est important de signaler que les interactions H-métal, toutes liantes, sont 10 fois moins intenses que les liaisons métal-métal. Ceci indique un rôle stabilisant des atomes H dans la maille. Les valeurs E_{relative} , représentant l'énergie totale d'un modèle CeRhSnH_x rapportée à celle de l'intermétallique pur, confirment cette déduction en montrant des quantités plus négatives des compositions plus élevées en H (cf. le tableau 6.3).

6.8.2 Configurations tenant compte de la polarisation du spin

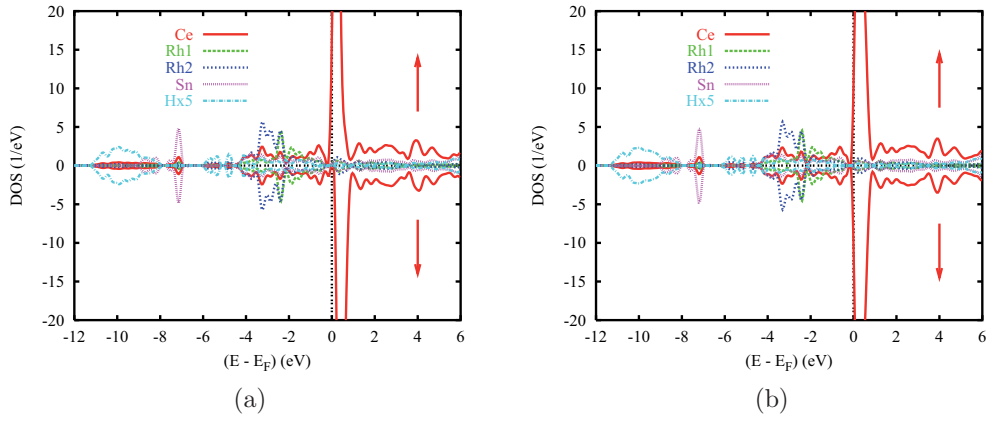


Figure 6.7: Calculs tenant compte de la polarisation du spin dans le modèle $\text{CeRhSnH}_{1,33}$: tracés PDOS des configurations ferromagnétique (a) et antiferromagnétique (b).

L'analyse des densités d'états au niveau de Fermi des calculs NSP dans le cadre de la théorie de Stoner (cf. la section 6.8.1.3) montre que la configuration NM est instable pour les compositions en hydrogène x égales à 1 et 1,33. Ceci indique la possibilité d'un ordre magnétique (FM ou AF) pour ces modèles. Par conséquent, des calculs tenant compte de la polarisation du spin sont effectués dans le code ASW afin de vérifier cette hypothèse. L'analyse des quantités énergétiques E_{relative} , extraites des calculs, montre que les configurations SP sont énergétiquement plus stables que NSP seulement pour les modèles CeRhSnH et $\text{CeRhSnH}_{1,33}$ (cf. le tableau 6.3). Ceci indique que l'état fondamental de ces modèles est magnétique,

notamment ferromagnétique comme une configuration SP simule implicitement ce dernier. Dans la mesure où aucune différence n'est observée entre les valeurs $E_{relative}^{NSP}$ et $E_{relative}^{SP}$ des autres modèles, il devient possible de leur attribuer un état fondamental NM. En outre, les calculs SP ont convergé vers des moments magnétiques finis de 0,173 et 0,377 μ_B pour les modèles CeRhSnH et CeRhSnH_{1,33} (cf. le tableau 6.3). Ces moments, portés principalement par les états $4f(\text{Ce})$, indiquent un Ce trivalent de ces modèles. Dans le cas de CeRhSnH ayant une composition de H légèrement supérieure à celle de l'hydrure expérimental CeRhSnH_{0,8}, l'attribution d'un caractère trivalent à Ce vient comme une suite logique des résultats expérimentaux indiquant que Ce est sur le seuil d'être trivalent [116]. Les tracés PDOS des calculs SP sont montrés dans la figure 6.7(a) représentant le modèle de l'hydrure saturé. L'allure des pics pour les orientations $\uparrow$ et $\downarrow$ du spin sont identiques à celle de la configuration NSP (voir la figure 6.5(b)). Nous observons aux alentours de E_F l'éclatement dû aux interactions d'échanges magnétiques ϵ_{xs} de ce modèle ayant une valeur de 0,218 eV. Cette quantité énergétique est la valeur absolue de la différence des énergies des centres des bandes $4f(\text{Ce})$ des deux populations du spin représentées dans la méthode ASW par les fonctions sphériques de Hankel. Par ailleurs, les calculs simulant une configuration AF sont représentés par les tracés PDOS de CeRhSnH_{1,33} montrés dans la fig 6.7(b). L'allure des pics montre une similarité générale à la configuration FM (voir la figure 6.7(a)). Une compensation totale entre les populations des spins $\uparrow$ et $\downarrow$ est observée, *i.e.* aucun déplacement rigide de leurs énergies de bandes. Le moment magnétique calculé des atomes Ce de valeur $\pm 0,336 \mu_B$ est plus petit que celui de la configuration FM (0,377 μ_B). La différence des énergies totales FM et AF par maille ($E_{FM} - E_{AF}$) est de -0,187 eV favorisant l'ordre FM. Ces différents résultats nous permettent de conclure que le seuil du caractère trivalent de Ce des modèles d'hydrures CeRhSnH_x correspond à la composition x égale à 1 avec un ordre ferromagnétique. Cette dernière proposition renforce les résultats expérimentaux où l'hydrure CeRhSnH_{0,8} est au seuil d'être trivalent [116].

6.9 Calculs tous-électrons de CeRuSn

Sur un autre plan, il est intéressant d'étudier *ab initio* l'intermétallique CeRuSn dû à la présence de Ce trivalent (Ce2) et de valence intermédiaire (Ce1) au sein de sa matrice métallique [114]. A cette fin, des calculs tous-électrons NSP et SP sont effectués suivant le même protocole appliqué à CeRhSn et aux modèles CeRhSnH_x (cf. la section 6.8). Après de l'analyse des liaisons chimiques, les calculs NSP sont nécessaires pour discuter les densités d'états au niveau de Fermi dans la théorie de Stoner. Ceci permet de prédire la stabilité des atomes Ce2 trivalent dans un ordre magnétique. Ce dernier point sera vérifié quantitativement par les calculs SP où l'apparition de moments magnétiques finis portés par les atomes Ce2 est attendue.

Par ailleurs, une configuration AF est simulée afin de déterminer l'état fondamental (AF ou FM).

6.9.1 Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin

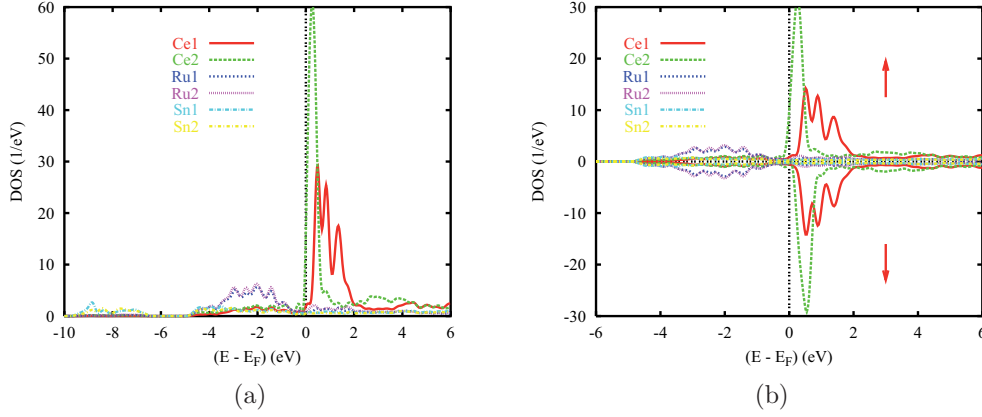


Figure 6.8: Tracés des densités d'états projetées par site (PDOS) de CeRuSn : configurations NSP (a) et SP (b).

Les tracés PDOS de CeRuSn, obtenus par les calculs NSP, sont montrés dans la figure 6.8(a). Les pics des états $4f(\text{Ce1})$ se trouvent principalement au-dessus de E_F dans la fenêtre énergétique $[0; 2]$ eV. Cette allure est en opposition à celle des états $4f(\text{Ce2})$ localisés au niveau de Fermi en montrant des pics plus intenses et une bande moins large que Ce1. En outre, les pics $4f(\text{Ce2})$ montrent de grandes similitudes à ceux de Ce dans CeRhSn (voir la figure 6.5(a)). D'ailleurs, une valeur de $7,206 \text{ eV}^{-1}$ de la densité des états $4f(\text{Ce})$ est observée à E_F . Cette densité d'états est supérieure à celle de CeRhSn ($2,525 \text{ eV}^{-1}$) et proche de celle de CeRhSnH_{1,33} ($8,469 \text{ eV}^{-1}$). Ce dernier est démontré stable dans une configuration FM (cf. la section 6.8.2). A ce titre, l'analyse des densités d'états, notamment de Ce2, dans le cadre de la théorie de Stoner confirmera les résultats expérimentaux indiquant un Ce2 trivalent. Par ailleurs, les allures similaires des pics de Ce, Ru et Sn dans la région énergétique $[-6; -1]$ eV indiquent un recouvrement entre les états $5d(\text{Ce})$, $4d(\text{Ru})$ et $5s-5p(\text{Sn})$.

Dans un deuxième temps, l'analyse des densités d'états au niveau de Fermi par la théorie de Stoner montre un produit $ln(E_F)$ de 0,22 et 1,96 respectivement pour Ce1 et Ce2. Ceci est synonyme d'une instabilité du sous-réseau Ce2 dans la configuration NM indiquant la tendance de ce dernier à être trivalent. Ce comportement sera confirmé dans les calculs SP où un moment magnétique fini est attendu sur le site Ce2.

6.9.1.1 Etude des liaisons chimiques au moyen de l'intégrale de recouvrement (COOP)

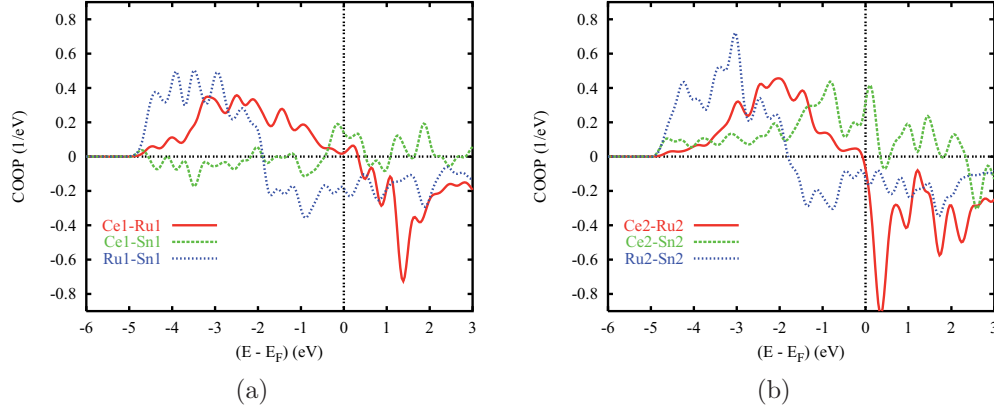


Figure 6.9: Calculs non-magnétiques de CeRuSn : tracés COOP des interactions métal-métal des sous-structures 1 (a) et 2 (b).

Compte tenu de la superstructure de CeRuSn, il est important d'étudier les interactions métal-métal au sein de sa matrice complexe en distinguant les deux sous-structures 1 et 2 (cf. le tableau 6.1). Les résultats sont montrés dans les figures 6.9(a) et 6.9(b) des sous-structures 1 et 2 respectivement. Dans ces deux derniers, l'interaction dominante dans la BV est Ce-Ru montrant un caractère liant. Néanmoins, la densité spectrale des pics Ce1-Ru1 est plus grande que celle de Ce2-Ru2. Ceci est lié aux distances interatomiques Ce1-Ru1 ($d_{Ce1-Ru1} = 2,33 - 2,46$ Å) plus petites que Ce2-Ru2 ($d_{Ce2-Ru2} = 2,88 - 2,91$ Å). En effet, les séparations Ce2-Ru2, étant plus grandes, conduisent à une localisation plus forte des états électroniques de Ce2. Ceci explique le caractère trivalent de Ce2 et sera vérifié par les calculs SP. Par ailleurs, les interactions Ru-Sn montrent des pics liants dans la fenêtre énergétique $[-5; -2]$ eV. Ceci est lié aux distances Ru-Sn de 2,65 et 2,90 Å proches de la somme des rayons covalents de Ru et Sn égale à 2,64 Å [135]. En effet, ces interactions assurent la stabilité des réseaux tridimensionnels [RuSn] constituant la structure (voir la figure 6.2(c)).

6.9.2 Calculs en polarisation du spin : trivalence et valence intermédiaire du cérium

Contrairement à l'intermétallique CeRhSn, les calculs SP ont convergé en un système CeRuSn stable. En effet, la différence entre les énergies totales des configurations NSP et SP ($E_{SP} - E_{NSP}$) de CeRuSn résulte en une valeur de $-0,029$ eV

par maille, favorisant SP. Les valeurs des moments magnétiques convergés des différentes espèces atomiques sont : $m_{Ce1} = 0,005 \mu_B$, $m_{Ce2} = 0,44 \mu_B$, $m_{Ru1} = -0,015 \mu_B$ et $m_{Ru2} = -0,041 \mu_B$. Le moment magnétique fini de Ce2 est en accord avec son caractère trivalent indiqué par l'expérience [114]. La valeur infiniment petite (proche de zéro) du moment calculé de Ce1 n'est pas en désaccord avec sa valence intermédiaire expérimentalement définie. Quant aux moments négatifs des sites Ru, leurs modules petits et signes montrent qu'ils sont induits par le recouvrement entre les états $5d(\text{Ce})$ et $4d(\text{Ru})$ dans la région itinérante de la BV (cf. la section 6.9.1). Ceci est en accord avec l'allure des pics PDOS de la configuration SP, notamment dans la fenêtre énergétique $[-4; -1]$ eV (voir la figure 6.8(b)). Dans ces tracés, nous remarquons aussi la compensation entre les spins $\uparrow$ et $\downarrow$ des états $4f(\text{Ce1})$ de la BC soulignant l'absence d'aimantation sur leurs sites. Les pics des orientations $\uparrow$ et $\downarrow$ des spins de Ce1 montrent un déplacement rigide de leurs bandes $4f$ dans la BC, due au caractère trivalent de Ce1. Par ailleurs, des calculs AF sont effectués en considérant une orientation de spin de préférence dans chacune des deux sous-structures de CeRuSn, *i.e* des spins $\uparrow$ dans l'une et $\downarrow$ dans l'autre. La différence des énergies totales FM et AF par maille ($E_{FM} - E_{AF}$) est de 0,023 eV favorisant l'ordre AF. Ceci est en accord avec l'expérience indiquant un ordre AF [114]. Le moment magnétique calculé de Ce2 prend la valeur $\pm 0,39 \mu_B$.

6.10 Conclusion

Ce chapitre représente une étude théorique au sein de la DFT des intermétalliques CeTX. Ces systèmes connus par les fortes corrélations électroniques au niveau des états $4f(\text{Ce})$ et de la bande des électrons de conduction (*ec*). Les recouvrements $4f$ -*ec* contrôlent alors leurs propriétés électriques et magnétiques diverses, notamment la valence de Ce (trivalent ou de valence intermédiaire) qui est à la base de notre étude. Ces recouvrements sont réduits par différentes contraintes dont l'insertion de H dans la matrice hôte conduisant à l'expansion de la maille. Dans ce contexte, il s'est avéré intéressant d'étudier les propriétés magnétiques liées au caractère de valence de Ce suivant deux facteurs : (i) l'effet magnétovolumique, et (ii) l'apport des interactions H-métal. A cette fin une attention particulière a été donnée à la famille des stannures (CeTSn) dont les systèmes manifestent des propriétés magnétiques diverses et peu étudiées.

Dans un premier temps, nous avons considéré CeRhSn contenant un Ce de valence intermédiaire qui devient au seuil d'être trivalent à l'essor de son hydruration expérimentale en CeRhSnH_{0,8}. L'approche adaptée, afin de chercher le seuil de la trivalence, est de calculer des modèles CeRhSnH_{*x*} ($x = 0,33; 0,66; 1; 1,33$) en utilisant deux méthodes complémentaires dans leurs apports respectifs : VASP et ASW. L'optimisation géométrique et la proposition de nouveaux modèles CeRhSnH_{*x*} sont effectuées dans un schéma PP (VASP). La simulation du magnétisme et des pro-

priétés de liaison chimique est menée dans une méthode tous-électrons (ASW) permettant d'accéder à des régions énergétiques profondes de la BV où interagissent les électrons des états $s(\text{H})$. Il est important de signaler que l'expérience ne fournit aucune information sur les positions particulières des atomes H qui sont proposées ici par les calculs PP. Les calculs tous-électrons NM ont dans un premier temps prédit le magnétisme par l'analyse des densités des états $4f(\text{Ce})$ dans la théorie de Stoner annonçant un caractère trivalent du cérium à partir de la composition CeRhSnH . Ce seuil de trivalence fut confirmé par les calculs ASW tenant compte de la polarisation du spin où un moment fini apparaît sur les sites de Ce à partir de la même composition. Quant à l'effet magnétovolumique, l'analyse des modèles CeRhSnH_x exempts de H dans la théorie de Stoner montre que l'expansion de la maille induit une tendance au magnétisme à partir de la composition CeRhSnH . Néanmoins, cette dernière reste faible par rapport aux interactions H-métal, notamment H-Rh2 (où Rh2 appartient au site tétraédrique d'insertion de H ($[\text{Ce}_3\text{Rh}_2]$)). A cet effet l'interaction Ce-Rh dominante dans l'intermétallique pur devient moins forte dans les modèles d'hydrures soulignant la réduction des recouvrements $4f$ - ec et par suite l'apparition de l'aimantation. Un ordre ferromagnétique est alors attribué à ces systèmes à partir du seuil de la trivalence de Ce.

Par ailleurs, loin de l'effet d'insertion des atomes H, l'intermétallique CeRuSn est étudié compte tenu de la présence de deux sous-réseaux Ce1 de valence intermédiaire et Ce2 trivalent dans sa structure monoclinique rare. Les tracés PDOS de CeRuSn montrent des états $4f(\text{Ce1})$ ayant un comportement particulier dans la BC dû à leur caractère de valence intermédiaire. Quant aux pics $4f(\text{Ce2})$, ils montrent des allures similaires au modèle $\text{CeRhSnH}_{1,33}$. Les calculs SP indiquent une configuration fondamentale AF de CeRuSn conformément aux résultats expérimentaux. L'analyse des liaisons chimiques dans les deux sous-structures indique des interaction Ce1-Ru1 plus importante que Ce2-Ru2. Les interactions Ru-Sn sont aussi importantes compte tenu de leur participation à la stabilité des réseaux tridimensionnels $[\text{RuSn}]$ constituant la structure.

Intermétalliques ternaires à base de U et leurs hydrures

Sommaire

7.1	Structure cristalline et propriétés physico-chimiques .	103
7.2	Résultats des calculs tous-électrons	105
7.2.1	Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin . .	105
7.2.2	Calculs tenant compte de la polarisation du spin et ordres magnétiques	110
7.3	Conclusion	116

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité de l'étude débutée au chapitre 6, s'agissant des propriétés des structures électronique et magnétique des intermétalliques ternaires. Il a été démontré au chapitre précédent, l'importance du caractère des états $4f$ de Ce et de leur remplissage électronique sur les propriétés physiques des intermétalliques équiatomiques ternaires. Par ailleurs, l'insertion de l'hydrogène dans ces systèmes induit, dans certains cas, un changement du caractère de valence du Ce (trivalent ou de valence intermédiaire) qui peut être contrôlé par le taux d'insertion des atomes H. Il s'est avéré intéressant de vérifier la validité des notions apprises quand les intermétalliques ternaires en question sont à base d'un élément f énergétiquement plus profond que le cérium ($4f$) : l'uranium montrant un caractère $5f$ en est un exemple. A cette fin, nous nous sommes orientés vers la famille des intermétalliques ternaires 2 : 2 : 1 de composition U_2T_2X . Dans ce cas, T est un métal de transition $3d$ ou $4d$ et X est un élément p comme Sn ou In. Ces intermétalliques présentent des propriétés physiques relatives à l'ordre magnétique du sous-réseau U variant entre le para-, ferro-, antiferromagnétisme et la fluctuation du spin [138, 139, 140]. L'apparition des moments magnétiques sur les sites d'uranium est liée aux recouvrements entre les états électroniques de valence de

ces derniers d'une part et ceux des ligands T et X d'autre part. La réduction de ces recouvrements, du type $5f(U)$ et $d(T)$ essentiellement, est responsable de l'apparition des moments finis sur l'uranium et par suite de la possibilité d'un ordre magnétique. Nous citons, à titre d'exemple remarquable, les mesures magnétiques effectuées par De Boer *et al.* sur une série d'intermétalliques $U_2T_2X_2$ ($T = Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt$; $X = In, Sn$) [144]. Ces mesures montrent d'une part un comportement paramagnétique dans les intermétalliques U_2Co_2In , U_2Rh_2In , U_2Ir_2In , U_2Pt_2In , U_2Co_2Sn et U_2Ir_2Sn et d'autre part un ordre antiferromagnétique (AF) pour U_2Ni_2In , U_2Pd_2In , U_2Ni_2Sn , U_2Rh_2Sn , U_2Pd_2Sn et U_2Pt_2Sn .

Une approche phénoménologique montre que les moments magnétiques dans ces systèmes ternaires à base d'uranium s'alignent, d'une manière systématique, orthogonalement aux directions des paires U-U ayant la plus courte séparation. Ceci indique un recouvrement fort entre les états $5f$ suivant la même direction des moments. Par suite les recouvrements $f-f$ suivant la direction des paires U-U les plus proches sont réduits. Dans les intermétalliques à base d'uranium, le mécanisme de polarisation intra-bande du spin des états $5f$ dépend de la distance de Hill séparant deux atomes U prenant une valeur de 3,5 Å [145]. En deçà de cette distance critique, un recouvrement direct entre les fonctions d'onde $5f$ prend place induisant une disparition de la polarisation intra-bande du spin. Plusieurs intermétalliques ayant une structure quadratique de composition U_2T_2X montrent une séparation U-U plus courte suivant l'axe c [138, 139, 140, 141]. En se basant sur l'approche phénoménologique présentée ci-dessus, les directions des moments magnétiques portés par les atomes d'uranium appartiendront au plan ab . Cette prédiction est expérimentalement vérifiée par l'analyse des intensités des spectres de diffraction neutronique [138, 142].

Les intermétalliques $U_2T_2X_2$ sont capables d'absorber l'hydrogène atomique avec des taux variant en fonction de la nature chimique de l'élément T [142, 143]. L'expérience enregistre que la composition la plus élevée en hydrogène correspond à l'intermétallique U_2Ni_2Sn agencant deux atomes H par unité formulaire. Dans ce cas, la capacité massique de stockage de l'hydrogène est de 0,3 %. Cette dernière est faible devant la valeur de 7,6 % de l'hydrure MgH_2 suggérant l'utilisation de ces hydrures dans les applications stationnaires. Néanmoins, un intérêt fondamental réside dans leur étude.

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'étudier *inter alia* l'intermétallique U_2Ni_2Sn dû à sa particularité d'avoir les plus proches U-U voisins dans le plan ab . Par ailleurs, les mesures de diffraction neutronique [142] attribuent à ce système un ordre AF avec des moments magnétiques appartenant au plan ab . De par son absorption de H la plus élevée dans la série U_2T_2X , *i.e.* deux atomes H par u.f., l'intermétallique pur montre une expansion de la maille de 7 % due à l'hydruration. Cette expansion est de 2,5 % suivant les axes a et b d'une part et de 1,8 % suivant l'axe c . A cet effet, les distances U-U les plus proches dans le dihydrure sont suivant l'axe c comme dans l'intermétallique pur. D'ailleurs, les spectres de dif-

fraction neutronique et les mesures magnétothermiques indiquent que $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ montre un ordre AF avec des moments magnétiques appartenant au plan ab [142]. De plus, l'expansion de la maille peut conduire à une séparation plus grande entre les états $5f(\text{U})$ due à la réduction des recouvrements $5f$ - $5f$. Par exemple, le système $\text{U}_2\text{Co}_2\text{Sn}$ connu pour son comportement de fluctuation du spin montre un ordre magnétique à longue distance après son hydruration [143]. De par l'importance des effets magnétovolumiques, il est aussi important d'étudier l'apport des interactions entre les atomes H et les différentes espèces constitutives de la matrice hôte. Il est possible que ces interactions chimiques induisent un changement du magnétisme. La complémentarité ou compétitivité de ces deux effets magnétovolumique et de liaison chimique est prise en compte dans ce chapitre dans un cadre calculatoire au sein de la théorie quantique de la fonctionnelle densité où le dihydrure $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ est mis en relief.

U ₂ Ni ₂ Sn (GS <i>P4/mbm</i> N° 127)				U ₂ Ni ₂ SnH ₂ (GS <i>P4/mbm</i> N° 127)			
Paramètres de maille							
Quadratique (Z = 2)				Quadratique (Z = 2)			
<i>a</i> = <i>b</i> = 7,263 Å				<i>a</i> = <i>b</i> = 7,445 Å			
<i>c</i> = 3,695 Å				<i>c</i> = 3,764 Å			
V = 194,92 Å ³				V = 208,63 Å ³			
Positions atomiques en notation de Wyckoff							
x		y	z	x		y	z
U (4h)	<i>x</i> _U ^{<i>a</i>}	<i>x</i> _U + 1/2	1/2	U (4h)	<i>x</i> _U ^{<i>b</i>}	<i>x</i> _U + 1/2	1/2
Ni (4g)	<i>x</i> _{Ni} ^{<i>c</i>}	<i>x</i> _{Ni} +1/2	0	Ni (4g)	<i>x</i> _{Ni} ^{<i>d</i>}	<i>x</i> _{Ni} + 1/2	0
Sn (2a)	0	0	0	Sn (2a)	0	0	0
		0		H (8k)	<i>x</i> _H ^{<i>e</i>}	<i>x</i> _H + 1/2	<i>z</i> _H ^{<i>e</i>}

Table 7.1: Paramètres structuraux de $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$: $^a(x_U = 0,1739)$; $^b(x_U = 0,1788)$; $^c(x_{Ni} = 0,3750)$; $^d(x_{Ni} = 0,3747)$; $^e(x_H = 0,3859$ et $z_H = 0,5338)$.

7.1 Structure cristalline et propriétés physico-chimiques

L'intermétallique $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et son dihydrure $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ adoptent une structure quadratique cristallisant dans le groupe d'espace $P4/mbm$ (N° 127). Cette structure contient deux u.f. par maille primitive ou conventionnelle parce qu'elle sous-tend le mode P ($Z = 2$), c'est-à-dire 10 atomes par maille pour l'intermétallique pur. Dans ce dernier, les atomes occupent les positions suivantes, données selon la notation de Wyckoff : U en 4h, Ni en 4g et Sn en 2a. Les paramètres de maille, volumes

et valeurs particulières des paramètres internes des positions des atomes U, Ni, Sn et H sont fournis dans le tableau 7.1. Les atomes H se trouvent dans les sites tétraédriques 8k où l'environnement atomique prend la composition $[U_3Ni]$. Ces tétraèdres forment des chaînes parallèles à l'axe c , reliées entre elles par les atomes U au niveau du plan ab (voir la figure 7.1(a) du dihydrure). Ces derniers forment des carrés dans les plans parallèles à $(0\ 0\ 2)$ (voir la figure 7.1(b)). Dans une même chaîne, les tétraèdres $[U_3Ni]$ partagent alternativement une face $3U$ (située dans le plan ab) et un sommet Ni. Ainsi ces tétraèdres forment suivant l'axe c des chaînes parallèles constituées de pyramides trigonales (voir la figure 7.1(a)). Dans ce contexte, l'occupation en H de deux sites $[U_3Ni]$ partageant une face $3U$ sera discuté en considérant les atomes d'hydrogène marqués par les chiffres 1 et 2 (voir la figure 7.1(a)). Ces derniers, séparés par le plan $(0\ 0\ 2)$ parallèle à ab , sont situés dans les positions $(x_H, x_H + 1/2, z_H)$ et $(x_H, x_H + 1/2, 1-z_H)$ pour 1 et 2 respectivement. Leur séparation interatomique est de 0,254 Å. Cette dernière est trop courte par rapport à la séparation minimale entre deux atomes H de 2,1 Å calculée empiriquement par le critère de Switendick [146]. En outre, la distance de 2,1 Å est définie comme la séparation minimale observée entre deux atomes H dans un hydrure. Ceci explique le remplissage à moitié des sites 8k par les atomes d'hydrogène résultant en une composition $U_2Ni_2SnH_2$. En effet, l'un des deux sites 1 et 2 est occupé par un atome H tandis que l'autre reste vide. Ce principe de remplissage est suivi pour tous les sites 8k partageant une face $3U$ dans les systèmes U_2T_2X .

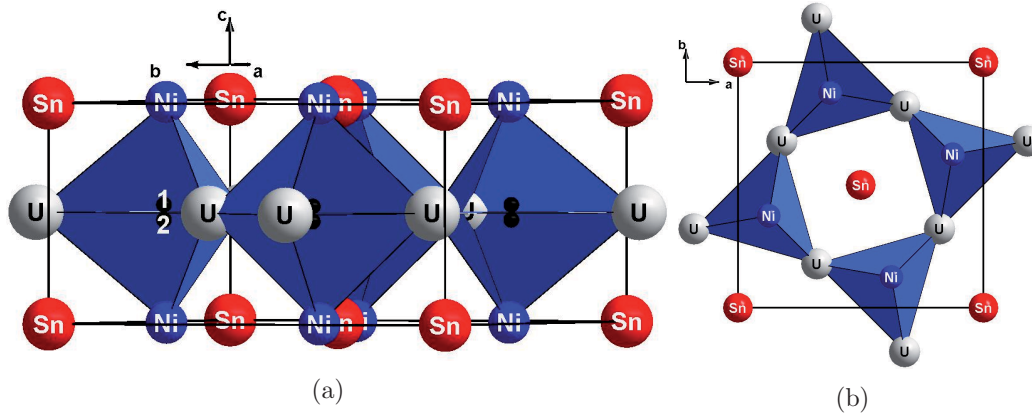


Figure 7.1: Structure cristallographique de $U_2Ni_2SnH_2$: (a) la projection met en relief les chaînes formées de pyramides trigonales suivant l'axe c ainsi que les sites 8k d'insertion de l'hydrogène numérotés par les chiffres 1 et 2; (b) montre une projection du dihydrure suivant le plan ab où les atomes U porteurs de moments magnétiques sont arrangés sous forme d'un carré.

7.2 Résultats des calculs tous-électrons

Dans la mesure où l'intermétallique pur et son dihydrure sont expérimentalement caractérisés par différentes méthodes de diffraction neutronique et de rayon X, il n'y avait pas besoin d'effectuer une optimisation géométrique dans le schéma PP de VASP. Les paramètres structuraux fournis par l'expérience (cf. la section 7.1) sont utilisés directement dans les calculs tous-électrons ASW pour l'intermétallique pur et son dihydrure. Après de l'optimisation géométrique, les calculs à base de PP ont été utilisés dans cette thèse pour la recherche des quantités à l'équilibre comme l'énergie, le volume, le module de compressibilité. En effet, la stabilisation apportée par H à l'intermétallique peut être évaluée par une combinaison linéaire des énergies totales de l'intermétallique pur, de l'hydrure et d'une molécule H_2 (cf. les équations 4.1 et 5.1 des chapitres 4 et 5). Il est possible d'évaluer cette stabilisation en utilisant les énergies totales fournies par les calculs tous-électrons. Par ailleurs, l'étude des quantités mécaniques comme le module de compressibilité est moins prioritaire dans ces systèmes où l'intérêt se focalise sur la compréhension de l'ordre magnétique des sous-réseaux U et *ipso facto* le caractère des états $5f$ de l'uranium. Ces calculs ASW sont effectués suivant le même protocole appliqué dans les chapitres précédents. Une configuration non-magnétique NSP est d'abord considérée pour U_2Ni_2Sn et son dihydrure. Cette configuration ne doit pas être confondue avec un ordre paramagnétique. A partir des calculs NSP convergés, il devient possible d'analyser les PDOS au niveau de Fermi dans une théorie du champ moyen dite de Stoner afin d'évaluer la stabilité du système dans une configuration NM. Après de ce dernier aspect, réside l'étude des liaisons chimiques entre les différentes espèces atomiques. Celle-ci fournit une image qualitative des recouvrements orbitaux entre les différentes bandes. Les calculs NSP seront suivis de simulations SP tenant compte de la polarisation du spin. Une configuration SP est implicitement synonyme d'un ordre ferromagnétique. Néanmoins U_2Ni_2Sn et son dihydrure sont retrouvés par l'expérience dans un ordre AF. Profitant de la symétrie des mailles de l'intermétallique pur et son dihydrure, *i.e.* $Z = 2$ (cf. la section 7.1), la configuration AF est modélisée en différenciant dans la maille les spins- $\uparrow$ considérés pour la moitié des atomes des spins- $\downarrow$ considérés pour l'autre moitié. Un modèle supplémentaire $U_2Ni_2SnH_2$ exempt de H est pris en compte par les calculs ASW. Ce modèle représente une simulation de l'effet magnétovolumique sur le système et en particulier sur le magnétisme du sous-réseau U.

7.2.1 Calculs non-magnétiques en dégénérescence du spin

Après la convergence auto-cohérente des énergies et des charges dans la configuration NM, un transfert faible de charges est observé entre les espèces atomiques. Par exemple, dans le dihydrure $U_2Ni_2SnH_2$ un départ de 0,2 electron est observé à

partir des atomes U. Ce transfert faible n'est pas synonyme d'un caractère ionique dans le dihydrure. D'ailleurs il indique une redistribution des deux électrons s de l'uranium sur ses trois bases de valence résultant en des caractères p et d . Cette supposition sera vérifiée dans le cadre de l'étude des PDOS et des COOP. Par ailleurs, un comportement similaire a été rapporté pour l'intermétallique pur dans le cadre d'un travail théorique de Matar et Mavromaras sur les systèmes 2 : 2 : 1 à base d'uranium et de cerium [137]. L'insertion de l'hydrogène dans la matrice hôte de l'intermétallique pur apportera une amélioration à cette redistribution avec un caractère s plus large dans la BV. A cet effet, il devient possible de prédire que les interactions entre les espèces atomiques constitutives, dans l'intermétallique pur et son dihydrure, sont essentiellement dues aux recouvrements orbitaux entre les différents états de ces espèces dans la BV.

7.2.1.1 Discussion des densités d'états

Les tracés PDOS obtenus des calculs NM pour l'intermétallique pur et son dihydrure sont montrés dans les figures 7.2(a) et 7.2(b). En abscisses, le niveau de Fermi E_F est pris comme référence des énergies des bandes. Dans le cas de l'intermétallique pur (voir la figure 7.2(a)), un pic intense dû aux états $5f$ de l'uranium est observé à E_F . Néanmoins, la partie majeure de ces états est retrouvée dans la BC compte tenu du faible remplissage, *i.e.* $5f^{2,65}$. La contribution des états $6d$ itinérants de l'uranium est visible dans la fenêtre énergétique $[-0,5; -6]$ eV. Dans cette même région, les bandes $3d$ du nickel dominent en montrant des pics intenses centrés à -3 eV. Cette dernière valeur est synonyme de pics $3d(\text{Ni})$ proches du niveau de Fermi dans la BV compte tenu de sa largeur de 10 eV. Ceci indique un mélange quantique entre les états $3d(\text{Ni})$ d'une part et les états $5f(\text{U})$ d'autre part. D'ailleurs, cet aspect est observé dans les allures similaires des courbes U et Ni aux alentours de -2 eV. Par ailleurs, les états $5p$ de l'étain occupent la fenêtre énergétique $[-6; 2]$ eV. Les états $5s(\text{Sn})$ sont centrés dans le bas de BV montrant un pic à -8 eV.

Dans le cas du dihydrure, les tracés PDOS montrent des tendances générales similaires à celles de l'intermétallique pur (voir la figure 7.2(b)). Les allures plus étroites et intenses des pics $3d(\text{Ni})$ et $5f(\text{U})$ par rapport à $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ indiquent une localisation plus importante dans le dihydrure. Le recouvrement entre les bandes des différentes espèces atomiques est observé dans la partie itinérante de BV située entre -4 eV et E_F . Les tracés PDOS de l'uranium montrent un pic intense aux alentours de E_F , *i.e.* dans la fenêtre énergétique $[-0,3; 1,5]$ eV, due aux états $5f$. Le niveau de Fermi traverse la partie basse de cette dernière fenêtre énergétique. Le remplissage des états $5f(\text{U})$ est de 2,73 électrons. Celui-ci est proche de l'intermétallique pur ($5f^{2,65}$). Dans le dihydrure l'occupation des bandes $5f$ s'approche de 3 indiquant un caractère atomique de ces états en présence de l'hydrogène. Cet aspect se traduit par un pic PDOS plus intense à E_F pour le dihydrure de celui de $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$. Par ailleurs, les états $3d(\text{Ni})$ exhibent des pics d'intensités dominantes

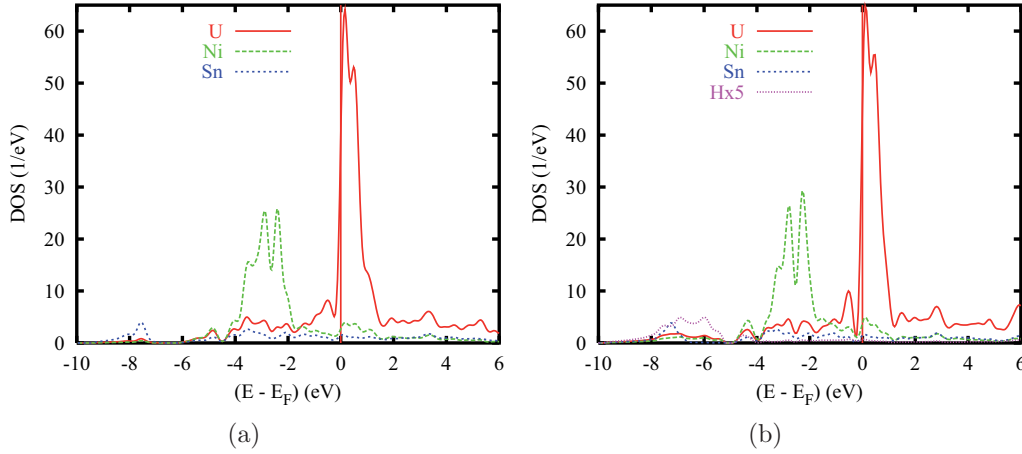


Figure 7.2: Calculs non-magnétiques : tracés PDOS pour U_2Ni_2Sn (a) et $U_2Ni_2SnH_2$ (b).

dans la région énergétique $[-4; -2]$ eV de la partie itinérante de la BV. Ces pics sont un peu plus proches du niveau de Fermi que ceux de l'intermétallique pur. Cet aspect et celui des états $5f(U)$ sont dûs à l'hydrogène apportant des électrons supplémentaires au système. D'ailleurs, le changement est particulièrement observé pour les états $5f(U)$ et $3d(Ni)$ dû à la participation des atomes U et Ni dans la composition de l'environnement atomique $[U_3Ni_2]$ de l'hydrogène (cf. la section 7.1). Les tracés PDOS de l'hydrogène sont artificiellement multipliés par un facteur de 5 afin d'améliorer la visualisation des courbes. En effet, les pics H sont retrouvés dans la fenêtre énergétique $[-5; -9]$ eV. Dans cette région, un mélange quantique est observé entre H, U et Ni dû aux allures similaires de leurs pics. Les tracés PDOS de Sn dans la BV montrent d'une part le caractère $5p$ dans l'intervalle $[-5 \text{ eV}; E_F]$ et d'autre part les bandes $5s$ sous forme d'un pic centré à $-7,5$ eV.

7.2.1.2 Analyse de $n(\mathbf{E}_F)$ dans une théorie du champ moyen de Stoner

Dans la mesure où les états $5f$ de l'uranium ont été considérés comme des états de valence dans les calculs, la polarisation du spin peut être analysée dans le cadre d'une théorie du champ moyen dite de Stoner (cf. la section 4.6.1.2 du chapitre 4). Nous rappelons ici qu'une valeur supérieure à 1 du produit de Stoner $In(E_F)$ indique une instabilité du système étudié dans une configuration NM. Ici I et $n(E_F)$ sont respectivement l'intégrale d'échange et la densité d'états au niveau de Fermi d'un constituant. Dans ce cas, le système tend à se stabiliser dans un ordre magné-

tique. Nous retrouvons dans la littérature la valeur de 0,4488 eV pour l'intégrale d'échange I [147]. Dans le cas du dihydrure, la valeur calculée du terme $n(E_F)$ est de 10,81 eV⁻¹. Le produit de Stoner résultant prend une valeur de 4,85. Cette dernière quantité est plus grande que la valeur du produit pour les états $5f$ de l'intermétallique pur de 3,43. Ceci est attendu compte tenu de l'allure des PDOS à E_F (voir les figures 7.2(a) et 7.2(b)). D'ailleurs U_2Ni_2Sn et son dihydrure sont définis par l'expérience dans un ordre antiferromagnétique. Ce point est en accord avec la prédiction faite dans cette section par le critère de Stoner et sera vérifié dans des calculs SP rendant compte des configurations FM et AF. Par ailleurs, l'effet magnétovolumique est simulé en considérant un modèle $U_2Ni_2SnH_2$ exempt de H. Dans ce cas, la valeur calculée du terme $n(E_F)$ est de 9,49 eV⁻¹ pour les états $5f(U)$. Le produit de Stoner correspondant à cette dernière quantité est de 4,3. Ce résultat montre que l'expansion de la maille joue un rôle dans l'apparition d'un ordre magnétique. Néanmoins, le produit $In(E_F)$ pour le modèle exempt de H possède une valeur inférieure à celle du dihydrure. A cette effet, l'apport de l'interaction de l'hydrogène dans la matrice hôte au magnétisme devient plus important que l'effet magnétovolumique.

7.2.1.3 Analyse de la liaison chimique au moyen de l'intégrale de recouvrement (COOP)

Auprès de l'analyse des PDOS, la compréhension de la structure électronique de ces systèmes requiert une étude des propriétés de liaison chimique. A cette fin, nous avons choisi les fonctions COOP (cf. la section C.1 de l'annexe C). Ces fonctions permettent d'évaluer la nature des interactions qui seront liantes, antiliantes ou nonliantes pour des valeurs COOP en ordonnées positives, négatives ou nulles respectivement. Cette analyse est faite dans le cadre des calculs NSP. En effet, il n'y a pas besoin de l'effectuer dans un schéma SP dans la mesure où les bandes électroniques de cette dernière configuration résultent en grande partie des bandes NSP avec un déplacement rigide de leurs spins. Les tracés COOP des interactions métal-métal dans U_2Ni_2Sn et son dihydrure sont montrés dans les figures 7.3(a) et 7.3(b) respectivement. A partir des allures des pics observés pour les deux systèmes, il apparaît nettement que leurs caractères de liaisons sont similaires pour les différents couples métal-métal dans la BV. A ce titre, l'analyse suivante décrira simultanément le caractère des liaisons métal-métal dans U_2Ni_2Sn et son dihydrure. L'interaction U-Ni au caractère liant est dominante dans la BV due à l'intensité plus forte des ces pics par rapport à U-Sn et Ni-Sn. U-Ni est suivie par U-Sn puis par Ni-Sn. Cette dernière montre un caractère liant dans la région énergétique basse de la BV, *i.e.* entre -6 et -2 eV. Ce caractère liant est compensé par des pics antiliants observés dans la fenêtre énergétique $[-2 \text{ eV}; E_F]$. Ainsi le caractère liant prévaut la BV, devant sa dominance aux interactions impliquant l'uranium avec les autres métaux. Comme dans les chapitres précédents, le caractère des in-

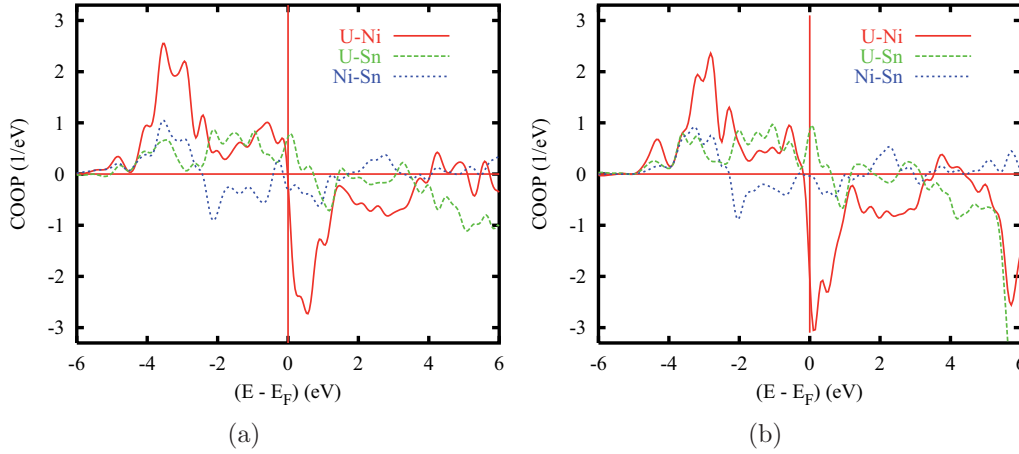


Figure 7.3: Calculs non-magnétiques : tracés COOP des interactions métal-métal dans $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ (a) et $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ (b).

terations peut être commenté en fonction des distances interatomiques. En effet, la force de liaison entre deux atomes croît lorsque leur séparation décroît. Dans l'intermétallique pur, la distance interatomique calculée entre U et Ni varie entre 2,72 et 2,90 Å. Quant aux couples U-Sn et Ni-Sn, les distances ont des valeurs de 3,25 et 2,87 Å respectivement. A partir de ces valeurs, il apparaît conformément avec l'allure des COOP que l'interaction liante U-Ni est la plus forte. En outre, les valeurs calculées des distances interatomiques montrent l'ordre décroissant suivant s'agissant du caractère liant des liaisons : U-Ni suivie par Ni-Sn puis par U-Sn. Cet ordre est en désaccord partiel avec celui des COOP montrant Ni-Sn comme la plus faible des liaisons métal-métal dans la BV. En effet, les états $3d$ du nickel sont presque saturés, *i.e.* $3d^{8,57}$ dans l'intermétallique pur. Ce remplissage, excédant la configuration de départ $3d^8$ du nickel, favorise des états antiliants dûs aux électrons supplémentaires. Quant au dihydruure, la séparation entre U et Ni possède une valeur variant entre 2,79 et 2,97 Å. Les distances interatomiques calculées pour les couples U-Sn et Ni-Sn sont de 3,32 et 2,94 Å respectivement. A partir de ces valeurs, il devient évident que les interactions métal-métal au sein du dihydruure peuvent être commentées de la même manière que dans l'intermétallique pur.

Par ailleurs, il est important d'étudier l'interaction métal-H dans le dihydruure dans la mesure où cette dernière est prédite de jouer un rôle plus important dans le magnétisme que l'effet magnétovolumique (cf. les prédictions du critère de Stoner dans la section 7.2.1.2). A cet effet, les tracés COOP des liaisons métal-H sont montrés dans la figure 7.4(a). Les différentes liaisons métal-H révèlent un caractère

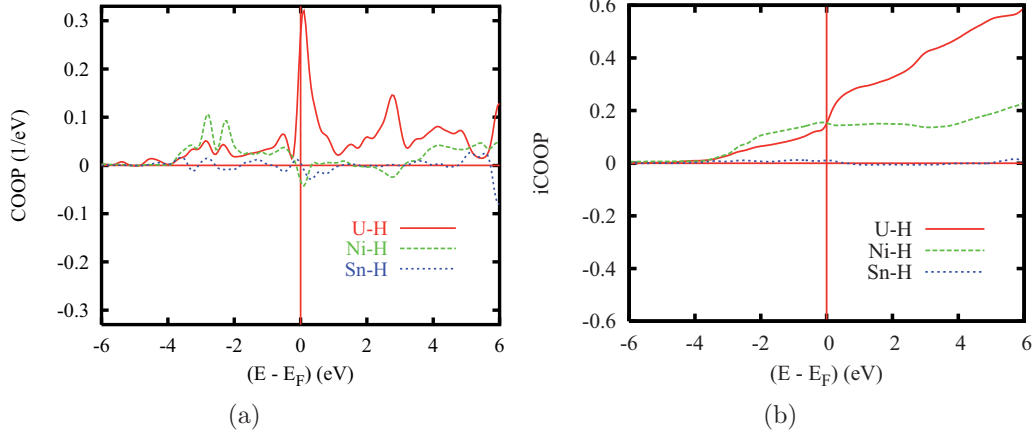


Figure 7.4: Calculs non-magnétiques pour $U_2Ni_2SnH_2$: tracés COOP des interactions métal-H (a) et iCOOP mettant en relief les surfaces intégrées des COOP pour les interactions U-H et Ni-H (b).

liant dans la BV où Ni-H est la plus liante, suivie par U-H puis par Sn-H. Cette dernière est la plus faible des interactions métal-H. D'ailleurs, la figure 7.4(b) montrant les tracés iCOOP des interactions Ni-H et U-H exhibe une surface délimitée par les pics Ni-H 1,4 fois plus large que celle délimitée par U-H. Ce point confirme la dominance des liaisons Ni-H. Les distances interatomiques calculées sont de 1,76 Å pour Ni-H et de 2,18 et 2,24 Å pour U-H. Ces valeurs montrent que la liaison Ni-H est plus liante que U-H conformément aux tracés COOP. Il est important de signaler que les interactions métal-H montrant un caractère liant dans la BV sont responsables de la stabilisation de l'hydrure bien que leurs pics sont 10 fois moins intenses que ceux des interactions métal-métal.

7.2.2 Calculs tenant compte de la polarisation du spin et ordres magnétiques

Dans la section 7.2.1.2, l'intermétallique pur et son dihydrure sont prédits instables dans une configuration NSP. Par conséquent, des calculs tenant compte de la polarisation du spin sont effectués en considérant deux configurations : une ferromagnétique (FM) et une autre antiferromagnétique (AF). Après la convergence auto-cohérente des charges et des énergies, nous nous attendons à l'apparition de moments magnétiques finis dans ces deux configurations. Ces moments seront por-

tés par les atomes U, notamment leurs états $5f$ compte tenu de leur remplissage électronique. D'après les mesures expérimentales, $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et son dihydrure exhibent un ordre AF. Néanmoins, la ou les configurations correspondantes à leurs états fondamentaux seront vérifiées dans nos calculs en comparant les énergies totales obtenues pour les configurations FM et AF. Par ailleurs, des calculs FM et AF sont aussi effectués pour un modèle $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ exempt de H afin de simuler l'apport de l'effet magnétovolumique sur l'ordre magnétique. Les quantités calculées comme les énergies totales (NSP, SP et AF) et moments magnétiques (SP et AF) des différents modèles sont montrés dans le tableau 7.2. Ces résultats seront commentées et discutés dans les prochaines sections.

	$\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$	$\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$	$\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ exempt de H
ΔE_{NSP} (eV)	0	0	0
ΔE_{SP} ($13,6 \times 10^{-4}$ eV)	-221	-259	-300
ΔE_{AF} ($13,6 \times 10^{-4}$ eV)	-254	-281	-346
ϵ_{xs} (eV)	0,7113	0,6664	0,8465
m_{SP}^{U} (μ_B)	1,497	1,405	1,784
$m_{\text{LS}}^{\text{SP}}(\text{U})$ (μ_B)	-1,203	-1,295	-0,916
m_{U}^{AF} (μ_B)	$\pm 1,670$	$\pm 1,678$	$\pm 1,831$
$m_{\text{LS}}^{\text{AF}}(\text{U})$ (μ_B)	$\pm 1,030$	$\pm 1,022$	$\pm 0,869$
$m_{\text{SP}}^{\text{Ni}}$ (μ_B)	-0,055	-0,072	-0,081
$m_{\text{AF}}^{\text{Ni}}$ (μ_B)	0	$\pm 0,019$	0
$m_{\text{SP}}^{\text{Sn}}$ (μ_B)	-0,010	-0,015	0,006
$m_{\text{AF}}^{\text{Sn}}$ (μ_B)	0	$\pm 0,001$	0
M_{SP} (μ_B)	5,786	5,287	6,862
$M_{\text{AF}}^{\uparrow}$ (μ_B)	6,681	6,784	7,354
$M_{\text{AF}}^{\downarrow}$ (μ_B)	-6,681	-6,784	-7,354

Table 7.2: Résultats des calculs pour les modèles $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$, $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ et $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ exempt de H : la quantité ΔE représente la différence entre l'énergie totale d'une configuration SP ou AF et l'énergie totale NSP pour un modèle. L'éclatement dû aux interactions d'échanges magnétiques ϵ_{xs} est donné pour la configuration SP des différents modèles. Les moments magnétiques totaux M et partiels m sont aussi rapportés pour les configurations SP et AF. Dans le cas AF, les moments totaux sont différenciés entre les spins- $\uparrow$ et les spins- $\downarrow$. Le terme m_{LS} correspond au moment magnétique dû au couplage spin-orbite.

7.2.2.1 Configuration ferromagnétique

Dans un premier temps, nous avons implicitement simulé un ordre FM pour $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et son dihydrure en considérant deux populations différentes du spin, *i.e.*

majoritaires spin- $\uparrow$ et minoritaires spin- $\downarrow$. Il est important de signaler que cette configuration est du type SP, adoptée dans les chapitres précédents pour modéliser l'ordre FM. La différence ΔE_{SP} entre les énergies totales NSP et SP est décrite par l'expression suivante : $\Delta E_{\text{SP}} = E_{\text{SP}} - E_{\text{NSP}}$. Les valeurs calculées de cette quantité (cf. le tableau 7.2) pour les différents modèles indiquent que la configuration SP synonyme implicitement d'un ordre FM est plus stable que NSP. Les moments magnétiques finis convergés sont principalement portés par les états $5f$ de l'uranium. Les valeurs de ces derniers, montrées dans le tableau 7.2, donnent la tendance suivante : l'intermétallique pur possède un moment magnétique de $1,497 \mu_B$ qui est plus grand que celui du dihydrure de valeur $1,405 \mu_B$. Quant au modèle $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ exempt de H, il montre un moment magnétique plus prononcé que l'intermétallique pur et le dihydrure ayant la valeur de $1,784 \mu_B$. En effet, la présence de l'hydrogène dans le dihydrure conduit à un recouvrement entre les états $6d(\text{U})$ et $sp(\text{H})$. Ce comportement est illustré par les tracés PDOS de la figure 7.5(a) où les états $6d(\text{U})$ et $s(\text{H})$ montrent un mélange quantique, dans la fenêtre énergétique $[-8; -6]$ eV, dû aux allures similaires de leurs pics. A cet effet, le moment porté par les états $6d(\text{U})$ diminue de $0,016 \mu_B$ en passant de l'intermétallique pur ($0,077 \mu_B$) au dihydrure ($0,061 \mu_B$). Néanmoins, cette diminution de $0,016 \mu_B$ vaut 17 % de la différence entre les moments magnétiques de l'intermétallique pur et son dihydrure. La contribution majeure au moment magnétique provient des états $5f(\text{U})$. A ce titre, les moments magnétiques portés par ces derniers sont de $1,400$ et $1,335 \mu_B$ pour l'intermétallique pur et son dihydrure respectivement. En effet, la population spin- $\uparrow$ est presque identique entre l'intermétallique pur ($5f_{\uparrow}^{2,041}$) et le dihydrure ($5f_{\uparrow}^{2,040}$). Ce comportement n'est pas retrouvé pour la population spin- $\downarrow$ de ces états où une augmentation des charges est observée dans le dihydrure ($5f_{\downarrow}^{0,705}$) vis à vis de $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($5f_{\downarrow}^{0,640}$). Cette observation peut expliquer la diminution du moment magnétique porté par U compte tenu que ce dernier résulte de la différence entre les populations $\uparrow$ et $\downarrow$ du spin. Dans le cas du modèle $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ exempt de H, la valeur calculée du moment porté par les états $5f(\text{U})$ de $1,672 \mu_B$ indique une augmentation de ce moment par rapport à l'intermétallique pur. Ceci est en opposition avec le dihydrure, montrant par suite la compétitivité entre les effets de la liaison chimique U-H et magnétovolumique au niveau du magnétisme. Par ailleurs, l'éclatement dû aux interactions d'échanges magnétiques ϵ_{xs} est de $0,6664$ eV. Cette quantité énergétique est la valeur absolue de la différence des énergies des centres des bandes $5f$ des deux populations du spin représentées dans la méthode ASW par les fonctions sphériques de Hankel (cf. la section 6.8.2 du chapitre 6). Les valeurs ϵ_{xs} dans l'intermétallique pur et le modèle $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ exempt de H sont respectivement $0,7113$ et $0,8465$ eV. Ces quantités retracent la même tendance observée pour les moments magnétiques portés par U : ϵ_{xs} est plus grande pour le modèle $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ exempt de H, suivie par l'intermétallique pur puis par le dihydrure. Il est important de signaler que cet ordre décroissant est aussi respecté

pour les valeurs calculées des moments magnétiques totaux (cf. le tableau 7.2).

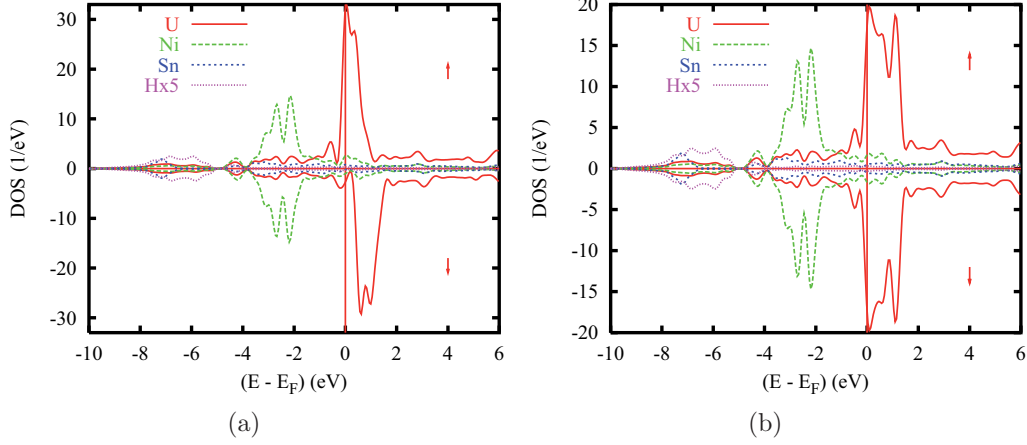


Figure 7.5: Calculs tenant compte de la polarisation du spin dans $U_2Ni_2SnH_2$: tracés PDOS des configurations ferromagnétique (a) et antiferromagnétique (b).

7.2.2.2 Configuration antiferromagnétique

Dans la mesure où l'expérience a indiqué un ordre AF pour l'intermétallique pur et son dihydrure, des calculs simulant une configuration AF sont effectués. Du point de vu du formalisme des groupes d'espaces magnétiques, il existe six sous-groupes, dits de Shubnikov, du SG $P4/mbm$ (cf. le chapitre 4 de la référence [148]). Parmi ces derniers, deux décrivent un arrangement colinéaire des moments magnétiques sur les sites 4h et les quatres autres définissent un arrangement non-colinéaire sur les mêmes sites. La figure 7.6 illustre les six sous-groupes de Shubnikov pour l'intermétallique pur. Les mêmes sous-groupes sont retrouvés pour le dihydrure. Nous rappelons que les moments magnétiques dans l'intermétallique pur et son dihydrure, portés par les atomes U, appartiennent au plan ab dû à la séparation U-U plus courte suivant l'axe c . Les figures 7.6(a) et 7.6(b) montrent deux modèles colinéaires FM et AF respectivement où les moments sont orientés suivant l'axe c . Il devient évident d'écarter la configuration FM de la figure 7.6(a) comme cette section est dédiée à la discussion de l'ordre AF. Expérimentalement, le choix du sous-groupe décrivant l'arrangement des moments portés par les atomes U revient à l'étude des spectres de diffraction neutronique. Dans ce cadre, le choix du sous-groupe de Shubnikov est fait par rapport aux intensités des réflexions $(h\ k\ l)$ [149]. Ici h , k et l sont les indices de Miller du réseau réciproque. Les mesures de

diffraction neutronique effectuées par Miliyanchuk *et al.* à des température de 1,8 et 120 K pour l'intermétallique pur deutéré de composition $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnD}_{1,8}$ montrent des intensités non nulles pour toutes les réflexions $(1\ 0\ l)$ à l'exception de $(1\ 0\ 0)$ [142]. Néanmoins, les auteurs de ce dernier travail n'ont pas attribué un sous-groupe de Shubnikov particulier au système mesuré. Par ailleurs, Purwanto *et al.* ont attribué le sous-groupe de la figure 7.6(c) à l'intermétallique $\text{U}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$ [138]. Ce dernier, montrant des séparations U-U plus proches suivant l'axe c , peut être considéré similaire à $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$. Par suite, il est possible de supposer que l'arrangement des moments magnétiques dans le plan ab pour $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et son dihydrure suit le schéma non-colinéaire du sous-groupe de Shubnikov présenté dans la figure 7.6(c). Pour des raisons de simplicité, les calculs AF effectués dans ce chapitre ne suivent pas un schéma non-colinéaire. Après la convergence auto-cohérente des charges et des énergies, les valeurs de la différence entre les énergies totales des configurations FM et AF ($\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AF}}$) sont de $4,5 \times 10^{-2}$ et 3×10^{-2} eV pour l'intermétallique pur et son dihydrure respectivement. Ces quantités favorisent, en accord avec les résultats expérimentaux, la configuration AF pour les deux systèmes. Les tracés PDOS de la configuration AF du dihydrure sont montrés dans la figure 7.5(b). Les allures des pics Ni, Sn et H sont similaires à celles de la configuration FM (voir la figure 7.5(a)). Quant aux pics des atomes U, ils sont moins intenses et plus localisés à E_F dans le schéma AF vis à vis FM. En opposition à l'allure générale des PDOS-SP, nous n'observons aucun déplacement rigide des spins $\uparrow$ et $\downarrow$ aux alentours du niveau de Fermi. Ces deux populations du spin se compensent complètement. Les moments magnétiques portés par U (m_U^{AF}) ont des valeurs calculées de $\pm 1,670$ et $\pm 1,678 \mu_B$ pour l'intermétallique pur et son dihydrure respectivement. Les valeurs absolues de ces quantités, plus grandes que celles de la configuration FM, adoptent l'ordre croissant suivant : l'intermétallique pur suivi par le dihydrure puis par $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{SnH}_2$ exempt de H. Néanmoins ces valeurs absolues sont en désaccord avec les valeurs expérimentales de 1,05 et $0,83 \mu_B$ mesurées pour $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et son dihydrure [142]. Nous essayerons de répondre à cette disparité dans la section suivante en tenant compte des effets relativistes du couplage spin-orbite.

7.2.2.3 Effets relativistes du couplage spin-orbite

Les effets relativistes du couplage spin-orbite (LS) sont connus pour contribuer à la formation du moment magnétique dans les systèmes à base d'éléments $5f$ comme l'uranium [137, 150]. D'ailleurs, la décomposition énergétique liée au couplage LS est dans l'ordre de grandeur de la largeur de la bande $5f$. En effet, le moment magnétique dans ses systèmes, porté principalement par l'élément $5f$, est la somme de deux contributions : spinale m_S et orbitale m_L . Dans le cas de nos systèmes, la contribution m_S est celle obtenue par les calculs SP ou AF. Quant à la contribution m_L , elle a été calculée dans un travail théorique (ASW) effectué au sein de notre groupe de recherche en 2000 par Matar et Mavromaras sur les systèmes 2 : 2 : 1

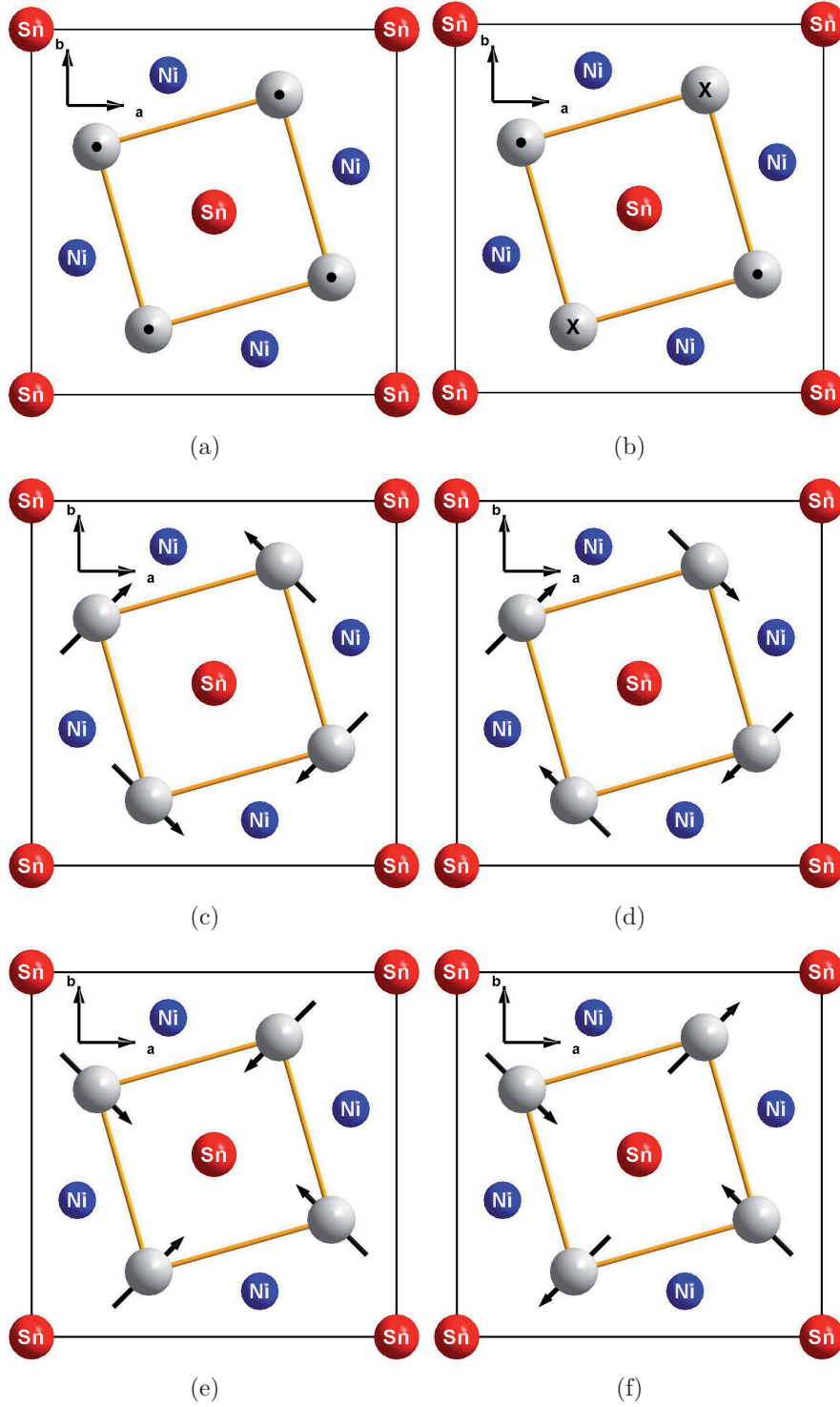


Figure 7.6 : Projections sur le plan ab des six sous-groupes de Shubnikov pour $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$: les figures (a) et (b) illustrent les deux sous-groupes décrivant un arrangement colinéaire des moments magnétiques dans des ordres FM et AF respectivement ; les figures (c), (d), (e) et (f) illustrent les sous-groupes décrivant un arrangement non-colinéaire des moments magnétiques dans un ordre AF. Les moments magnétiques sont représentés par des vecteurs sur les atomes U occupant les sites 4h. Les symboles $\bullet$ et $\times$ indiquent un vecteur normal au plan ab entrant et sortant de ce plan respectivement.

[137]. Pour les systèmes à base de U, cette valeur est de $-2,7 \mu_B$. Dans le cas de la configuration AF du dihydrure par exemple, nous observons après la convergence des charges un remplissage de 2,75 électrons dans les états $5f$. Ce dernier chiffre est proche de la valeur m_L^U de $-2,7 \mu_B$ et justifie par suite son utilisation. De plus, cette valeur de m_L^U s'approche de la valeur $3 \mu_B$ correspondant à une orbitale atomique compte tenu de la seconde règle de Hund. Ce comportement indique un caractère atomique de la bande $5f(U)$ conformément à l'observation de la section 7.2.1.1. En outre, ce remplissage des états $5f(U)$ conduit, d'après la troisième règle de Hund pour une couche moins qu'à demi remplie, à un alignement opposé des moments de spin et orbital dont la somme correspond au moment $m_{LS}(U)$ donné dans le tableau 7.2 pour les différents modèles. Pour les configurations FM, les valeurs obtenues sont de $-1,203$ et $-1,295 \mu_B$ pour l'intermétallique pur et son dihydrure respectivement. Dans le cas AF, les valeurs sont de $\pm 1,030$ et $\pm 1,022 \mu_B$ pour U_2Ni_2Sn et son dihydrure. Ces dernières quantités sont les plus proches des moments expérimentaux de $1,05$ et $0,83 \mu_B$ mesurés pour l'intermétallique pur et son dihydrure [142]. Le moment magnétique de l'intermétallique pur est plus grand que celui du dihydrure dû à sa température de l'ordre AF, dite de Néel, plus basse que celle de $U_2Ni_2SnH_2$, *i.e.* 26 et 87 K pour l'intermétallique pur et son dihydrure respectivement. Dans le cas de la configuration AF, les valeurs absolues des moments $m_{LS}(U)$ des différents modèles adoptent l'ordre croissant suivant : $U_2Ni_2SnH_2$ exempt de H suivi par le dihydrure puis par l'intermétallique pur. Cet ordre montre que l'interaction U-H conduit à un moment plus prononcé. Par suite son apport dans le magnétisme est plus important que celui de l'effet magnétovolumique.

7.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude modélisatrice de l'influence de l'insertion de l'hydrogène sur les propriétés physiques des intermétalliques U_2T_2Sn . Une attention particulière a été donnée au système U_2Ni_2Sn de la famille riche des stannures. La particularité de ce système, AF expérimentalement, est d'avoir les séparations U-U les plus courtes suivant l'axe c . Cet aspect conduit à un arrangement des moments magnétiques portés par les atomes U dans le plan ab . L'expérience montre que l'hydruration n'induit aucun changement à cette règle phénoménologique de l'arrangement des moments portés par l'uranium. Les calculs des structures électronique et magnétique par la méthode « tous-électrons » ASW a montré par l'analyse des densités d'états que le magnétisme est dû principalement à la réduction des recouvrements $5f-5f$. Par ailleurs, une compétitivité a été établie entre les effets magnétovolumique et de liaison chimique. Ce dernier effet est plus important dans la mesure où le moment magnétique porté par U dans l'hydrure est plus prononcé que celui d'un modèle $U_2Ni_2SnH_2$ exempt de H. Ceci est en accord avec les résultats du chapitre précédent couvrant une série d'intermétalliques ternaires

à base de Ce et leurs hydrides. Par suite nous pouvons généraliser nos résultats sur les systèmes ternaires à base d'éléments f où le magnétisme localisé dépend fortement de l'interaction de l'hydrogène avec l'élément f . A partir des énergies totales extraites des calculs ASW convergés, la configuration AF est retrouvée plus stable que FM conformément à l'expérience. Les remplissages observés pour les états $5f$ de l'intermétallique pur et son dihydride respectent la troisième règle de Hund. Par suite, il faut tenir compte de la contribution du moment orbital dans les moments magnétiques portés par U dans les différents modèles. Cet ajustement corrige les valeurs calculées des moments de spin devenant ainsi plus proches des résultats expérimentaux. Il est important de signaler que l'interaction Ni-H liante est la plus dominante des interactions métal-H et par suite responsable de la stabilisation du système. Ceci permet de proposer un mode de contrôle de la cinétique d'absorption et de désorption de H par substitution de l'élément T par un métal de transition $3d$ ou $4d$. Au niveau du formalisme, cette étude peut être améliorée en considérant des schémas non-colinéaires de l'arrangement des moments U. Ce travail calculatoire devient possible par la prise en compte du modèle de Heisenberg dans l'hamiltonien au sien de la méthode ASW. Dans la littérature, rares sont les travaux qui ont abordé ce sujet. Nous citons à titre d'exemples, les travaux de Uhl *et. al* introduisant l'approche des spins non-colinéaires dans ASW afin d'étudier des systèmes binaires ferromagnétiques, dits *INVAR*, comme Fe_3Pt et Mn_4N [151, 152].

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de cette thèse a été de présenter une étude théorique au sein de la DFT de différentes classes d'intermétalliques et leurs hydrures en tenant compte de deux majeurs aspects : (i) l'effet magnétovolumique dû à l'expansion de la maille, et (ii) le caractère de l'interaction métal-H. Dans ce contexte, nous avons examiné les phases binaires de Laves (ex. ScFe_2) et de Haucke (ex. LaNi_5) et les systèmes ternaires à base de cérium (ex. CeRhSn , CeRuSn) et d'uranium (ex. $\text{U}_2\text{T}_2\text{X}$). D'un point de vue électronique, les deux premières phases sont caractérisées par leurs électrons itinérants $3d(\text{Fe, Ni})$ alors que les autres présentent des systèmes à électrons localisés $4f(\text{Ce})$ et $5f(\text{U})$. Ces derniers aspects ajoutent à la fois diversité et originalité à notre étude. Des conclusions sont dégagées à la fin des différents chapitres. Dans un premier temps, nous avons réussi à obtenir des résultats en accord avec l'expérience qui en est le crible. Mais, il est apparu rapidement que les données expérimentales sont parfois insuffisantes pour comprendre le phénomène physique sous-jacent. Par exemple, notre traitement théorique en distinguant les deux sous-réseaux de fer de ScFe_2 (chapitre 4) nous a permis de rendre compte d'une inversion dans les amplitudes des moments magnétiques et H_{FC} en passant de l'intermétallique pur au dihydrure. Cette inversion est principalement due à l'expansion de la maille alors que l'hydrogène vient la renforcer. L'examen de cet aspect, inhérent aux électrons profonds de cœur, est devenu possible grâce à la méthode tous-électrons (ASW). Quant à l'apport des calculs pseudo-potentiels (VASP), il est souligné dans le chapitre 5 où la simulation de modèles d'hydrures intermédiaires a expliqué le changement dugroupe d'espace observé en passant de LaNi_5 à son hydrure saturé $\text{La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$ ($Z = 1$).

En résumé, les résultats obtenus pour les phases binaires, notamment de Laves, montrent que l'effet magnétovolumique joue un rôle plus important que l'interaction H-métal dans le magnétisme itinérant. Ceci est en opposition aux résultats obtenus des systèmes ternaires où la liaison chimique de l'hydrogène au sein de la matrice hôte module les propriétés magnétiques. A ce titre, une absorption discrète en H est proposée dans le chapitre 6 pour chercher le seuil de l'ordre ferromagnétique des modèles CeRhSnH_x . Dans le chapitre 7, la validité de la théorie dans la recherche de l'état fondamental est de nouveau démontrée où le protocole calculatoire utilisé dans cette thèse a permis la prise en compte des effets relativistes de couplage spin

orbite pour traiter le magnétisme des bandes $5f(U)$.

Les résultats obtenus sur les différents systèmes peuvent être généralisés à d'autres composés appartenant à la même famille. La perturbation induite par l'hydrogène sur la structure magnétique des sous-réseaux métalliques peut être contrôlable par le taux d'insertion d'hydrogène dans la maille. Ceci suggère la possibilité d'appliquer ces composés hydrurés de la structure C14 de ScFe_2 dans la fabrication des aimants permanents auprès de leur utilisation potentielle pour le stockage de l'hydrogène. Néanmoins ceci nécessite une maîtrise de leur propriétés d'hystérésis. Il est important de signaler que l'interaction T-H liante est dominante parmi les interactions métal-H des composés ternaires et par suite responsable de la stabilisation du système. Ceci permet de proposer un mode de contrôle de la cinétique d'absorption et de désorption de H par substitution de l'élément T par un métal de transition $3d$ ou $4d$.

Les méthodes de calcul à base de pseudo-potentiels

Sommaire

A.1	Théorème de Bloch et ondes planes	122
A.2	Approximations générales	122
A.3	Les pseudo-potentiels ultra-doux	123
A.4	Pseudo-potentiel et onde augmentée : PAW	125

L'approche par pseudo-potentiels (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de PP au moyen d'une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction aux électrons de cœur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Cette caractéristique est utilisée de manière systématique dans cette thèse pour optimiser la géométrie des structures. Plusieurs méthodes ont été construites dans ce cadre telles que CASTEP [153], SIESTA [154], ABINIT [155], ... et la méthode VASP [156] utilisée dans cette thèse.

La méthode VASP *Vienna Ab initio Simulation Package* est basée sur un code académique construit dans l'équipe de Prof. Jürgen Hafner (Université de Technologie de Vienne en Autriche). Nous l'avons utilisé afin d'optimiser les géométries des différents modèles, de rechercher leurs stabilités relatives et d'établir des équations d'état permettant de calculer des constantes mécaniques comme le module de compressibilité. Les calculs sont basés sur des PP dits *ultra-doux* et PAW construits dans le cadre des deux fonctionnelles principales de la DFT : LDA et GGA. Le formalisme général des méthodes PP est détaillé dans cette annexe.

A.1 Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait et à 0 K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Par conséquent, les potentiels externes engendrés par les électrons sont périodiques de période correspondant à la longueur l de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur $\mathbf{r}$ peut alors être exprimé de la façon suivante :

$$V(\mathbf{r} + l) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch. Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}$ d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bravais :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_L} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

Ici, $\mathbf{k}$ est un vecteur de l'espace réciproque et $\mathbf{R}_L$ le vecteur de maille direct. A droite de l'égalité, le premier terme correspond à la partie périodique de la fonction d'onde. Le deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs de maille réciproques du cristal. Par suite, le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'ondes d'une particule unique formulées dans l'équation suivante :

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} w(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

Ici $\mathbf{G}$ représente les vecteurs du réseau réciproque. Le traitement d'un nombre infini d'électrons revient alors à exprimer la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs réciproques $\mathbf{k}$ dans la première zone de Brillouin. Cette dernière est échantillonnée pour des ensembles spécifiques de points $\mathbf{k}$. Les fonctions d'ondes électroniques de ces points $\mathbf{k}$ s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients $C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ représente une énergie cinétique $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$. Les ondes planes possédant une énergie cinétique faible jouent un rôle plus important que les celles ayant des énergies cinétiques grandes. L'introduction d'un rayon de coupure (*cut-off*) permet alors de réduire la base à une dimension finie. Ce *cut-off* d'énergie cinétique induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Cette dernière peut être réduite en augmentant le rayon de coupure. En pratique, le *cut-off* utilisé est fonction des systèmes étudiés.

A.2 Approximations générales

Dans la plupart des systèmes, les électrons de cœur sont fortement liés au noyau et ne répondent pas au mouvement plus rapide des électrons de valence : nous

pouvons alors les considérer comme inertes. Cette approximation est dite de coeur gelé (*frozen core approximation*). Par ailleurs, la méthode à base de PP respecte les approximations suivantes :

1. le potentiel fort de coeur est remplacé par un PP dont la fonction d'onde de l'état de base ψ^{PS} , reproduit la fonction d'onde tous-électrons en dehors d'un rayon de coeur r_c choisi. Ceci permet d'éliminer les états de coeur et l'orthogonalisation dans les fonctions d'ondes de valence.
2. les pseudo-fonctions d'ondes résultantes ψ^{PS} sont suffisamment lisses pour de nombreux éléments, et peuvent donc être décrites en utilisant des ondes planes à faibles $\mathbf{G}$. Les ondes planes deviennent ainsi une base simple et efficace de ψ^{PS} .
3. les PP nécessitent d'être générés, ce qui est la partie la plus complexe de la méthode.

A.3 Les pseudo-potentiels ultra-doux

En 1990, David Vanderbilt [159] introduit une nouvelle approche dans laquelle les ψ^{PS} sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tous-électrons au-delà de r_c . En outre, elles sont les plus douces possibles en deçà de r_c . A cette fin, de grandes valeurs de r_c sont utilisées. Par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit. Néanmoins, les inconvénients suivants doivent être pris en compte :

1. les ψ^{PS} ne sont pas normalisées puisqu'elles sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électrons dans l'espace interstitiel (donc même norme) mais différentes dans le coeur. Ceci introduit un recouvrement non-diagonal dans l'équation séculaire.
2. la densité de pseudo-charge n'est pas calculée en résolvant $\sum \psi^* \psi$, comme dans la méthode de conservation de la norme. Un terme augmenté doit être ajouté dans la région de coeur.
3. l'abandon de la conservation de la norme entraîne une baisse de la transférabilité des PP.

Les pseudo-potentiels proposés par Vanderbilt ont été présentés pour une utilisation dans des calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des PP est quasiment négligeable face au coût des calculs. Dans le schéma de Vanderbilt, l'énergie totale est exprimée de la façon suivante :

$$E = \sum_{occ} \langle \psi_j | T + V^{NL} | \psi_j \rangle + \int d^3\mathbf{r} V^L(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (\text{A.4})$$

Les termes V^L et V^{NL} sont les composantes locale et non-locale de PP. V^{NL} est exprimée par l'expression suivante :

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^0 |\beta_n\rangle \langle \beta_m|, \quad (\text{A.5})$$

où le PP est caractérisé par les fonctions β_m , les coefficients D_{nm}^0 et la composante locale $V^L(\mathbf{r})$. Pour des raisons de simplification, un seul atome a été considéré dans les formules précédentes. Les termes β_m sont exprimés dans une représentation angulaire, par des produits d'harmoniques sphériques et de fonctions radiales, faisant disparaître r_c de l'équation. La densité de pseudo-charge ρ est donnée par le carré des pseudo-fonctions d'ondes et par l'augmentation dans les sphères :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occ} \left[\psi_j^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) + \sum_{mn} Q_{mn}(\mathbf{r}) \langle \psi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \psi_j \rangle \right] \quad (\text{A.6})$$

Le terme $Q_{mn}(\mathbf{r})$ représente les fonctions locales déterminées pendant la génération des PP. Le principe variationnel appliqué aux équations A.4, A.5 et A.6 permet d'exprimer le déterminant séculaire :

$$H |\psi_j\rangle = \varepsilon_j S |\psi_j\rangle \quad (\text{A.7})$$

avec

$$H = T + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V^L(\mathbf{r}) + \sum_{mn} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (\text{A.8})$$

et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (\text{A.9})$$

où 1 est l'opérateur identité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3\mathbf{r} Q_{nm}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.10})$$

avec l'intégration sur la sphère définie par r_c . Les termes D_{nm} sont la somme de $D_{nm}^{(0)}$ et d'un terme représentant l'écrantage :

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\alpha} V(\mathbf{r}) Q_{nm}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.11})$$

Ici V correspond au potentiel local somme du pseudo-potentiel local et des potentiels d'échange et de corrélation et de Hartree.

A.4 Pseudo-potentiel et onde augmentée : PAW

Peter Blöchl développa en 1994 l'algorithme PAW [160] en combinant les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée (*linear augmented plane wave* - LAPW) d'autre part. Dans le contexte de PAW, la fonction d'onde est décrite en superposant différents termes : (i) une onde plane, (ii) une pseudo-fonction d'onde, et (iii) des orbitales étendues, atomiques et pseudo atomiques (cf. la section B.3 de l'annexe B pour l'expression de ce terme).

Le terme (i) permet de décrire les régions liantes et les traces de la fonction d'onde. Néanmoins, l'utilisation de ce terme seul requiert une grande base afin de décrire d'une façon correcte toutes les oscillations de la fonction d'onde près du noyau. Ce dernier aspect est reproduit fidèlement par le terme (iii) auquel manque la considération des degrés variationnels de liberté et des traces. La méthode PAW regroupe alors tous les aspects précédents dans une base bien définie.

Afin d'éviter un effort calculatoire double (ondes plane et orbitales atomiques) la méthode PAW ne détermine pas les coefficients des orbitales atomiques dans le cadre variationnel. En outre, ces dernières sont traitées comme des fonctions uniques des coefficients de l'onde plane. L'énergie totale ainsi que les autres quantités fournies par le calcul sont composées de trois contributions dues respectivement à l'onde plane et à une paire d'orbitales atomiques étendues. Les contributions dues aux orbitales atomiques sont attribuées à chaque atome. Ceci implique qu'il n'existe pas de recouvrement entre les orbitales atomiques des différents sites réduisant alors l'effort calculatoire.

Il est important de signaler que la fonction d'onde des états de cœur dans les potentiels PAW est exprimée de la manière suivante :

$$|\psi_c\rangle = |\psi_c^{PS}\rangle + |\phi_c\rangle - |\phi_c^{PS}\rangle \quad (\text{A.12})$$

où $|\psi_c^{PS}\rangle$, $|\psi_c\rangle$ et $|\phi_c^{PS}\rangle$ sont respectivement la pseudo-fonction d'onde de cœur, la fonction d'onde tous-électrons du potentiel du cœur (cf. la section B.3 de l'annexe B pour l'expression de ce terme) et la pseudo-fonction d'onde partielle des états de cœur.

En principe, la méthode PAW permet de traiter des états semi-cœur comme états de valence fournissant alors de meilleurs résultats que les PP *ultra-doux* dans l'étude du magnétisme des métaux alcalins, alcalino-terreux, de transition *3d*, des lanthanides et des actinides. Néanmoins les potentiels PAW sont généralement moins *doux* que les PP *ultra-doux*.

Les méthodes tous-électrons

Sommaire

B.1 La méthode ASW	128
B.2 L'approximation ASA et ses implications	128
B.3 Développement du formalisme de la méthode ASW . .	129
B.4 La méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz	132

Les méthodes KKR (selon ses auteurs Korringa, Kohn et Rostoker) [164] en 1954 et de l'onde plane augmentée (APW) [163] en 1965 sont parmi les premières dédiées au calcul des structures de bandes. Ces dernières étaient connues pour leur coût en temps prohibitif essentiellement dû à leurs dérivations. Une solution à cette difficulté contextuelle a été apportée par les méthodes dites linéairisées dont l'importance est devenue prédominante dans la communauté des physiciens. L'analyse de systèmes plus réalistes et plus complexes est alors devenue possible avec les moyens de calcul existants. La méthode de l'onde sphérique augmentée ASW (*Augmented spherical wave*) entre autres fait partie de cette catégorie de méthodes linéairisées. En effet, la dépendance en énergie de la fonction d'onde est augmentée en l'exprimant comme le produit de coefficients dépendant de l'énergie $a(\mathbf{k})$, sur lesquels la procédure variationnelle est appliquée, et d'une fonction radiale $\chi(\mathbf{r})$ indépendante de l'énergie. La méthode ASW est utilisée dans cette thèse pour effectuer les calculs tous-électrons permettant (supplément aux méthodes PP) de rendre compte des propriétés physiques inhérentes aux électrons profonds de cœur comme, par exemple, le terme de contact de Fermi du champ hyperfin. Cette méthode est détaillée dans la suite de cette annexe.

B.1 La méthode ASW

La méthode ASW a été proposée par Williams et al. [6, 165]. Elle est actuellement développée grâce aux efforts de Prof. Volker Eyert (Université d'Augsburg en Allemagne) [166]. Cette approche calculatoire montre des similarités importantes avec la méthode LMTO introduite antérieurement par Andersen [167], bien que leurs formalismes soient différents. L'approximation *Muffin-Tin* est employée dans les deux cas, et se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrit bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Néanmoins, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à côté de la région intra-atomique. A cette fin des ondes planes sont utilisées comme dans la méthode FP-LAPW [168]. Cette dernière reste très couteuse en temps de calcul malgré sa grande précision. Les avantages généraux apportés par la méthode ASW résident dans son interprétation simple du système et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient pour une première description générale des propriétés électroniques des solides. En dépit de ces avantages, une précision limitée caractérise cette méthode rendant parfois son utilisation restreinte à la description des structures compactes (l'ajout de sphères vides est nécessaire pour décrire des structures moins compactes). Ces problèmes sont traités par Prof. Eyert dans la mouvance d'amélioration du code ASW.

B.2 L'approximation ASA et ses implications

Une bonne approximation peut être donnée en augmentant le rayon des sphères *Muffin-Tin* (MT) jusqu'à ce que leur volume total soit égal à celui de la maille unitaire. Les sphères MT deviennent alors des sphères Wigner-Seitz [169]. Cette approximation appelée approximation de la sphère atomique (ASA) est utilisée dans ASW. La maille unitaire est divisée en sphères atomiques de manière que leur volume total soit égal au volume de la maille :

$$\sum_i \Omega_i := \sum_i \frac{4}{3} \pi S_i^3 \stackrel{!}{=} \Omega_c \quad (\text{B.1})$$

Ici S_i est le rayon de la i ème sphère et Ω_c le volume total de la maille unitaire. Une autre considération est implicite dans l'ASA : le potentiel et la densité électronique sont moyennés sphériquement. Ceci induit un défaut lorsqu'il s'agit d'étudier un gradient de champ électrique ou une carte de densité électronique.

B.2.0.4 Solution de la fonction d'onde

La méthode ASW utilise des fonctions enveloppes centrées sur les sites atomiques. Elles sont dépendantes d'un laplacien de la forme :

$$(\Delta + \epsilon_0)\chi_L(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{B.2})$$

où L représente les nombres quantiques n et l et ϵ_0 est un paramètre énergétique de valeur négative -0.204 eV. Ceci détermine le degré de localisation de la fonction d'onde enveloppe donnée par des fonctions sphériques de Hankel $h_l^+(\kappa r)$ (où $\kappa = \sqrt{\epsilon_0}$).

B.3 Développement du formalisme de la méthode ASW

La méthode ASW fournit une solution approchée de l'équation de Schrödinger pour une particule :

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \epsilon]\Psi(\mathbf{r}, \epsilon) = 0 \quad (\text{B.3})$$

Le résolution auto-cohérente de l'équation précédente fournit une solution du problème de la structure électronique dans la DFT. La fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, \epsilon)$ est déterminée par un développement en termes dépendants $C_n(\epsilon)$ et indépendants $X_n(\mathbf{r})$ de l'énergie :

$$\Psi(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_n C_n(\epsilon) X_n(\mathbf{r}) \quad (\text{B.4})$$

Ce développement de la fonction d'onde sur une base de fonctions indépendantes de l'énergie simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger à une diagonalisation de matrice. A cette fin, il existe des algorithmes de traitement numérique efficaces (ex. la méthode Rayleigh-Ritz).

Il est important de signaler que cette approche implique la base de fonctions $X_n(\mathbf{r})$. En particulier, les parties intra- et interatomiques des calculs peuvent être découplés et l'orthogonalisation et le réajustement des états de cœur peuvent être effectués sans inclure ces états dans la base utilisées pour développer les états de l'interaction atomique. Le retrait des états de la base interatomique permet d'accroître l'efficacité du schéma de calcul. Les ondes sphériques augmentées sont donc les fonctions mono-particules indépendantes de l'énergie. Dans la partie intra-atomique du système polyatomique, le potentiel fort induit une variation rapide de $\Psi(\mathbf{r}, \epsilon)$. Quant à la partie interatomique, une variation lente synonyme de potentiel faible est observée. A partir de ce constat, la région interatomique peut être développée en termes d'ondes planes (méthode APW), bien qu'un traitement égal de chaque région du volume interstitiel induise un coût important pour une efficacité restreinte. Un traitement de type LCAO moins flexible (et moins précis)

de la région interatomique est effectué en postulant que les solutions de l'équation de Schrödinger sont des combinaisons linéaires de traces d'orbitales atomiques étendues hors de chacune des régions intra-atomiques.

$$\Psi(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_{L\nu} C_{L\nu}(\epsilon) H_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \quad (\text{B.5})$$

où les termes $\mathbf{R}_\nu$ sont les positions des noyaux et $C_{L\nu}(\epsilon)$ représentent les coefficients de développement dépendants de l'énergie. Les fonctions atomiques $H_L(\mathbf{r})$ sont des ondes sphériques :

$$H_L(\mathbf{r}) \equiv i^l k^{l+1} Y_L(\hat{r}) h_l^+(kr) \quad L = l, m \quad (\text{B.6})$$

où $Y_L(\hat{r})$ représente les harmoniques sphériques et $h_l^+(x)$ la fonction sphérique de Hankel correspondante.

B.3.0.5 Le processus mathématique d'augmentation

Chaque zone intra-atomique est décrite par un potentiel très fort. Le potentiel effectif peut alors être approximé par une symétrie sphérique et les fonctions de base construites en résolvant l'équation de Schrödinger radiale. Une seule onde sphérique augmentée peut être identifiée à un atome particulier comme une orbitale atomique. L'onde sphérique $H_L(\mathbf{r})$ est prolongée dans la région intra-atomique par une combinaison linéaire particulière de l'équation de Schrödinger à laquelle elle est raccordée de manière lisse à l'interface des régions intra- et interatomiques. Par conséquent, pour tous les termes r_ν inférieurs au rayon de sphère S_ν il est possible de remplacer $H_L(\mathbf{r})$ avec son homologue augmentée $\tilde{H}_L(\mathbf{r}_\nu)$ où :

$$\tilde{H}_L(\mathbf{r}_\nu) = i^l Y_L(\hat{r}_\nu) \tilde{h}_l(r_\nu), \quad (\text{B.7})$$

$\tilde{H}(\mathbf{r}_\nu)$ est la solution de l'équation de Schrödinger intra-atomique,

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}_\nu + \mathbf{R}_\nu) - \epsilon_{ln}^{(H)} \right] = 0. \quad (\text{B.8})$$

Cette dernière peut être réécrite de la manière suivante :

$$\left(-\frac{1}{r_\nu} \frac{\partial^2}{\partial r_\nu^2} r_\nu + \frac{l(l+1)}{r_\nu^2} + V(\mathbf{r}_\nu + \mathbf{R}_\nu) - \epsilon_{ln}^{(H)} \right) \tilde{h}_l(r_\nu) = 0, \quad (\text{B.9})$$

et $V(\mathbf{r}_\nu + \mathbf{R}_\nu)$ est postulé comme ne dépendant que de r_ν pour $r_\nu < S_\nu$. La continuité et la dérivabilité sur la surface de la sphère atomique (à $r_\nu = S_\nu$) est assurée par la possibilité de choisir $\tilde{h}_l(r_\nu)$ et $\epsilon_{ln}^{(H)}$,

$$\left(\frac{\partial}{\partial r_\nu} \right)^n [\tilde{h}_l(r_\nu) - k^{l+1} h_l^+(kr_\nu)]_{r_\nu=S_\nu} = 0, \quad n = 0, 1. \quad (\text{B.10})$$

Puisque le potentiel effectif varie fortement dans la région intra-atomique, l'augmentation de la fonction $H(\mathbf{r}_\nu)$ doit être effectuée non seulement dans la sphère centrée en R_ν mais aussi dans toutes les autres régions intra-atomiques $R_{\nu'}$ (où $\nu' \neq \nu$). Une telle augmentation est calculée par un développement en fonctions de Bessel $J_L(\mathbf{r}')$, centrées sur le site $R_{\nu'}$:

$$H_L(\mathbf{r}_\nu) = \sum_{L'} J_{L'}(\mathbf{r}_{\nu'}) B_{L'L}(\mathbf{R}_{\nu'} - \mathbf{R}_\nu), \quad (\text{B.11})$$

où :

$$J_L(\mathbf{r}) = i^l k^{-l} Y_L(\hat{r}) j_l(kr) \quad (\text{B.12})$$

Ici $j_l(kr)$ est la fonction sphérique de Bessel. Le terme $B_{L'L}(\mathbf{R})$ représente les constantes de structures développées dans la méthode KKR [164] :

$$B_{LL'}(\mathbf{R}) = 4\pi \sum_{L''} I_{LL'L''} k^{l+l'-l''} H_{L''}(\mathbf{R}) \quad (\text{B.13})$$

et le terme $I_{LL'L''}$ décrit les coefficients de Gaunt exprimés de la forme :

$$I_{LL'L''} \equiv \int d\hat{r} Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}). \quad (\text{B.14})$$

L'augmentation de $H_L(\mathbf{r} - \nu)$ sur les voisins de $R_{\nu'}$ ($|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu'}| \leq S_{\nu'}$) se réduit à l'augmentation des termes $j_l(kr_{\nu'})$,

$$\tilde{H}_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) = \sum_{L'} \tilde{J}_{L'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_\nu) B_{L'L}(\mathbf{R}_{\nu'} - \mathbf{R}_\nu), \quad (\text{B.15})$$

où :

$$\tilde{J}_L(\mathbf{r}_{\nu'}) \equiv i^l Y_L(\hat{r}_{\nu'}) \tilde{j}_l(r_{\nu'}) \quad (\text{B.16})$$

et $\tilde{j}_l(r'_\nu)$ est la solution de l'équation de Schrödinger radiale relative à la sphère centrée en R'_ν , soit :

$$\left(-\frac{1}{r'_\nu} \frac{\partial^2}{\partial r'^2_\nu} r'_\nu + \frac{l(l+1)}{r'^2_\nu} + V(\mathbf{r}'_\nu + \mathbf{R}'_\nu) - \epsilon_{l\nu'}^{(J)} \right) \times \tilde{j}_l(r'_\nu) = 0, \quad (\text{B.17})$$

ce qui rejoint de manière continue la fonction de Bessel sphérique pour $r'_\nu = S'_\nu$.

$$\left(\frac{\partial}{\partial r'_\nu} \right)^n [\tilde{j}_l(r'_\nu) - k^l j_l(kr'_\nu)]_{r'_\nu=S'_\nu} = 0, \quad n = 0, 1 \quad (\text{B.18})$$

De la même manière, et comme pour l'augmentation de $h_l^+(kr)$, la condition de continuité précédente détermine la normalisation de $\tilde{j}_l(kr'_\nu)$ et de l'énergie $\epsilon_{l\nu'}^{(J)}$. Les ondes sphériques augmentées $\tilde{H}_L(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ sont alors définies pour toutes les régions et sont continues, continuellement dérivables et indépendantes de l'énergie. Avec une telle base de fonctions, il devient possible de développer les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\Psi(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_{L, \nu} C_{L\nu}(\epsilon) \tilde{H}_L(\mathbf{R}_\nu) \quad (\text{B.19})$$

B.4 La méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz

A partir de l'équation : $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$, l'énergie propre ϵ et les coefficients d'expansion $C_{L\nu}(\epsilon)$ (cf. l'équation B.19) peuvent être évalués par la méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz. La matrice séculaire s'exprime alors de la manière suivante :

$$\sum_{L',\nu'} (\langle \nu\tilde{L}|\mathcal{H}|\tilde{L}'\nu' \rangle - \epsilon \langle \nu\tilde{L}|\tilde{L}'\nu' \rangle) C_{L'\nu'}(\epsilon) = 0 \quad (\text{B.20})$$

où $\mathcal{H}$ est équivalent à l'expression $-\nabla^2 + V(\vec{r})$ et le produit $\langle \dots | \dots \rangle$ représente l'intégrale étendue sur l'espace entier :

$$\langle \nu\tilde{L}|\tilde{L}'\nu' \rangle \equiv \int d^3r \tilde{H}_L^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \tilde{H}_{L'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu'}) \quad (\text{B.21})$$

L'approximation des régions intra-atomiques en termes de sphères atomiques donne :

$$\langle \nu\tilde{L}|\mathcal{H}|\tilde{L}'\nu' \rangle = \sum_{\nu''} \langle \nu\tilde{L}|\mathcal{H}|\tilde{L}'\nu' \rangle_{\nu''} \quad (\text{B.22})$$

Afin d'augmenter la convergence des calculs numériques¹ cette équation est modifiée de la manière suivante :

$$\langle \nu\tilde{L}|\mathcal{H}|\tilde{L}'\nu' \rangle = \langle \nu L|\mathcal{H}_0|L'\nu' \rangle + \sum_{\nu''} (\langle \nu\tilde{L}|\mathcal{H}|\tilde{L}'\nu' \rangle_{\nu''} - \langle \nu L|\mathcal{H}_0|L'\nu' \rangle_{\nu''}) \quad (\text{B.23})$$

Ici le terme $\mathcal{H}$, équivalent à $-\nabla^2$, représente l'hamiltonien d'une particule libre. Il est important de signaler que dans toutes les intégrales des éléments de la matrice, l'onde sphérique augmentée est une fonction propre de l'hamiltonien. Les intégrales sur les sphères atomiques sont de trois types : à un centre, à deux centres ou à trois centres selon l'indice des deux ondes sphériques augmentées centrées sur la sphère. Il existe alors quatre contributions différentes :

- (i) Le premier terme et celui de somme du membre de droite de l'équation B.23 sont relativement simple à résoudre étant une valeur propre de $\mathcal{H}$:

$$\langle \nu L|\mathcal{H}_0|L'\nu' \rangle = k^2 \langle \nu L|L'\nu' \rangle \quad (\text{B.24})$$

La représentation des éléments de la matrice nécessite une intégration sur l'espace entier impliquant des ondes sphériques non-augmentées pouvant être résolu d'une manière analytique.

- (ii) Les contributions à un centre sont celles où les ondes sphériques augmentées sont centrées dans la sphère ($\nu = \nu' = \nu''$). Seules les fonctions de Hankel augmentées sont prises en compte :

$$\langle \nu\tilde{L}|\mathcal{H}|\tilde{L}'\nu' \rangle_\nu = \epsilon_{\nu}^{(\mathcal{H})} \langle \tilde{H}_L|\tilde{H}_L \rangle_\nu \delta_{LL'} \quad (\text{B.25})$$

1. Le potentiel effectif dans la région interstitiel étant considéré comme nul, la matrice peut être décrite par l'équation B.23 [6].

(iii) Les intégrations à deux centres ($\nu = \nu'' \neq \nu'$ ou $\nu \neq \nu'' = \nu'$) nécessitent le développement d'une des deux ondes sphériques augmentées. Les fonctions de Hankel et Bessel sont alors utilisées :

$$\langle \nu'' \tilde{L} | \mathcal{H} | \tilde{L}' \nu' \rangle_{\nu''} = \epsilon_{\nu''}^{(J)} \langle \tilde{H}_L | \tilde{J}_L \rangle_{\nu''} B_{LL'}(\mathbf{R}_{\nu''} - \mathbf{R}_{\nu'}) \quad (\text{B.26})$$

et

$$\langle \nu \tilde{L} | \mathcal{H} | \tilde{L}' \nu'' \rangle_{\nu''} = \epsilon_{\nu''}^{(H)} \langle \tilde{J}_{L'} | \tilde{H}_{L'} \rangle_{\nu''} B_{LL'}^\dagger(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{R}_{\nu''}) \quad (\text{B.27})$$

où

$$B_{LL'}^\dagger(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{R}_{\nu'}) \equiv B_{LL'}^*(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{R}_{\nu'}). \quad (\text{B.28})$$

(iv) les contributions à trois centres ($\nu \neq \nu' \neq \nu''$) où seules les fonctions de Bessel augmentées sont utilisées. Aucune des ondes sphériques augmentées utilisées pour les éléments de matrice n'est centrée sur la région intra-atomique où l'intégration porte.

$$\langle \nu \tilde{L} | \mathcal{H} | \tilde{L}' \nu' \rangle_{\nu''} = \sum_{L''} B_{LL''}^\dagger(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{R}_{\nu''}) \epsilon_{\nu''}^{(J)} \times \langle \tilde{J}_{L''} | \tilde{J}_{L'} \rangle_{\nu''} B_{L''L'}(\mathbf{R}_{\nu''} - \mathbf{R}_{\nu'}) \quad (\text{B.29})$$

Ces intégrales peuvent être combinées individuellement pour compléter la matrice séculaire. Les intégrales impliquant des fonctions augmentées nécessitent seulement une intégration numérique à une seule dimensionnelle. Quant à celles contenant des fonctions de Bessel non augmentées, elles sont fournies dans les travaux de Morse et Feshbach [170].

Analyse des liaisons chimiques et des propriétés mécaniques

Sommaire

C.1	Les critères COOP, COHP et ECOV	136
C.2	Les fonctions de localisation électronique : ELF	137
C.3	Mesure de la résistance au changement de volume pour un solide : Module de compressibilité	138

Les résultats obtenus des calculs DFT fournissent des indications précises de différentes quantités physiques comme les moments magnétiques, la nature et la position énergétique des états électroniques par rapport au niveau de Fermi, la configuration de l'état fondamental à partir des énergies relatives, etc. Néanmoins, le chimiste de l'état solide a besoin d'outils pour illustrer les informations portant sur la nature de l'interaction entre deux espèces atomiques du système étudié. A cette fin, différents schémas se trouvent à sa disposition : la population de recouvrement d'orbitales cristallines COOP (*Crystal orbital overlap population*) [171], la population hamiltonienne d'orbitales cristallines COHP (*Crystal orbital hamiltonian population*) [172] et le critère de liaison de l'énergie covalente ECOV (*Covalent bond energy criteria*) [173]. Après de la caractérisation de la liaison chimique par les critères COOP, COHP et ECOV, une question complémentaire peut se poser quant à la localisation des électrons autour et entre les atomes : « où sont les électrons ? » (question posée par Roald Hoffmann lors de l'implémentation des COOP [171]). La réponse provient des calculs à base de PP où une cartographie des électrons dans la maille peut être obtenue par le biais de la fonction ELF (*electron localisation function*) [174, 175]. Par ailleurs, l'aspect thermodynamique (bien qu'il ne soit pas le sujet central de notre étude) peut être examiné par l'établissement des équations d'état permettant de calculer des quantités relatives à l'équilibre du

système : volume, module de compressibilité, etc. Cet aspect est assuré en lissant les courbes $E(V)$ obtenues des calculs PP par une équation de type Birch au second degré [176].

Dans cette thèse, les critères ECOV et COOP sont utilisés pour analyser les liaisons chimiques. La fonction ELF cartographie la localisation électronique dans un système. Les propriétés mécaniques sont examinées en se basant sur l'équation de Birch. Ces différents outils sont exposés dans la suite de cette annexe.

C.1 Les critères COOP, COHP et ECOV

Le critère COOP, introduit dans le cadre de calculs de type Hückle, est basé sur la population de recouvrement présenté dans la matrice suivante :

$$c_{ni}^*(\mathbf{k})S_{ij}c_{nj}(\mathbf{k}) = c_{ni}^*(\mathbf{k})\langle\chi_{ki}(\mathbf{r})|\chi_{kj}(\mathbf{r})\rangle c_{nj}(\mathbf{k}), \quad (\text{C.1})$$

où S_{ij} est un élément de la matrice de recouvrement des fonctions de base pour les électrons de valence χ et le terme $c_{nj}(k)$ représente les coefficients d'expansion de la n^{e} bande. Les coefficients partiels de population de recouvrement orbitaire $C_{ij}(E)$, sur deux centres i et j , sont alors obtenus par l'intégration de l'expression suivante sur la zone de Brillouin :

$$C_{ij}(E) = C_{ji}(E) \quad (\text{C.2})$$

$$= \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_n \int_{\text{BZ}} d^3k \text{Real}\{c_{ni}^*(\mathbf{k})S_{ij}c_{nj}(\mathbf{k})\}\delta(E - \epsilon_{nk}) \quad (\text{C.3})$$

$$= \text{COOP}_{ij}(E) \quad (\text{C.4})$$

Ici Ω_{BZ} est le volume de zone de Brillouin et δ est la fonction peigne de Dirac utilisée pour compter les états. Le terme $C_{ij}(E)$ peut être considéré comme une fonction des densités des états (DOS), modulée par la population de recouvrement. L'interaction chimique est alors qualifiée de liante, antiliante ou non-liante selon le signe de la quantité $c_{ni}^*(\mathbf{k})S_{ij}c_{nj}(\mathbf{k})$, *i.e.* respectivement positif, négatif ou nul.

Bien qu'une description précise de l'interaction chimique soit en effet obtenue, les états antiliants sont parfois surestimés. Une alternative possible est la population basée sur l'hamiltonien COHP qui exprime la contribution de l'interaction à l'énergie totale en introduisant l'élément de l'hamiltonien :

$$H_{ij} = \langle\chi_{ki}(\mathbf{r})|\hat{H}|\chi_{kj}(\mathbf{r})\rangle \quad (\text{C.5})$$

Dans ce cas nous obtenons une expression similaire à celle des COOP :

$$\text{COHP}_{ij}(E) = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_n \int_{\text{BZ}} d^3k \text{Real}\{c_{ni}^*(\mathbf{k})H_{ij}c_{nj}(\mathbf{k})\}\delta(E - \epsilon_{nk}) \quad (\text{C.6})$$

Les critères COOP et COHP fournissent une description qualitative de l'interaction chimique. Par ailleurs, il existe un critère ECOV utilisant simultanément les COOP et COHP, de telle manière que le terme $ECOV_{ij}(E)$ est proportionnel à la quantité $(COHP_{ij}(E) - \epsilon_{nk} COOP_{ij}(E))$. Il est important de signaler que ECOV est de signe contraire à COOP. Il prend alors une valeur négative pour caractériser une interaction liante (stabilisante du système), nulle pour une interaction non-liante et positive pour une interaction antiliante (déstabilisante du système).

C.2 Les fonctions de localisation électronique : ELF

La fonction ELF, fournie par une analyse dans l'espace direct, permet de décrire la localisation électronique autour des espèces atomiques. Elle est exprimée de la manière suivante :

$$ELF(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [D(\mathbf{r})/D_h(\mathbf{r})]^2}, \quad (C.7)$$

où $D(\mathbf{r})$ est la densité d'énergie cinétique électronique locale due à la répulsion de Pauli et $D_h(\mathbf{r})$ la densité d'énergie cinétique de Thomas-Fermi. Cette dernière est obtenue à partir des paires d'électrons de mêmes spins dans le gaz d'électrons uniforme ayant la même densité du système réel au point défini par le vecteur $\mathbf{r}$. Le terme $D_h(\mathbf{r})$ est décrit par l'expression :

$$D_h(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{3/2} (\rho(\mathbf{r}))^{5/3}, \quad (C.8)$$

avec

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (C.9)$$

Ici φ_i représente les orbitales Hartree-Fock ou Kohn-Sham (dans le cas de la DFT). Nous remarquons que les valeurs prises par la fonction ELF sont comprises entre 0 et 1 (fonction normalisée, sans dimension). En outre, la valeur 0 correspond à une localisation électronique très faible voir nulle, tandis qu'elle s'approche de 1 pour des régions où les électrons sont appariés, en paires libres ou pour des régions où l'on rencontre des électrons célibataires, *i.e.* pour des densités électroniques fortes. La valeur médiane 0,5 correspond à la localisation électronique du gaz d'électrons libres synonyme alors une délocalisation importante.

C.3 Mesure de la résistance au changement de volume pour un solide : Module de compressibilité

Le module de compressibilité B mesure la résistance à une modification du volume dans les solides. En outre, la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe est estimée. La valeur $B(V)$ est liée à la courbure de la fonction $E(V)$:

$$B(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{C.10})$$

Ici V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V , et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unitaire au volume V . Néanmoins, les calculs menés (principalement dans la méthode PP) peuvent seulement fournir un intervalle restreint d'énergies $E(V_i)$, la dérivée seconde ($\partial^2 E / \partial V^2$) doit être approximée. La méthode des moindres carrés, appliquée au lissage de la fonction $E(V)$, est utilisée dans cette thèse sur les trois premiers termes de l'équation d'état de Birch :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9}{8} V_0 B \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16} B(B' - 4) V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 + \sum_{n=4}^N \gamma_n \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^n, \quad (\text{C.11})$$

où E_0, V_0, B et B' sont respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression. Dans la somme présentée ci-dessus, le symbole γ_n représente les termes de contraction totale [177] et l'ordre de sommation maximal du lissage est symbolisé par l'indice N .

L'équation C.11 indique que la croissance de la valeur de B est proportionnelle à la dureté du matériau. L'amplitude de B' est généralement utilisée pour décrire la variation de la dureté en fonction d'un changement de pression donné (ΔP).

Bibliographie

- [1] L. Schlapbach et A. Züttel, *Nature* **414** (2001) 353.
- [2] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- [3] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- [4] J. Kübler et V. Eyert, *Electronic structure calculations in Materials Science and Technology, Vol 3A : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part I*, K. H. J. Buschow, VCH, Verlag, Weinheim (1992) pages 1-145.
- [5] G. Kresse et J. Furthmüller, *Phys. Rev.* **54** (1996) 11169.
- [6] A. R. Williams, J. Kübler et C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 6094.
- [7] V. Eyert, *The Augmented Spherical Wave Method – A Comprehensive Treatment*, Lect. Notes Phys. **719**, Springer, Berlin Heidelberg (2007).
- [8] S. F. Matar, B. Chevalier, V. Eyert et J. Etourneau, *Solid State Sci.* **5** (2003) 1385.
- [9] B. Chevalier et S. F. Matar, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 174408.
- [10] V. Paul-Boncour et S. F. Matar, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184435.
- [11] B. Chevalier, S. F. Matar, M. Ménétrier, J. S. Marcos et J. R. Fernandez, *J. Phys. : Condens. Matter* **18** (2006) 6045.
- [12] S. F. Matar, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 104422.
- [13] S. F. Matar, *Solid State Sci.* **11** (2009) 894.
- [14] S. F. Matar, *Chem. Phys. Lett.* **473** (2009) 61.
- [15] G. G. Libowitz, H. F. Hayes et T. R. P. Gibb Jr., *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 76.
- [16] J. H. N. Van Vucht, F. A. Kuijpers et H. C. A. M. Bruning, *Phillips Res. Rep.* **25** (1970) 133.
- [17] J. H. N. Yvon et P. Fischer, *Crystal and magnetic structures of ternary metal hydrides : A comprehensive review – Topics in Applied Physics : Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, **63**, Springer, Berlin Heidelberg (1988).
- [18] H. Iba et E. Akiba, *J. Alloys Comp.* **231** (1995) 508.

- [19] K. Fukuda, Proc. WE-NET Hydrogen Energy Symposium. (Tokyo, 1999).
- [20] G. Sandrock et G. Thomas. IEA/DOE/SNL/ Hydride Data Bases (<http://hydpark.ca.sandia.gov>).
- [21] B. R. Pauw, W. P. Kalisvaart, S. X. Tao, M. T. M. Koper, A. P. J. Jansen et P. H. L. Notten, Acta Mater. **56** (2008) 2948.
- [22] D. Noreus, L.G. Olsson et P.E. Werner, J. Phys. F : Met. Phys. **13** (1983) 715.
- [23] G. D. Adzic, J. R. Johnson, S. Mukerjee, J. McBreen et J. J. Reilly, J. Alloys Comp. **253-254** (1997) 579.
- [24] J. M. Welter, J. Less-Common Met. **104** (1984) 251.
- [25] L. E. Terry, United States Patent 4055962 (1977).
- [26] E. Orgaz et P. Dantzer, J. Less-Common Met. **131** (1987) 385.
- [27] B. D. Freeman, E. L. Ryba, R. C. Bowman Jr. et J. R. Phillips, Int. J. Hydrogen Energy **22** (1997) 1125.
- [28] W. Guoliang, L. Rengui, Z. Chunbo, C. C. Chan, 2008 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2008, art. n° 4677793.
- [29] M. Earl et J. Dunlop, COMSAT tech. Rev. **3** (1973) 437.
- [30] H. Ewe, E. W. Justi et K. Stephan, Energy Conversion **13** (1973) 109.
- [31] M. Prina, J. G. Kulleck et R. C. Bowman Jr., J. Alloys Comp. **330-332** (2002) 886.
- [32] G. Sandrock et R. C. Bowman Jr., J. Alloys Comp. **356-357** (2003) 794.
- [33] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer Series in Materials (1993).
- [34] B. Strizker et H. Wühl, *Topics in Applied Physics : Hydrogen in Metals II* **29**, Springer Verlag (1978).
- [35] V. A. Marchenko et V. M. Polovov, J. Exp. Theor. Phys **51** (1980) 535.
- [36] P. Cadavez-Peres, I. Mirebeau, R. Khan, I. N. Goncharenko, E. Vincent et O. L. Makarova, Phys. Rev. B **67** (2003) 224426.
- [37] J. Friedel, Phil. Mag. **43** (1952) 153.
- [38] Z. D. Popovic et M. J. Scott, Phys. Rev. Lett. **33** (1974) 1164.
- [39] Z. D. Popovic, M. J. Scott, J. P. Carbotte et G. R. Piercy, Phys. Rev. B **13** (1976) 590.
- [40] M. Gupta, J. Less-Common Met. **88** (1982) 221.
- [41] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory*, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [42] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23** (1927) 542.

- [43] E. Fermi, Z. Phys. **48** (1928) 73.
- [44] M. Born et R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) **84** (1927) 457.
- [45] J. Kurth et J. Perdew, Int. J. Quantum Chemistry **77** (2000) 814.
- [46] N. W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Holt-Saunders, Japan (1981).
- [47] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1984) 566.
- [48] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. **26** (1930) 376.
- [49] E. Wigner, Phys. Rev. **46** (1934) 1002.
- [50] L. Hedin et B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4** (1971) 2064.
- [51] U. von Barth et L. Hedin, J. Phys. C **5** (1972) 1629.
- [52] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- [53] V. L. Moruzzi, J. F. Janak et A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, New York (1978).
- [54] J. P. Perdew, *Density Functional Theory*, Ed. par J. Keller et J. L. Gasquez, Springer-Verlag, Berlin (1983) page 122.
- [55] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **7** (1996) 3865.
- [56] B. Johansson, L. Nordström, O. Eriksson et M. S. S. Brooks, Physica Scripta. **T39** (1991) 100.
- [57] (a) J. B. Friauf, J. Am. Chem. Soc. **49** (1927) 3107; (b) J. B. Friauf, Phys. Rev. **29** (1927) 34.
- [58] F. Laves et H. Witte, Metallwirt. **14** (1935) 645;
- [59] (a) *Theory of Alloy Phases*, American Society of Metallurgists, Cleveland (1956); (b) J. H. Westbrook (Ed.), *Intermetallic Compounds*, Wiley, New York (1967); (c) W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York (1972); (d) P. Villars et L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* The Materials Information Society, Materials Park, 2^e edition (1991);
- [60] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podlucky, P. Rogl et M. Marsman, Phys. Rev. B **72** (2005) 054440.
- [61] S. Milenkovic et M. Palm, Intermetallics **16** (2008) 1212.
- [62] Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, Y. Yoshida, T. Takeuchi, A. Nishimura et K. Inoue, Fusion Eng Des **81** (2006) 975.
- [63] N. L. Saini, S. Agrestini, E. Amato, M. Filippi, D. Di Castro, A. Bianconi, P. Manfrinetti, A. Palenzona et A. Marcelli, Phys. Rev. B **70** (2004) 094509.
- [64] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, J. Alloy. Comp. **469** (2009) 406.

- [65] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, *Int. J. Hydrogen Energ.* **34** (2009) 1472.
- [66] K. Aoki, H. -W. Li, M. Dilixiati et K. Ishikawa, *Mater Sci Eng A* **448** (2007) 2.
- [67] V. Paul-Boncour, S. M. Filipek, M. Dorogova, F. Bourée, G. André, I. Marchuk, A. Percheron-Guégan et R. S. Liu, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 356.
- [68] D. Howe, *Supermagnets, Hard Magnetic Materials*, eds. G. J. Long et F. Grandjean, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, (1991) page 585.
- [69] O. I. Bodak, B. Ya. Kotur, I. S. Gavrilenko, V. Ya. Markiv, et G. I. Ivanchenko, *Dokl Akad Nauk SSSR, Ser A* **4** (1978) 366 (en Russe).
- [70] V. V. Burnasheva, A. V. Ivanov, V. A. Yartys et K. N. Semenenko, *Izv Akad Nauk SSSR, Ser Neorg Mater* **17** (1981) 980 (en Russe).
- [71] K. N. Semenenko, R. A. Sirotina, A. P. Savchenkova, V. V. Burnasheva, M. V. Lototskii, E. E. Fokina, S. L. Troitskaya et V. N. Fokin, *J Less-Common Met* **106** (1985) 349.
- [72] D. Niarcos, P. J. Viccaro, B. D. Dunlap et A. T. Aldred, *Hyperfine Interact* **9** (1981) 563.
- [73] V. V. Burnasheva, E. E. Fokina, V. N. Fokin, S. L. Troitskaya et K. N. Semenenko, *Zh Neorg Khim* **29** (1984) 1379 (en Russe).
- [74] P. H. Smit, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 3839.
- [75] G. Sankar, W. E. Wallace, *Magn. Lett.* **1** (1976) 3.
- [76] V.A. Yartys, V. V. Burnasheva, N. V. Fadeeva, V. A. Sarin, L. E. Fykin et K. N. Semenenko, *Zh Neorg Khim* **31** (1986) 2500 (en Russe).
- [77] O. I. Velikikhatnyi et P. N. Kumta, *Mater. Sci. Eng. B* **140** (2007) 114.
- [78] A. Balakrishnan, V. Smith et B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2149.
- [79] S. Hong et C. L. Fu, *Phys Rev. B* **66** (2002) 94109.
- [80] S. F. Matar, *Prog. Solid State Chem.* **31** (2003) 239.
- [81] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 255.
- [82] S. Ishida et S. Asano, *J. Phys. Soc. Japan* **54** (1985) 4688.
- [83] K. Ikeda, T. Nakamichi, T. Yamada et M. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **36** (1974) 611.
- [84] G. Sankar et W. E. Wallace, *Magn. Lett.* **1** (1976) 3.
- [85] A. R. Williams, R. Zeller, V. L. Moruzzi et C. D. Gelatt, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2067.

- [86] P. Mohn et K. Schwarz, *Physica B* **130** (1985) 26.
- [87] S. F. Matar, A. Houari, M. A. Belkhir et M. Zakhour, *Z. Naturforsch. B* **62b** (2007) 881.
- [88] P. Mohn et S. F. Matar, *J. Magn. Magn. Mater* **191** (1999) 234.
- [89] P. Mohn, K. Schwarz, S. F. Matar et G. Demazeau, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 4000.
- [90] F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche et A. Percheron-Guégan, *Appl. Phys. A* **72** (2001) 225.
- [91] T. Takeshita, K. A. Gschneidner Jr., D. K. Thome et O. D. MacMasters, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 5636.
- [92] W. E. Wallace, R. F. Karlcek Jr. et H. Imamura, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1708.
- [93] P. Fisher, A. Furrer, G. Busch et L. Schlapbach, *Helv. Phys. Acta* **50** (1977) 421.
- [94] C. Lartigue, A. Le Bail et A. Percheron-Guégan, *J. Less-Common Met.* **129** (1987) 65.
- [95] W. E. Wallace, *Rare Earth Intermetallic*, Academic, New York, (1973) page 129.
- [96] S. K. Malik, F. J. Arlinghaus et W. E. Wallace, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 6488.
- [97] I. Tadaei et I. Hideaki, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 10A313.
- [98] R. Hempelmann, D. Richter et G. Eckold, *J. Less-Common Met.* **104** (1984) 1.
- [99] J. L. Soubeyroux, A. Percheron-Guegan et J. C. Achard, *J. Less-Common Met.* **129** (1987) 181.
- [100] E. H. Kisi, E. M. A. Gray et S. J. Kennedy, *J. Alloys Comp.* **216** (1994) 213.
- [101] D. G. Westlake, *J. Less-Common Met.* **91** (1983) 275.
- [102] K. Tatsumi, I. Tanaka, H. Inui, K. Tanaka, M. Yamaguchi et H. Adachi, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 184105.
- [103] J. J. Murray, M. L. Post et J. B. Taylor, *J. Less-common Met.* **80** (1981) 211.
- [104] W. N. Hubbard, P. L. Rawlins, P. A. Connick, R. E. Stedwell Jr. et P. A. G. O'hare, *J. Chem. Thermodyn.* **15** (1983) 785.
- [105] D. Chen, G-L. Xu, X-W. Zhang, Y-L. Zhao, B-H. Yu et D-H. Shi, *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 2950.
- [106] K. Tanaka, S. Okazaki, T. Ichitsubo, T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamguchi et M. Koiwa, *Intermetallics* **8** (2000) 613.
- [107] S. K. Malik, F. J. Arlinghaus et W. E. Wallace, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 1242.

- [108] H. Nakamura, D. Nguyen-Manh et D. G. Pettifor, *J. Alloys Comp.* **281** (1998) 81.
- [109] S. Nasu, H. H. Neumann, N. Marzouk, R.S. Craig et W. E. Wallace, *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 2779.
- [110] T. Takeshita, G. Dublon, O. D. McMasters et K. A. Gschneidner Jr., *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, eds. G. J. McCarthy, J. J. Rhyne et H. B. Silber, Plenum, New York (1980) p. 563.
- [111] A. Szytuła et J. Leciejewicz, *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1994).
- [112] T. Schmidt, D. Johrendt, C. P. Sebastian, R. Pöttgen, K. Łątka et R. Kmieć, *Z. Naturforsch.* **60b** (2005) 1036.
- [113] D. T. Adroja, S. K. Malik, B. D. Padalia et R. Vijayaraghavan, *Solid State Commun.* **66** (1988) 1201.
- [114] J. F. Riecken, W. Hermes, B. Chevalier, R. -D. Hoffmann, F. M. Schappacher et R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 1094.
- [115] V. A. Yartys, R. V. Denys, B. C. Hauback, H. Fjellvåg, I. I. Bulyk, A. B. Riabov et Ya. M. Kalychak, *J. Alloys Comp.* **330-332** (2002) 132.
- [116] B. Chevalier, C. P. Sebastian et R. Pöttgen, *Solid State Sci* **8** (2006) 1000.
- [117] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), FIZ Karlsruhe, Germany and the National Institute of Standards and Technology, USA.
- [118] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32** (1964) 37.
- [119] N. Grewe et F. Steglich, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **14**, eds. K. A. Gschneidner Jr et L. Eyring, North-Holland, Amsterdam (1991) p. 343.
- [120] M. H. Rudermann et C. Kittel, *Phys. Rev.* **96** (1954) 99.
- [121] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956) 45.
- [122] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106** (1957) 893.
- [123] S. Doniach, *Physica B* **91** (1977) 231.
- [124] T. Fujita, T. Suzuki, S. Nishigori, T. Takabatake, H. Fujii et J. Sakurai, *J. Magn. Magn. Mater.* **108** (1992) 35.
- [125] T. Satoh, T. Fujita, Y. Maeno, Y. Uwatoko et H. Fujii, *J. Phys. Soc. Japan* **59** (1990) 692.
- [126] T. Takabatake, F. Teshima, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, Y. Yamaguchi, J. Sakurai et D. Jaccard, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 9607.
- [127] K. Umeo, T. Igauen H. Chyono, Y. Echizen, T. Kosaka et Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* **60** (1999) R6957.

- [128] E. Brücke, M. Van Sprang, J. C. P. Klaesse et F. R. de Boer, J. Appl. Phys. **63** (1988) 3417.
- [129] M. Kasaya, T. Tani, K. Ohoyama, M. Kohgi et Y. Isikawa, J. Magn. Magn. Mater. **104-107** (1992) 665.
- [130] B. Chevalier, M. L. Kahn, J-L. Bobet, M. Pasturel et J. Etourneau, J. Phys. : Condens. Matter **14** (2002) L365.
- [131] B. Chevalier, J-L. Bobet, M. Pasturel, E. Bauer, F. Weill, R. Decourt et J. Etourneau, Chem. Mater. **15** (2003) 2181.
- [132] B. Chevalier, A. Wattiaux et J-L. Bobet, J. Phys. : Condens. Matter **18** (2006) 1743.
- [133] S. K. Malik, P. Raj, A. Sathyamoorthy, K. Shashikala, N. H. Kumar, L. Menon, Phys. Rev. B **63** (2001) 172418.
- [134] P. Raj, A. Sathyamoorthy, K. Shashikala, C. R. V. Rao et S. K. Malik, Solid State Commun. **120** (2001) 375.
- [135] J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom (1999).
- [136] W. Humphrey, A. Dalke et K. Schulten, J. Molec. Graphics **14** (1996) 33.
- [137] S. F. Matar et A. Mavromaras, J. Solid State Chem. **149** (2000) 449.
- [138] A. Purwanto, R. A. Robinson, L. Havela, V. Schovský, P. Svoboda, H. Nakotte, K. Prokeš, F. R. De Boer, A. Seret, J. M. Winand, J. Rebizant et J. C. Spirlet, Phys. Rev. B **50** (1994) 6792.
- [139] F. Mirambet, P. Gravereau, B. Chevalier, L. Trut et J. Etourneau, J. Alloys Comp. **199** (1993) L1.
- [140] F. Mirambet, B. Chevalier, L. Fournés L, P. Gravereau et J. Etourneau, J. Alloys Comp. **203** (1993) 29.
- [141] A. O. Sampaio, E. Santa Marta, H. L. Lukas et G. Petzow, J. Less-Common Met. **14** (1993) 203.
- [142] K. Miliyanchuk, L. Havela, L. C. J. Pereira, A.P. Gonçalves et K. Prokeš, J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 945.
- [143] K. Miliyanchuk, L. Havela, A. V. Kolomiets, A. V. Andreev, Physica B **359** (2005) 1042.
- [144] F. R. de Boer, K. Kindo, H. Nakotte, K. Prokeš et V. Sechovský, Physica B **246-247** (1998) 129.
- [145] H. Hill, *Plutonium 1970 and Other Actinides*, ed. W. N. Minern New York, Mat. Soc. Aime, page 2.
- [146] A. E. Switendick, Z. Phys. Chem. **117** (1979) 89.
- [147] S. F. Matar et V. Eyert, J. Magn. Magn. Mater. **166** (1997) 321.

- [148] W. Prandl, *Neutron diffraction*, ed. H. Dachs, Springer, Berlin (1978) Chapitre 4.
- [149] G. L. Squires, *Introduction to the Thermal Neutron Scattering*, ed. Cambridge University Press, Cambridge (1978) page 150.
- [150] J. Sticht, thèse de doctorat, Université de Darmstadt en Allemagne, N° D17 (1989).
- [151] M. Uhl, L. M. Sandratskii et J. Kübler, Phys. Rev. B **50** (1994) 291.
- [152] M. Uhl, S. F. Matar et P. Mohn, Phys. Rev. B **55** (1997) 2995.
- [153] <http://www.castep.org>
- [154] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [155] <http://www.abinit.org>
- [156] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [157] J. P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [158] G. Kresse et J. Joubert, Phys. Rev. B **59** (1999) 1758.
- [159] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.
- [160] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50** (1994) 17953.
- [161] M. Methfessel et A. T. Paxton, Phys. Rev. B **13** (1989) 3616.
- [162] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.
- [163] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids - Vol. 2*, McGraw-Hill, New York (1965).
- [164] W. Kohn et N. Rostoker, Phys. Rev. A **94** (1954) 1111.
- [165] V. Eyert, Int. J. Quant. Chem. **77** (200) 1007.
- [166] <http://www.physik.uni-augsburg.de/~eyert/aswhome.shtml>
- [167] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12** (1975) 3060.
- [168] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin et S. B. Trickey, Comp. Phys. Commun. **59** (1990) 399.
- [169] E. P. Wigner et F. Seitz, *Solid State Physics - Vol. I*, Ed. Seitz et Turnbull (1955).
- [170] P. M. Morse et H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics - Vol. II*, McGraw-Hill, New York (1953).
- [171] R. Hoffmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **26** (1987) 846.
- [172] R. Dronskowski et P. E. Blöchl, J. Phys. Chem. **97** (1993) 8617.
- [173] G. Bester et M. Fähnle M., J. Phys. Condens. Matter **13** (2001) 11541.
- [174] A. D. Becke et K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys. **92** (1990) 5397.
- [175] A. D. Becke et K. E. Edgecombe, Nature **371** (1994) 683.
- [176] F. Birch, J. Geophys. Res. **83** (1978) 1257.
- [177] G. R. Barsch et Z. P. Chang, J. Appl. Phys. **39** (1968) 3276.