

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique
Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Energétique (L2ME)

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologies Filière : Génie Mécanique
Spécialité : Génie des Matériaux

Présentée par
SEBAIHI Sofiane

Thème

**Elaboration et caractérisation par DFT de nanoparticules TiNi,
obtenues par broyage mécanique à partir de poudres de Ti et Ni en vue
d'une application pour le stockage d'hydrogène**

Soutenue le : Mercredi 10/07/2024 Devant le Jury composé de :

Nom et prénom	Grade	Etablissement	
Mr BRADAI Md Amokrane	Professeur	Univ. de Béjaïa	Président
Mr KHELFAOUI Youcef	Professeur	Univ. de Béjaïa	Rapporteur
Mr BOUOUDINA Mohamed	Professeur	Univ. Prince Sultan, Arabie Saoudite	Co-rapporteur
Mr GUECHI Nacir	Professeur	Univ. de Sétif 1	Examineur
Mr YAYA Kamel	MCA	Univ. de Béjaïa	Examineur
Mr BELABBAS Imad	Professeur	Univ. de Béjaïa	Invité

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience pour accomplir ce travail.

Par la suite, Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur KHELFAOUI Youcef. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes questions, et s'est toujours intéressé au bon avancement de mes travaux

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à mon co-encadreur, Professeur BOUOUDINA Mohamed, pour tous les efforts qu'a fournis pour l'aboutissement de mon projet de recherche

J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux à monsieur BOUHADDA Youcef, à monsieur BELABBAS Imad, à monsieur BOUTERFAYA Slimane, pour tous, leurs aides, assistance et orientations durant tout le projet de recherche.

J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux à messieurs les membres de jury pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à mon travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma femme Madame LETAT Zina. Elle a toujours été à mes côtés, et a contribué massivement à l'aboutissement de ce travail.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici la traduction de ma profonde reconnaissance.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

Ma femme LETAT Zina,

Mes deux filles Miral et Layane.

Mes sœurs,

Toute ma famille.

Tous mes amis (es).

Résumé

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicaces

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

CHAPITRE I : NiTi, et le stockage d'hydrogène

I.1 Stockage de l'hydrogène.....	4
I.1.1 Le stockage sous pression.....	5
I.1.2 Le stockage liquide (cryogénique).....	5
I.1.3 Le stockage solide (absorption ou adsorption).....	6
I.2 L'accumulateur Nickel Métal-Hydrure (NiMH).....	7
I.2.1 Généralités.....	7
I.2.2 Performance des accumulateurs.....	10
I.3 Les hydrures.....	11
I.3.1 Les hydrures métalliques.....	11
I.3.1.1 Formation des hydrures par réaction solide-gaz.....	12
I.3.1.1.1 Thermodynamique des hydrures métalliques.....	12
I.3.1.2 Formation des hydrures par réaction électrochimique.....	16
I.3.1.3 Equivalence entre les réactions solide-gaz et électrochimique.....	16
I.3.2 Les différentes familles des hydrures métalliques réversibles.....	17
I.4 Le composé NiTi.....	19
I.4.1 Diagramme de phase du système Ni-Ti.....	19
I.4.2 NiTi : un composé aux propriétés remarquables.....	20

I.4.3 Structures cristallographiques.....	21
I.4.3.1 L'austénite.....	22
I.4.3.2 La martensite.....	22
I.4.3.3 La phase NiTi₂.....	23
I.5 Propriétés d'hydrogénation du composé NiTi.....	24
I.5.1 Réaction solide-gaz.....	24
I.5.1.1 Hydrogénation du NiTi austénitique.....	24
I.5.1.2 Hydrogénation du NiTi martensitique.....	25
I.5.2 Réaction électrochimique.....	26
I.5.2.1 Activation et durée de vie de l'électrode négative.....	26
I.5.2.1.1 Définition.....	26
I.5.2.1.2 Comportement électrochimique des composés NiTi.....	26
I.6 Réactivité du composé NiTi en milieu oxydant.....	27
I.6.1 Oxydation sous air et sous oxygène.....	27
I.6.2 Réactivité électrochimique dans KOH.....	28

Bibliographie

CHAPITRE II : Introduction à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1 Equation de Schrödinger stationnaire non relativiste.....	30
II.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	31
II.3 Approximations de champ moyen.....	32
II.3.1 Approximation de Hartree.....	32
II.3.2 Approximation de Hartree-Fock.....	33
II.3.3 Approximation de Hartree Fock Slater.....	35
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	36
II.5.1 Modèle de thomas et Fermi.....	36
II.5.2 Théorèmes Hohenberg et Kohn.....	37

II.5.3 Equation de Kohn et Sham.....	38
II.5.4 Les approximations en DFT.....	39

Bibliographie

CHAPITRE III : Mise en œuvre de la DFT

III.1 Notion de pseudo-potentiel.....	43
III.1.1 Approximation de cœur gelé.....	43
III.1.2 Oscillation du potentiel dans la zone du cœur.....	44
III.1.3 La théorie de phillips et kleinman.....	47
III.1.4 Critères.....	49
III.2 Types de pseudo potentiels.....	49
III.2.1 Pseudo potentiel à norme conservée.....	49
III.2.2 Pseudo-potentiel ultra doux.....	52
III.3 Correction non linéaire de cœur.....	54
III.4 Générer un pseudo-potentiel atomique.....	55
III.5 Méthodes de calculs.....	56
III.5.1 Les bases de projection.....	56
III.5.1.1 Les bases d'onde planes.....	56
III.5.2 Code de calculs.....	61

Bibliographie

CHAPITRE IV : Analyse des résultats et discussion

IV.1 Modèles cristallographiques et détails de calcul.....	62
IV.2 Résultats et discussion.....	65
IV.2.1 Substitution unique.....	67
IV.2.1.1 Enthalpie de la formation et évolution de la géométrie.....	67
IV.2.1.1.1 Substitution sur le site Ti.....	67

IV.2.1.1.2 Substitution sur le site de Ni.....	71
IV.2.1.2 Structure électronique.....	73
IV.2.2 Co-substitution.....	75
IV.3 Conclusion.....	77

Bibliographie

Conclusion générale	78
----------------------------------	-----------

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Capacités volumiques des différents modes de stockage d'hydrogène.....	4
Figure I.2 : Schéma d'un accumulateur NiMH pendant la décharge.....	7
Figure I.3 : (a) Courbes PCT pour un système idéal métal-hydrure avec $T_1 < T_2 < T_3 < T_c < T_4$ montrant la transformation de phase solution solide ($\alpha_{\max}$) vers la phase hydrure ($\beta_{\min}$); (b) Représentation relative à la loi de Van't Hoff.....	12
Figure I.4 : Phénomène d'hystérésis dans un cas réel.....	15
Figure I.5 : Courbe PCT pour un système métal-hydrure avec formation de deux phases hydrure β et γ	15
Figure I.6 : Diagramme de phases du système Ni-Ti.....	20
Figure I.7 : Structure cristallographique du NiTi sous forme austénitique.....	22
Figure I.8 : Structure cristallographique du NiTi sous forme martensitique.....	22
Figure I.9 : Structure cristallographique de NiTi ₂	23
Figure I.10 : Courbes PCT de désorption de l'hydrogène de NiTi austénitique à différentes températures (en °C).....	24
Figure I.11 : Structure quadratique (I4/mmm) de l'hydrure NiTiD _{1,4}	25
Figure III.1 : (A) une représentation de la structure d'un atome réel, (B) une représentation de l'atome dans le cadre de l'approximation des cœur-gelés.....	44
Figure III.2 : Exemple de pseudo-fonction d'onde réelle.	45
Figure III.3 : Méthode de génération d'un pseudo-potentiel suivant le schéma de Trouillier -Martins.....	55
Figure III.4 : Exemple de procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide par une méthode de type ondes planes-pseudo-potentiels.	60
Figure IV.1 : Modeles cristallographiques de la maille conventionnelle (a) et la maille primitive (b) de NiTiH.....	63
Figure IV.2 : Enthalpies de formation de NiTi _{1-x} B _x H (B= Mg, Zr) en fonction de la concentration de Mg et Zr.....	69
Figure IV.3 : Volumes unitaires (V) de NiTi _{1-x} B _x H (B= Mg, Zr) en fonction de la concentration de Mg et Zr.....	69
Figure IV.4 : Total et partiel DOS de NiTiH avec ou sans substitutions.....	74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Positions atomiques dans NiTi_2	23
Tableau I.2 : Positions atomiques des atomes de Ti, Ni et H dans $\text{NiTiD}_{1.4}$	25
Tableau IV.1 : Paramètres structuels de la maille Primitive NiTiH	63
Tableau IV.2 : Paramètres structuels de la maille conventionnelle NiTiH	65
Tableau IV.3 : Enthalpie de formation et volume unitaire calculés pour le NiTiH	66
Tableau IV.4 : Enthalpies de formation et volumes unitaire calculés pour les différentes substitutions.....	68
Tableau IV.5 : Paramètre structuels calculés pour $\text{NiTi}_{0,875} \text{B}_{0,125}\text{H}$ (B= Mg, Zr).....	70
Tableau IV.6 : Enthalpies de formation et volumes unitaires calculés pour $\text{Ni}_{0,875} \text{A}_{0,125}\text{TiH}$ (A= Cu, Cr) et NiTiH	71
Tableau IV.7 : Paramètre structuels calculés pour $\text{Ni}_{0,875} \text{A}_{0,125}\text{TiH}$ (A= Cu, Cr).....	72
Tableau IV.8 : Distance (Å) entre l'atome d'hydrogène et atomes adjacents.....	73
Tableau IV.9 : Enthalpies de formation et volumes unitaires calculés pour $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{1-x} \text{B}_x\text{H}$ (B= Mg, Zr) et NiTiH	76
Tableau IV.10 : Paramètres structuels calculés pour $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{1-x} \text{B}_x\text{H}$ (B= Mg, r).....	77

Introduction

Le développement rapide de l'électronique portable (téléphonie, micro-ordinateurs portables...etc.) et l'essor des véhicules électriques suscite un intérêt majeur pour la recherche des systèmes de stockage d'énergie compactes et légers. Depuis plus d'un siècle les accumulateurs Nickel Cadmium (NiCd) sont utilisés à cette fin.

Parmi les récentes générations de batteries, les accumulateurs Nickel-Métal Hydrure (NiMH) ont émergé.

Les alliages de type AB à base de NiTi sont apparus comme des candidats potentiels pour le stockage d'hydrogène, comme électrode négative des accumulateurs NiMH, en raison de leur bonne capacité de stockage d'hydrogène [1], de leur bonne réactivité électrochimique à température ambiante [2, 3] et de leur résistance à la corrosion dans un bain de KOH [4, 5].

Cependant, la capacité expérimentale de décharge d'hydrogène du composé NiTi, qui est d 250 mA/h [6, 7] est nettement inférieure à sa capacité de charge maximale atteinte, soit environ 370 mA/h correspondant à l'hydrure NiTiH_{1,5} [8]. Afin d'améliorer ses propriétés de stockage d'hydrogène, à savoir la capacité de décharge et la capacité de stockage d'hydrogène, de nombreuses recherches ont été menées, où plusieurs stratégies ont été adoptées, notamment en proposant une nouvelle méthode de synthèse des alliages [7, 9] ainsi que la substitution/dopage par d'autres éléments [10-13].

Les méthodes de fusion à l'arc, de fusion par induction et de production des lingots en vrac ont été les plus utilisées pour synthétiser les alliages à base de NiTi. Actuellement, la mécano-synthèse est considérée comme une approche très prometteuse pour la synthèse de divers alliages [14]. Récemment, Nobuki et al. [9] ont utilisé un broyage à billes à court terme pour synthétiser le NiTi au lieu d'un broyage à long terme.

Une autre approche est considérée pour modifier les propriétés des matériaux, elle consiste en la substitution/dopage par des éléments différents et diverses concentrations, les métaux de transition sont généralement choisis pour améliorer les propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages de type AB à base de NiTi [10-13, 15].

Parmi les autres éléments, le magnésium (Mg) est le plus utilisé pour la substitution/dopage du composé NiTi, en raison de sa capacité de stockage élevée d'environ 7,6 % en poids, sa faible densité et son faible coût, l'hydrure de magnésium (MgH₂) a suscité beaucoup d'intérêt en tant que support de stockage d'hydrogène potentiel et prometteur [15-19]. Cependant, sa température élevée de désorption de l'hydrogène et son énergie d'activation élevée ont sérieusement limité son utilisation dans une large gamme d'applications pratiques [1]. C'est pourquoi les alliages de stockage d'hydrogène à base de Ni-Ti-Mg ont été largement étudiés [1, 20, 21]. Les matériaux MgH₂ dopés au NiTi ont montré une amélioration importante des processus de déshydrogénation et d'hydrogénation grâce à l'ajout d'alliages intermétalliques de Ti comme catalyseurs [10, 19].

Des alliages ternaires nanocristallins $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}$ ($x = 0, 0,125, 0,25$) ont été préparés par broyage mécanique suivi d'un recuit [22]. Il a été constaté que la substitution de Ni par Mg améliorait non seulement la capacité de décharge mais aussi le cycle de vie des électrodes fabriquées [22]. Parallèlement, le composé $\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Ti}$ montre une augmentation du paramètre de maille de 3.018-3.048 Å [22]. Cependant, Li et al. [23] ont rapporté que l'apparition de la phase TiMg_3 CFC, qui ne contribue pas au stockage de l'hydrogène, a été proposée comme responsable de la diminution de la capacité de décharge électrochimique de la série $(\text{NiTi})_{1-x}\text{Mg}_x$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$) préparée par broyage mécanique (BM) [23]. Cependant, le cycle de vie de ce composé est amélioré en diminuant la perte de capacité par cycle de 7.0 à 1.5%. Huang et al. [20] ont synthétisé des poudres de $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ni}$ par BM et compression avec ajout de 10 % en poids de poudre de Ni. Parmi toutes les compositions obtenues, $\text{Mg}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}$ a présenté la plus grande capacité de stockage d'hydrogène à température ambiante (190 mAh/g), et le cycle de vie le plus long [20]. Rousselot et al. [21] ont préparé MgTi , $\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}$ et $\text{MgTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ par BM en ajoutant 10 % en poids de Pd. La capacité de décharge maximale de 536 mAh/g a été obtenue pour $\text{MgTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$.

En raison de son affinité avec l'atome d'hydrogène, le zirconium (Zr) a également été largement utilisé pour la substitution/dopage de NiTi [6, 7, 24-27]. La substitution de Ni par Zr a entraîné une augmentation de la capacité de décharge du NiTi [6, 7], tandis que Guiose et al. [11] ont rapporté qu'une augmentation de la capacité d'hydrogène de presque le double a été obtenue (de 1,4 H/u.f. à 2,6 H/u.f.) en raison de la substitution de Ti par Zr dans le composé NiTi. Cependant, en raison de la présence de fortes liaisons β -hydrure, qui entraîne une grande stabilité du composé [11], la quantité d'hydrogène absorbée n'a pas été entièrement désorbée pendant le cycle de décharge électrochimique. On a constaté que la stabilité de l'hydrure augmentait proportionnellement à l'augmentation de la teneur en Zr [11]. La co-substitution de Ni par Fe et Zr ($\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,125}\text{-Zr}_{0,125}\text{Ti}$) a permis d'améliorer la capacité de décharge et le cycle de vie ainsi que la cinétique d'absorption/désorption [6]. Szajek et al. [22] ont également rapporté que la substitution de Ni par Zr a amélioré la capacité de décharge ainsi que le cycle de vie des électrodes NiTi nanocristallines obtenues [22].

Par ailleurs, Emami et al [28] ont étudié expérimentalement l'eff et de la substitution de Ni par Cu ($0\% < \text{Cu} < 50\%$) dans le composé NiTi synthétisé par fusion par induction. Les propriétés de stockage de l'hydrogène se sont avérées dépendre de la transformation de phase (austénitique et martensitique) provoquée par la quantité de Cu. La capacité de décharge électrochimique est doublée avec la teneur en Cu, passant de 150 mAh/g pour NiTi à 300 mAh/g pour $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Ti}$, puis diminue à nouveau pour une plus grande quantité de Cu. Les auteurs ont conclu que 20% de Cu pourrait être considéré comme une quantité idéale à substituer pour atteindre des propriétés intéressantes et prometteuses : activation facile, bonne stabilité de cycle et cinétique améliorée.

Zhang et al. [29] ont étudié expérimentalement et théoriquement la structure des matériaux NiTi substitués par Cu ($x=0.1-0.3$) préparés par BM. Des calculs de premier principe ont été effectués pour étudier la stabilité des phases, les structures cristallines et électroniques. Ils ont trouvé [29] que $Ni_{1-x}Cu_xTi$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) ont une structure cubique Pm-3m où les paramètres du réseau augmentent proportionnellement à la teneur en Cu. Il a également été constaté que la stabilité des composés à base de NiTi diminue avec la diminution de la quantité de Cu, c'est-à-dire que $Ni_{0.7}Cu_{0.3}Ti$ est le composé le plus stable.

D'autres éléments de substitution/dopage tels que Fe [30, 31], Sn [29], Pd [32], Mn [22], Nb [33], B[34] et Co[4, 31 et 35] ont été rapportés pour modifier les propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages à base de NiTi.

Récemment, Anatoly et al [36] ont signalé que la cinétique de redistribution de l'hydrogène est déterminée par le coefficient de diffusion de l'hydrogène (CD), qui dépend à son tour de la taille des grains. Dans l'alliage nanocristallin $Ni_{50.9}Ti_{49.1}$ (at.%), le CD est trois fois supérieur à sa valeur dans l'alliage cristallin à gros grains.

Bien que plusieurs recherches aient été menées sur la substitution du Ni par d'autres éléments, à la connaissance des auteurs, très peu de publications sont disponibles dans la littérature sur la substitution du Ni par le Cr, tandis que la co-substitution n'a pas été rapportée jusqu'à présent.

Le présent travail est composé de quatre chapitres, dont une introduction et une conclusion.

Le premier chapitre, étant une synthèse bibliographique, est réservé pour les généralités relatives au stockage d'hydrogène, les hydrures. Ensuite nous avons abordé les propriétés structurales et les propriétés d'hydrogénation du composé NiTi.

Dans le deuxième et troisième chapitre, nous avons décrit les fondements, concepts, équations et approximations régissant la simulation atomistique par ordinateur basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour ce qui est du dernier chapitre, les effets de la substitution simple et de la co-substitution sur la thermodynamique du composé NiTiH sont étudiés, les différents modèles cristallographiques utilisés ainsi que le cadre numérique adopté pour l'exécution des calculs ab-initiaux utilisant le formalisme DFT sont décrits. Les résultats obtenus suite à la substitution simple et la co-substitution dans le NiTiH sont présentés et discutés.

Bibliographie

- [1] Zhou, N., and Ju, D. "Study on preparation and properties evaluation of Mg/Ni/Ti hydrogen storage material." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, 2014, pp. 19630–19636.
- [2] Panek, J., Serek, A., Budniok, A., Rowinski, E., and Lagiewka, E. "Ni + Ti composite layers as cathode materials for electrolytic hydrogen evolution." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 28, 2003, pp. 169–175.
- [3] Kellenberg, A., Vaszilcsin, N., Brandl, W., and Duteanu, N. "Kinetics of hydrogen evolution reaction on skeleton nickel and nickel–titanium electrodes obtained by thermal arc spraying technique." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, 2007, pp. 3258–3265.
- [4] Justi, E. W., Ewe, H. H., Kalberlah, A. W., Saridakis, N. M., and Schaefer, M. H. "Electrocatalysis in the nickel–titanium system." *Energy. Convers.*, vol. 10, 1970, pp. 183–187.
- [5] Gutjahr, M., Buchner, H., Beccu, K., and Säufferer, H. "A new type of reversible negative electrode for alkaline storage batteries based on metal alloy hydrides." *J. Power Sources*, vol. 4, 1973, pp. 79–91.
- [6] Makowiecka, M., Jankowska, E., Okonska, I., and Jurczyk, M. "Effect of Zr additions on the electrode characteristics of nanocrystalline TiNi-type hydrogen storage alloys." *J. Alloys Compd.*, vol. 388, 2005, pp. 303–307.
- [7] Jankowska, E., Makowiecka, M., and Jurczyk, M. "Electrochemical performance of sealed Ni–MH batteries using nanocrystalline TiNi-type hydride electrodes." *Renewable Energy*, vol. 33, 2008, pp. 11–15.
- [8] Soubeyroux, J. L., and Fruchart, D. "Structural study of the hydrides NiTiH_x (x=1.0 and 1.4)." *J. Alloys Compd.*, vol. 196, 1993, pp. 127–132.
- [9] Nobuki, T., Crivello, J. C., Cuevas, F., and Joubert, J. M. "Fast synthesis of TiNi by mechanical alloying and its hydrogenation properties." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, 2019, pp. 10770–10776.
- [10] Zhou, C., Fang, Z., Ren, C., Li, J., and Lu, J. "Effect of Ti intermetallic catalysts on hydrogen storage properties of magnesium hydride." *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 25, 2013, pp. 12973–80.
- [11] Guiose, B., Cuevas, F., Décamps, B., and Guégan, A. P. "Solid–gas and electrochemical hydrogenation properties of pseudo-binary (Ti, Zr) Ni intermetallic compounds." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, 2008, pp. 5795–5800.
- [12] Emami, H., and Cuevas, F. "Hydrogenation properties of shape memory Ti(Ni,Pd) compounds." *Intermetallics*, vol. 19, 2011, pp. 876–886.
- [13] Jurczyk, M. *Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, Singapore, 2018.

- [14] Nei, J., and Young, K. H. "Gaseous phase and electrochemical hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_1\text{Ni}_{44}\text{X}_5$ (X = Ni, Cr, Mn, Fe, Co, or Cu) for Nickel metal hydride Battery applications." *Batteries*, vol. 2, 2016, pp. 24.
- [15] Gennari, F. C., and Esquivel, M. R. "Structural characterization and hydrogen sorption properties of nanocrystalline Mg_2Ni ." *J. Alloys. Compd.*, vol. 459, no. 1–2, 2008, pp. 425–432.
- [16] Pozzo, M., Alfe, D., Amieiro, A., French, S., and Pratt, A. "Hydrogen dissociation and diffusion on Ni- and Ti-doped Mg (0001) surfaces." *J. Chem. Phys.*, vol. 128, 2008, pp. 094703.
- [17] Zou, J., Hao, G., Zeng, X., Zhou, S., Chen, X., and Ding, W. "Hydrogen storage properties of Mg-TM-La (TM = Ti, Fe, Ni) ternary composite powders prepared through arc plasma method." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, 2013, pp. 8852–8862.
- [18] Revesz, A., Gajdics, M., and Spassov, T. "Microstructural evolution of ball-milled Mg-Ni powder during hydrogen sorption." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, 2013, pp. 8342–8349.
- [19] Ouyang, L., Liu, F., Wang, H., Liu, J., Yang, X. S., Sun, L., and Zhu, M. "Magnesium-based hydrogen storage compounds: A review." *J. Alloys Compd.*, vol. 832, 2020, pp. 154865–69.
- [20] Huang, L. W., Elkedim, O., Nowak, M., Chassagnon, R., and Jurczyk, M. " $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ni}$ (x [0,0.5]) alloys prepared by mechanical alloying for electrochemical hydrogen storage: Experiments and first-principles calculations." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, 2012, pp. 14248–14256.
- [21] Rousselot, S., Guay, D., and Roué, L. "Comparative study on the structure and electrochemical hydriding properties of MgTi , $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}$ and $\text{MgTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ alloys prepared by high energy ball milling." *J. Power Sources*, vol. 196, 2011, pp. 1561–1568.
- [22] Szajek, A., Makowiecka, M., Jankowska, E., and Jurczyk, M. "Electrochemical and electronic properties of nanocrystalline $\text{TiNi}_{1-x}\text{M}_x$ (M = Mg, Mn, Zr; x = 0, 0.125, 0.25) ternary alloys." *J. Alloys Compd.*, vol. 403, 2005, pp. 323–328.
- [23] Li, X. D., Elkedim, O., Nowak, M., and Jurczyk, M. "Characterization and first principle study of ball milled Ti-Ni with Mg doping as hydrogen storage alloy." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, 2014, pp. 9735–9743.
- [24] Wakao, S., Sawa, H., Nakano, H., Chubachi, S., and Abe, M. "Capacities and durabilities of Ti–Zr–Ni alloy hydride electrodes and effects of electroless plating on their performances." *J. Less-Common Met.*, vol. 131, 1987, pp. 311–319.
- [25] Bouet, J., Knosp, B., Guégan, A. P., and Jordy, C. "Matériau hydrurable pour électrode négative d'accumulateur Nickel–hydrure et son procédé de préparation." French patent, 1992.
- [26] Jordy, C., Latroche, M., Guégan, A. P., Achard, J. C., Bouet, J., and Knosp, B. "Effect of partial substitution in TiNi on its structural and electrochemical hydrogen storage properties." *Z. Phys. Chem.*, vol. 185, 1994, pp. 119–130.

- [27] Cuevas, F., Latroche, M., Ochin, P., Dezellus, A., Fernandez, J. F., and Sanchez, C. "Influence of the martensitic transformation on the hydrogenation properties of $\text{Ti}_{50-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ alloys." *J. Alloys Compd.*, vol. 330-332, 2002, pp. 250–255.
- [28] Emami, H., Cuevas, F., and Latroche, M. "Ti(Ni,Cu) pseudobinary compounds as efficient negative electrodes for Ni–MH batteries." *J. Power Sources*, vol. 265, 2014, pp. 182–191.
- [29] Zhang, Z., Elkedim, O., Ma, Y. Z., Balcerzak, M., and Jurczyk, M. "The phase transformation and electrochemical properties of TiNi alloys with Cu substitution: Experiments and first-principle calculations." *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, 2017, pp. 1444–1450.
- [30] Jurczyk, M., Jankowska, E., Nowak, M., and Jakubowicz, J. "Nanocrystalline titanium-type metal hydride electrodes prepared by mechanical alloying." *J. Alloys Compd.*, vol. 336, no. 1–2, 2002, pp. 265–269.
- [31] Drenchev, B., and Spassov, T. "Electrochemical hydriding of amorphous And nanocrystalline TiNi-based alloys." *J. Alloys and Compounds*, vol. 441, 2007, pp. 197–201.
- [32] Emami, H., Souques, R., Crivello, J. C., and Cuevas, F. "Electronic and structural influence of Ni by Pd substitution on the hydrogenation properties of TiNi." *J. Solid State Chemistry*, vol. 198, 2013, pp. 475–484.
- [33] Abbasi, R., Farshid, S., and Bozorg, K. "Electrochemical and kinetic performance of amorphous/nanostructured TiNi-based intermetallic compound with Nb substitution synthesized by mechanical alloying." *J. Mat Res.*, vol. 33, no. 22, 2018, pp. 3774–3784.
- [34] Drenchev, B., and Spassov, T. "Influence of B substitution for Ti and Ni on the electrochemical hydriding of TiNi." *J. Alloys Compd.*, vol. 474, no. 1, 2009, pp. 527–530.
- [35] Emami, H., and Cuevas, F. "Cobalt induced multi-plateau behavior in TiNi-based Ni-MH electrodes." *Energy Storage Mater*, vol. 8, 2017, pp. 189–193.
- [36] Baturin, A., Lotkov, A., Grishkov, V., Rodionov, I., Kabdylkakov, Y., and Kudiiarov, V. "The effect of hydrogen on martensite transformations and the state of hydrogen atoms in binary TiNi-based alloy with different grain sizes." *Mater*, vol. 12, 2019, pp. 3956–3967.

Chapitre I :

NiTi, et le stockage d'hydrogène

I.1 Stockage de l'hydrogène [1]

Pour permettre sa redistribution ultérieure, l'hydrogène produit doit être stocké. Le principal défi lié au stockage de l'hydrogène réside dans sa nature en tant qu'élément le plus léger du tableau périodique. Bien qu'il renferme la plus grande quantité d'énergie par unité de masse, son inconvénient réside dans son faible volume massique (89 g d'H₂/m³ à 273 K). Il peut être stocké de trois manières distinctes : sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ces méthodes varient en termes de densités volumiques et gravimétriques, ainsi que de considérations de sécurité et de coûts.

Les modes de stockage de l'hydrogène se résument à trois principales catégories :

- Stockage sous pression (de 350 à 700 bars) ;
- Stockage liquéfié ($T \leq 20,4$ K) ;
- Stockage solide : (i) dans des hydrures métalliques, où l'hydrogène est absorbé (chimi-sorption), ou (ii) dans des composés carbonés tels que le charbon actif, les nano fibres et les nanotubes de carbone, où l'hydrogène est adsorbé (physisorption).

La figure I.1 expose les capacités volumiques de stockage proposées par ces divers modes. Cette représentation souligne distinctement la limitation du stockage sous contrainte, tandis qu'en revanche, elle met en lumière l'efficacité du stockage en phase solide au sein des hydrures métalliques. Cependant, tel que nous l'examinerons ultérieurement, la prise en compte exclusive de la capacité volumique se révèle insuffisante.

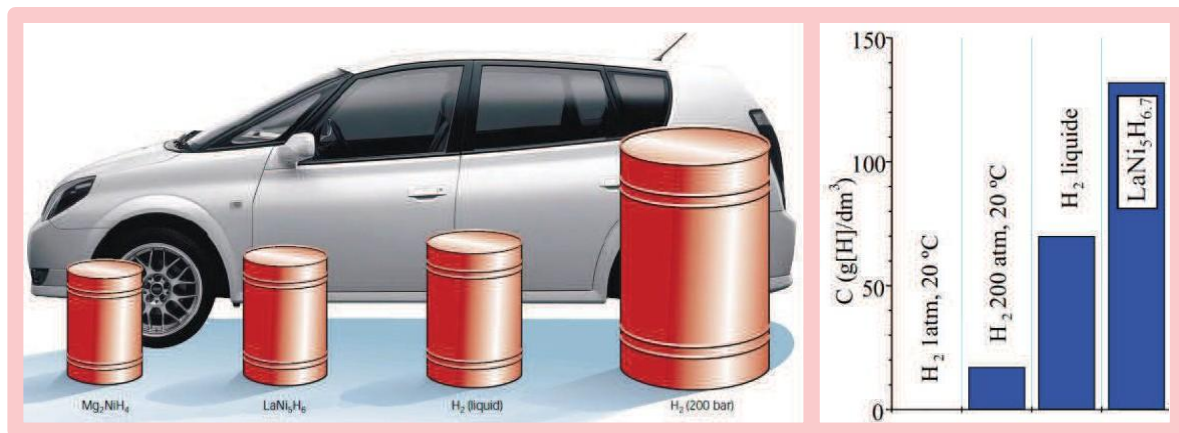


Figure I.1 : Capacités volumiques des différents modes de stockage d'hydrogène [2 ,3].

I.1.1 Le stockage sous pression [1]

Actuellement, la méthode la plus fréquemment employée est le stockage sous forme comprimée. L'hydrogène est stocké à des pressions oscillant entre 200 et 700 bars. Cependant, la compression de l'hydrogène consomme de l'énergie (environ 10% de l'énergie produite lors de la combustion de l'hydrogène). Les réservoirs peuvent varier de petites bouteilles de 10 L à de grands réservoirs de 10 000 L. Ils doivent être construits en un métal résistant à la corrosion et aux contraintes mécaniques. À une température de 293 K, la densité de l'hydrogène à l'état gazeux est de 0,0827 kg/m³ sous une pression de 1 bar, 14,49 kg/m³ sous 200 bars, 23,66 kg/m³ à 350 bars, et 38,60 kg/m³ à 700 bars. Ainsi, 1 kg d'hydrogène (nécessaire pour parcourir 100 km en voiture) occupera un volume de 12091 L à une pression d'un bar, de 69 L à 200 bars, 42 L à 350 bars et 25,75 L à 700 bars. Pour comparaison, les 6 kg d'essence nécessaires pour parcourir 100 km occupent seulement un volume de 8 L. Le stockage sous pression est privilégié en raison de la maîtrise technologique et de la rapidité de remplissage.

Cependant, cette méthode présente des inconvénients tels que :

- Une densité volumétrique faible (voir figure.I.1),
- Le besoin de construire des réservoirs robustes et résistants aux chocs, tout en étant adaptés aux véhicules.
- Enfin la technologie des vannes, capteurs, détendeurs, ...etc. doit être adaptée aux hautes pressions.

Il convient de mentionner qu'actuellement, ce dernier est le mode de stockage est utilisé pour la plupart des applications domestiques.

I.1.2 Le stockage liquide (cryogénique) [1]

Pour cette approche, l'hydrogène est refroidi à -253 °C, passant à l'état liquide et obtenant ainsi une densité énergétique plus élevée, comme illustré dans la figure I.1. Toutefois, ce mode de stockage est très énergivore durant le processus de refroidissement (environ 25% de l'énergie générée lors de la combustion de l'hydrogène).

Des avancées technologiques significatives ont été accomplies pour maîtriser le stockage de l'hydrogène à des températures très basses. En effet, lorsque l'hydrogène se réchauffe, cela entraîne une augmentation de la pression au-dessus du liquide (pression de vapeur saturante). Afin de contrôler cette surpression, une fuite dynamique est créée, phénomène connu sous le nom de "boil-off". Cependant, cette fuite se traduit par une perte d'hydrogène estimée à environ 1 à 2% par jour. Par exemple, un réservoir d'hydrogène liquide inutilisé pendant plus de deux mois se videra complètement.

Afin de minimiser les pertes thermiques par convection, le réservoir est équipé d'une double paroi, avec un espace entre les deux parois contenant soit des super-isolants, soit de l'air liquide, l'un des matériaux offrant les meilleures propriétés isolantes. Les réservoirs sont fabriqués en acier ou en matériaux composites pour réduire leur masse. À une température de 20 K et une pression de 1 bar, la densité de l'hydrogène à l'état liquide est de 71,1 kg/m³, soit beaucoup plus élevée que celle de l'hydrogène gazeux sous pression

Les avantages de cette méthode de stockage de l'hydrogène comprennent :

- Une occupation moindre d'espace par le réservoir par rapport à un réservoir sous pression ;
- Une maîtrise du processus de remplissage grâce à des stations-service spécialisées déjà existantes (par exemple, développées en collaboration avec l'industrie spatiale, qui est le principal utilisateur d'hydrogène liquide).

Cependant, des défis persistent dans la conservation de l'hydrogène liquide, tels que :

- La nécessité d'utiliser des cryostats à forte isolation thermique,
- Le phénomène de *boil-off* (évaporation par échauffement).

Il est important de souligner que même si la capacité volumique est 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux, le volume total du réservoir en raison des couches isolantes, sera pratiquement équivalent à celui d'un réservoir sous pression contenant la même quantité d'hydrogène.

1.1.3 Le stockage solide (absorption ou adsorption) [1]

Le stockage de l'hydrogène peut être réalisé dans des hydrures métalliques, une technique déjà connue et mise en œuvre. En effet, l'hydrogène a la capacité de réagir de manière réversible avec divers métaux et alliages. Il entre en réaction avec différentes poudres métalliques, créant ainsi un stockage solide à basse pression. Les hydrures métalliques présentent une densité énergétique similaire à celle de l'essence.

Cette méthode de stockage implique l'utilisation d'un réservoir rempli de métaux spécifiques tels que V, Pd, Mg, ou de composés intermétalliques (AB_n, où A peut-être une terre rare comme La, un alcalino-terreux comme Mg, ou un métal de transition comme Ti, Zr, et B est un métal de transition comme Fe, Ni, Cu). Ces matériaux peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux métalliques, formant des liaisons chimiques. On distingue deux classes d'hydrures : les hydrures à hautes températures et les hydrures à basses températures. La pression de dissociation dépend de la température, variant de 2 à 10 bars pour des températures de 0 à 100 °C et atteignant 30 à 50 bars à des températures plus élevées. La désorption se produit à basse pression. Il est crucial que l'hydrogène absorbé soit aussi pur que possible pour préserver les propriétés absorbantes du matériau. Les densités

énergétiques sont relativement faibles pour les hydrures à basse température (1,5 MJ/kg) mais augmentent pour les hydrures à haute température (4 MJ/kg). Dans le cas des hydrures métalliques, le pouvoir de stockage est souvent tel que la quantité d'hydrogène présente dans 1 cm³ d'un hydrure peut dépasser celle dans 1 cm³ d'hydrogène liquide. Le poids d'hydrogène adsorbé, exprimé en pourcentage du poids de l'alliage métallique ou du métal adsorbant, reste inférieur à 7,6% (cas limite du magnésium pur). L'utilisation d'hydrures métalliques pour le stockage d'hydrogène vise à minimiser les risques liés au stockage de grandes quantités d'hydrogène.

Cette approche présente d'autres avantages, notamment des pressions relativement faibles à température ambiante et la production d'hydrogène très pur. Cependant, comme toutes les méthodes, elle comporte quelques inconvénients tels qu'une densité énergétique encore limitée (140 kg/m³), une cinétique de remplissage lente à basse température et des coûts élevés pour certains métaux tels que V, Zr, et les terres rares.

I.2 L'accumulateur Nickel Métal-Hydrure (NiMH) [4]

I.2.1 Généralités [5, 6]

Un accumulateur constitue un système électrochimique réversible qui permet la production et le stockage d'énergie électrique à travers deux réactions électrochimiques se déroulant sur deux électrodes immergées dans une solution appelée électrolyte. Les réactions chimiques impliquées sont des réactions d'oxydation et de réduction. Un accumulateur NiMH (voir figure I.2) se compose d'une électrode positive contenant de l'hydroxyde de nickel et d'une électrode négative constituée d'un composé intermétallique hydrurable. Ces deux électrodes sont électriquement isolées l'une de l'autre par un séparateur, prévenant ainsi tout court-circuit dans le système. L'électrolyte employé est de la potasse concentrée (KOH 8,7M).

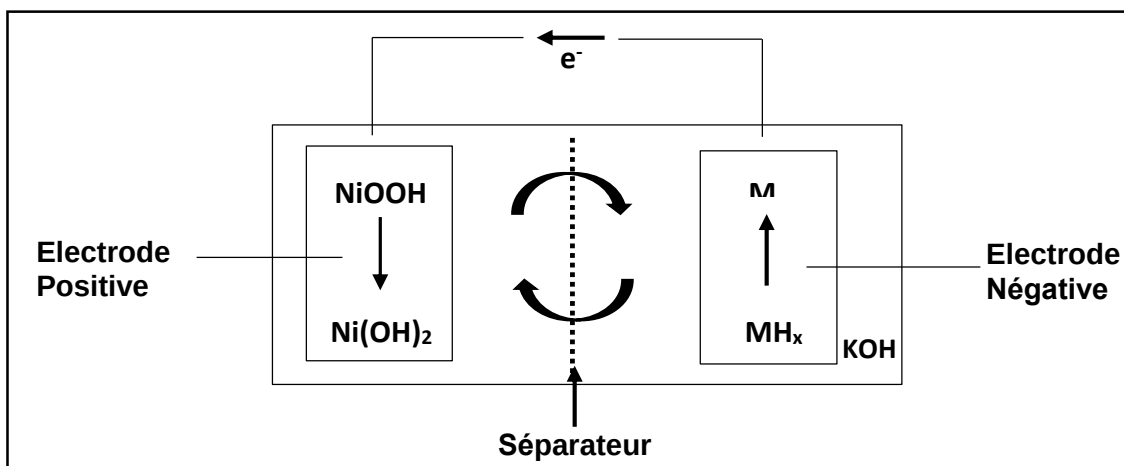


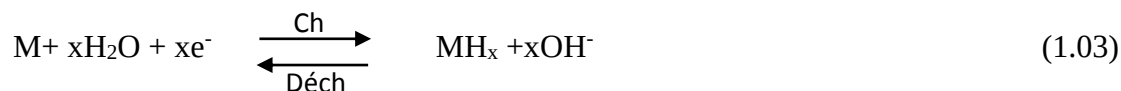
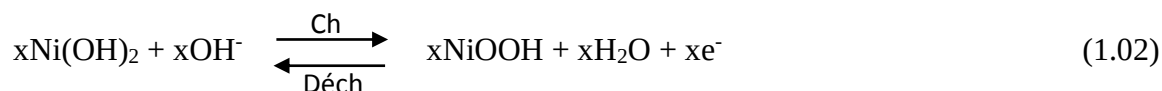
Figure I.2 : Schéma d'un accumulateur NiMH pendant la décharge [4].

La solution potassique (KOH) et l'électrode positive constituée de NiOOH/Ni(OH)₂ sont des composants communs dans la conception des accumulateurs NiCd et NiMH. De plus, le potentiel d'équilibre du couple hydrure métallique/composé intermétallique, qui est d'environ -0,8 V à pH = 14 par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), se rapproche de celui du couple Cd/Cd(OH)₂ (E° = -0,809 V à pH = 14 Vs ENH). Ces similarités ont facilité le remplacement du Cd par un composé intermétallique en tant que matière active de l'électrode négative. En outre, si la pression de dissociation de l'hydrure est inférieure à 1 atm, ces électrodes ne s'auto-déchargent pas dans l'électrolyte car :

$$E^\circ (\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,828 \text{ V vs ENH} < E^\circ (\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}) \approx E^\circ (\text{M}/\text{MH}) \quad (1.01)$$

Le potentiel d'équilibre du couple NiOOH/Ni(OH)₂ étant de +0,49 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), le potentiel théorique de l'accumulateur est ainsi de 1,3 V.

Les réactions électrochimiques principales qui se produisent entre les deux électrodes lors de la charge (ch) et de la décharge (d) peuvent être formulées comme suit :



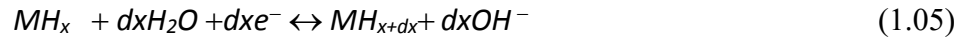
Cycle de charge : l'électrode positive subit l'oxydation de l'espèce Ni(OH)₂ (le nickel passe d'un degré d'oxydation +II à un degré d'oxydation +III), tandis que l'électrode négative subit la réduction de l'eau. La réduction de l'eau génère de l'hydrogène, qui est ensuite absorbé par le composé intermétallique. Notons que l'absorption de cet atome correspond au stockage d'un électron dans l'électrode négative.

Cycle de décharge : les réactions inverses se produisent. L'électrode positive subit la réduction de l'ion Ni (passage d'un état trivalent à un état divalent), et l'électrode négative subit l'oxydation de l'eau. À ce moment, l'accumulateur libère l'énergie stockée : l'hydrogène fixé dans le composé intermétallique diffuse vers l'interface métal-électrolyte, et un électron est libéré de la recombinaison de cet atome d'hydrogène avec un ion OH⁻ :

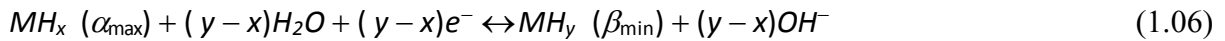


Le processus de charge et de décharge de l'électrode négative s'effectue par absorption et désorption de l'hydrogène. Selon l'état de charge de l'électrode négative, les réactions d'hydrogénation qui se déroulent dans le composé intermétallique peuvent être explicitées par :

L'absorption de l'hydrogène en solution solide (α)*



- L'absorption de l'hydrogène qui entraîne la transformation de phase, solution solide ($\alpha_{\max}$)* $\rightarrow$ phase hydrure $\beta_{\min}$ *



Le potentiel électrochimique d'équilibre de ces réactions se déduit de la relation de Nernst à PH = 14 et à T = 25°C :

$$E (V) = -0,828 - 0,0296 \log P_{H_2} (\text{bar}) \text{ Vs ENH} \quad (1.07)$$

Cette formulation indique que le potentiel redox de l'électrode négative est influencé par la pression en hydrogène. À une pression d'équilibre de 1 atm, le potentiel d'équilibre de l'électrode négative est alors équivalent à celui de l'électrode à hydrogène en milieu basique 1M, soit $E^\circ = -0,828V$. Ce potentiel diminue de 30 mV par décade de pression et est donc dépendant de l'état de charge.

À noter que l'électrode positive NiOOH/Ni(OH)₂, souvent désignée sous le nom d'"électrode de nickel", implique le couple oxyhydroxyde/dihydroxyde de nickel. La réaction (I.2) constitue en réalité une représentation simplifiée de la réaction d'oxydo-réduction de NiOOH. Des espèces intermédiaires insolubles interviennent au cours de cette réaction.

Pour éviter l'augmentation de pression à l'intérieur de la batterie et la décomposition de l'électrolyte, on favorise le phénomène de recombinaison d'oxygène. L'électrode de nickel est limitante ; elle se charge en premier et l'oxygène commence à s'en dégager selon la réaction :



L'oxygène généré est dirigé vers l'électrode métal-hydrure, où il subit une réduction à l'interface métal-hydrure/électrolyte, donnant ainsi naissance à de l'eau :



I.2.2 Performances des accumulateurs [4]

Divers paramètres cruciaux permettent une évaluation comparative des différentes technologies d'accumulateurs. Ces critères incluent :

La tension, définie comme la différence de potentiel entre les réactions redox se produisant simultanément aux électrodes positive et négative.

La capacité, représentant la quantité totale d'électricité impliquée dans la réaction électrochimique. La quantité d'électricité ΔQ débitée à un courant d'intensité I fixé et constant pendant une durée déterminée Δt est définie par l'équation :

$$\Delta Q(\text{Coulomb}) = I(\text{Ampère}) * \Delta t(\text{heure}) \quad (1.10)$$

Elle est exprimée en ampères-heures ou en coulombs (1 Ah = 3600 Coulombs). Généralement, cette quantité est rapportée à la masse de matière active (Ah/g).

La puissance massique, en watt par kilogramme (W/kg), représente la puissance (énergie électrique fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse d'un accumulateur :

$$P(\text{Watt/Kilogramme}) = \frac{U(\text{volt}) * I(\text{Ampère})}{m(\text{Kilogramme})} \quad (1.11)$$

L'énergie électrique W fournie pendant une même durée de temps vaut :

$$W(\text{joule}) = U(\text{volt}) * \Delta Q(\text{Ampère.heure}) \quad (1.12)$$

L'énergie est exprimée en joules (J), mais on peut également utiliser le watt-heure (Wh), qui est l'énergie fournie par un moteur de puissance égale à 1 watt pendant la durée d'une heure, soit 1 Wh = 1 W x 3600 s = 3600 J. L'énergie électrique peut également s'exprimer en Wh/kg (densité d'énergie massique) ou en Wh/l (densité d'énergie volumique).

La durée de vie en cyclage désigne le nombre de cycles de charge/décharge pouvant être effectué avec une perte de densité d'énergie donnée (pour les applications portables, l'accumulateur doit restituer un niveau d'énergie supérieur à 80% de son énergie nominale [7]; ordre de grandeur souhaité ~1000 cycles).

Le taux d'autodécharge représente l'aptitude de l'accumulateur à maintenir sa capacité spécifique lorsque la batterie n'est pas en fonctionnement.

I.3 Les Hydrures [8]

Un composé hydrure est une association chimique de l'hydrogène avec d'autres éléments. Initialement, le terme "hydrure" était spécifiquement réservé aux composés contenant des métaux, mais sa définition a été élargie pour inclure des composés où l'hydrogène est directement lié à un autre élément, et où l'hydrogène agit en tant qu'élément électronégatif.

Environ la moitié des métaux du tableau périodique des éléments chimiques peuvent absorber des quantités significatives d'hydrogène [9], offrant ainsi la possibilité de choisir le matériau dans lequel les atomes d'hydrogène seront incorporés. À titre d'exemple, la densité d'atomes d'hydrogène/cm³ dans le dihydrure de vanadium est de $11,4 \times 10^{22}$, équivalant au double de celle de l'hydrogène solide à 4,2 K° [10]. De plus, la densité volumique de l'hydrogène stocké dans les métaux est environ 60% plus élevée que celle de l'hydrogène liquide [11].

Cependant, ces hydrures métalliques sont généralement lourds et coûteux par rapport à la quantité d'hydrogène stockée, et leurs structures cristallines sont souvent complexes. De plus, le potentiel d'insertion dépend de divers facteurs tels que la taille et la forme du trou d'insertion, la nature chimique des atomes environnants et les distances entre les atomes d'hydrogène et leurs voisins.

Les hydrures peuvent être classés en fonction des types de liaisons et de la nature des substances liées :

- Hydrures métalloïdiques à liaison covalente ;
- Hydrures métalliques ou intermétalliques ;
- Hydrures ioniques ;
- Hydrures à liaison covalente.

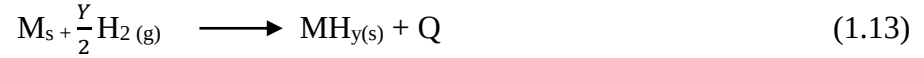
Dans les hydrures contenant des éléments des groupes principaux, l'électronégativité d'un élément par rapport à l'hydrogène détermine si le composé relève des deux premiers types. Les métaux électropositifs, situés à gauche du tableau périodique, forment généralement des hydrures covalents, bien que la silane (SiH₄) soit une exception, étant un hydrure métallique [12] caractérisé par sa supraconductivité [13].

I.3.1 Les hydrures métalliques

Certains métaux ou composés intermétalliques interagissent avec l'hydrogène, créant ainsi des composés désignés sous le terme d'hydrures. Généralement, ces hydrures présentent également des propriétés métalliques. La réaction d'hydrogénation est réversible et dépend de la pression d'hydrogène et de la température. [4]

I.3.1.1 Formation des hydrures par réaction solide-gaz [4]

La formation de l'hydruire est décrite globalement par la relation suivante :



Cette réaction est exothermique. Q représente la quantité de chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène. On peut distinguer 5 étapes lors de l'hydrogénation :

- i. adsorption de la molécule d'hydrogène sur la surface du composé intermétallique (physisorption).
- ii. dissociation de la molécule d'hydrogène à la surface du composé intermétallique (chimisorption).
- iii. pénétration de l'hydrogène à la surface du composé intermétallique.
- iv. diffusion des atomes d'hydrogène absorbés dans le réseau métallique.
- v. transformation de phase métal-hydruire.

I.3.1.1.1 Thermodynamique des hydrures métalliques

a) Cas idéal

Les caractéristiques thermodynamiques des hydrures métalliques sont généralement dérivées des isothermes pression-composition obtenues par la méthode solide-gaz. Une courbe pression-composition-température (PCT) est générée en suivant, à température constante, les variations de la pression d'hydrogénation ($P_{(H_2)}$) en équilibre avec le composé, en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène absorbés par atome métallique (H/M). La figure I.3 illustre le cas idéal des courbes PCT à différentes températures

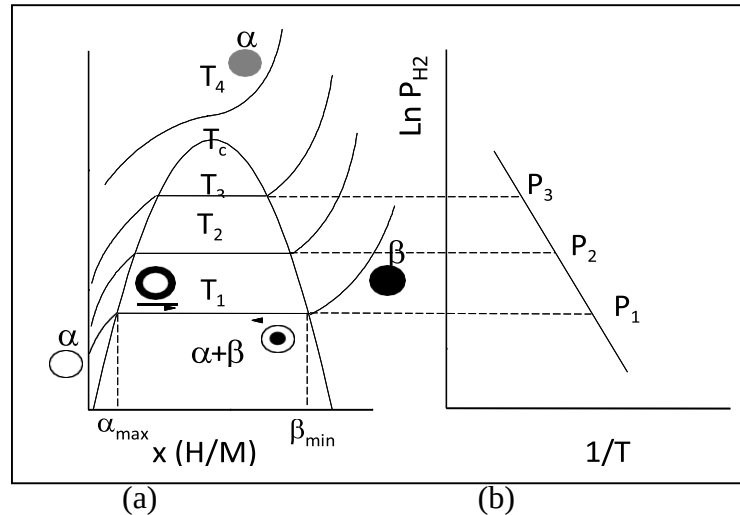


Figure I.3 : (a) Courbes PCT pour un système idéal métal-hydruire avec $T_1 < T_2 < T_3 < T_c < T_4$ montrant la transformation de phase solution solide (α_{max}) vers la phase hydruire (β_{min}); (b) Représentation relative à la loi de Van't Hoff [6]

On y distingue trois parties pour toutes températures inférieures à une température critique T_c :

Pour $x < \alpha_{\max}$, la pression d'hydrogénation varie fortement avec la concentration en hydrogène. A ces faibles teneurs en H existe une solution solide monophasée, nommée phase α , qui correspond à l'insertion désordonnée des atomes d'hydrogène dans le réseau métallique. La réaction d'absorption/désorption de l'hydrogène qui se produit est décrite par :



La variation de la pression d'hydrogénation avec la concentration en hydrogène s'explique par la règle de Gibbs. Selon cette règle des phases, la variance v du système est donnée par la relation :

$$v = c + n - \varphi \quad (1.15)$$

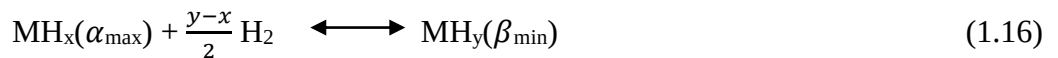
Avec c , le nombre de constituants indépendants (différence entre le nombre de constituants et le nombre d'équations qui les lient) ;

n , le nombre de variables intensives dont dépend l'équilibre (ici $n = 2$ pour la pression et la température) et φ le nombre de phases.

Dans cette zone, il y a deux constituants ($c = 2$) : l'hydrogène et le composé intermétallique qu'aucune relation ne lie, et deux phases ($\varphi = 2$) : le gaz et le solide.

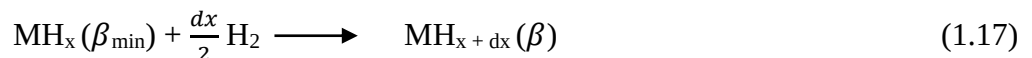
La variance est alors égale à deux : à une température donnée, la pression varie avec la concentration en hydrogène.

Pour $\alpha_{\max} < x < \beta_{\min}$, la pression d'hydrogénation ne varie pas quand la concentration en hydrogène augmente. C'est un domaine où coexistent la phase α citée précédemment et une phase hydrure notée β . Cette phase β de composition $x = \beta_{\min}$ provient de la transformation de la phase α saturée de composition $x = \alpha_{\max}$ selon la réaction :



En effet, ce domaine biphasé est selon la règle de Gibbs monovariant ($v = c + n - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1$) : trois espèces chimiques (hydrogène, métal et hydrure) sont reliées par la constante d'équilibre de la réaction 1.16 et il y a trois phases (gaz, α et β). La variance étant égale à un, à une température donnée, la pression est fixée et on observe un plateau ou palier de pression tant que la transformation de la phase α vers la phase β n'est pas terminée.

pour $x > \beta_{\min}$, la pression d'hydrogène dépend à nouveau de la concentration en hydrogène (la variance est de deux : $v = 2 + 2 - 2 = 2$). La phase α a totalement disparu au profit de la phase β qui continue de s'enrichir en hydrogène sous forme de solution solide quand la pression augmente selon la réaction :



b) Influence de la température sur les courbes PCT

Quand on considère plusieurs isothermes réalisées à différentes températures (figure I.3a), on constate que :

- la pression de plateau augmente quand la température s'élève. L'hydruure est de moins en moins stable.
- La longueur du plateau diminue quand la température augmente ce qui implique une diminution de la capacité d'absorption en hydrogène. Au-delà de la température critique T_c , ce plateau n'existe plus : on ne peut former que la solution solide d'hydrogène.

La figure I.3b, quant à elle, montre que la pression de plateau P_{H_2} est reliée à la température T par la relation de Van't Hoff :

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.18)$$

avec R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

En mesurant des isothermes à différentes températures, il est possible de déterminer les données thermodynamiques (enthalpie ΔH et entropie ΔS) de la réaction hydrogène-métal lors de la transformation de la phase α vers la phase β en considérant que ces données sont constantes dans la gamme de température étudiée. La variation d'entropie est reliée au changement d'ordre des atomes d'hydrogène pendant la transformation d'une mole d'hydrogène gazeux en deux protons H absorbés dans le métal ($\Delta S \sim -130 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$). L'enthalpie, quant à elle, caractérise la stabilité de l'hydruure : plus la pression du plateau est basse, plus l'hydruure est stable, et plus l'énergie de décomposition de l'hydruure est élevée. L'enthalpie pour une pression de plateau de 1 atm à la température ambiante est d'environ $-40 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ H}_2$.

c) Cas réel

L'allure des courbes décrites figure I.3a correspond en fait à un cas idéal. En réalité, la pression d'hydrogène en absorption est supérieure à celle en désorption : c'est le phénomène d'hystérésis (figure I.4.). Plusieurs propositions ont été avancées pour tenter d'expliquer ce phénomène, lequel est généralement attribué à un excès d'énergie nécessaire pendant l'absorption pour vaincre les contraintes associées à la dilatation du réseau [14, 15].

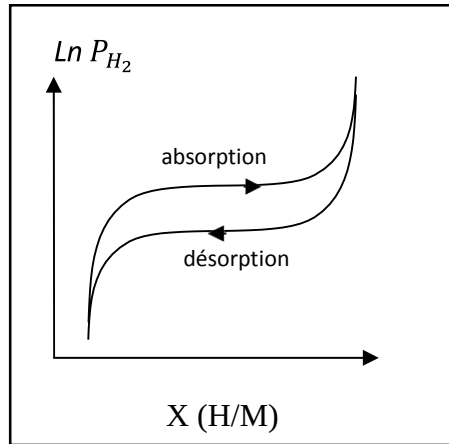


Figure I.4 : Phénomène d’hystérésis dans un cas réel.

La pression de plateau est très sensible à la composition des échantillons. Des inhomogénéités chimiques dans le composé se traduisent par une inclinaison du plateau sur la courbe PCT. En effet, le plateau d’un composé non recuit est généralement plus incliné que celui du même composé après recuit [16, 17].

Dans certains systèmes, l’hydrogénation par voie solide-gaz conduit à la formation de plusieurs phases hydrures avec différents plateaux de pression. C’est le cas par exemple des systèmes TiFe ou ZrNi où deux phases hydrures notées β et γ sont formées (figure I.5). Dans le système TiFe deux plateaux ont été observés à 40°C avec formation des hydrures TiFeH et TiFeH₂ respectivement à 7 et 15 bar [18]. Dans le système ZrNi, les deux hydrures formés à 200°C sont ZrNiH et ZrNiH₂ respectivement à 10⁻⁴ et 10⁻¹ bar [19].

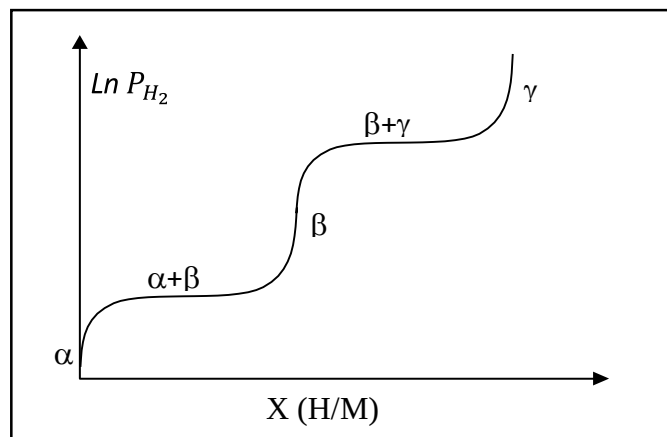


Figure I.5 : Courbe PCT pour un système métal-hydrure avec formation de deux phases hydrure β et

γ .

Quelques systèmes absorbent l'hydrogène sous forme de solution solide. La courbe PCT ne présente alors pas de plateau de pression. C'est le cas notamment du composé binaire NiTi [20], qui est l'objet de cette étude, et des alliages de structure cubique centrée à base de vanadium

I.3.1.2 Formation des hydrures par réaction électrochimique [4]

Les processus de charge et de décharge par réaction électrochimique se font en plusieurs étapes :

- i. Une réaction de transfert de charge à la surface de l'électrode négative:



L'atome d'hydrogène produit lors de la réduction de l'eau, est adsorbé (H_{ads}) sur le métal.

- ii. Pénétration de l'atome adsorbé à la surface de l'électrode par franchissement d'une barrière d'énergie ($H_{ads} \rightarrow H_{abs}$).
- iii. Diffusion de l'hydrogène absorbé dans le réseau métallique.
- iv. Transformation de phase métal $\alpha \rightarrow$ hydrure β

I.3.1.3 Equivalence entre les réactions solide-gaz et électrochimique [4]

L'obtention d'un hydrure par réaction solide-gaz ou électrochimique est thermodynamiquement équivalente. Effectivement, les espèces de départ (MH_x) et d'arrivée (MH_y) sont les mêmes dans les équations (I.6) et (I.16). La seule différence observée lors de l'hydruration par réaction électrochimique est l'absence de l'étape de dissociation de la molécule de dihydrogène : l'hydrogène se trouve sous forme atomique après la réduction électrochimique de la molécule H_2O .

Deux relations permettent de faire le lien entre ces deux modes d'obtention des hydrures :

- La première, de nature thermodynamique, relie la pression d'équilibre de l'hydrogène P_{H_2} dans la phase gaz au potentiel d'équilibre électrochimique, E_{eq} (mesuré par rapport à une électrode de référence) de l'électrode métal-hydrure :

$$\ln P_{H_2} = \frac{2FE_{eq}}{RT} \quad (1.20)$$

Avec R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température exprimée en kelvin (K) et F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ Coulomb}$).

- La seconde permet de déterminer la capacité électrochimique théorique C_{sg} que l'on peut atteindre à partir de la capacité C obtenue par réaction solide gaz :

$$C_{sg} (mAh/g) = \frac{C(H/u.f.)F}{3,6M} \quad (1.21)$$

Car pour tout atome d'hydrogène absorbé, un électron est stocké dans l'électrode négative. Dans cette expression, C s'exprime en atome d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f) et M représente la masse molaire du composé en g/u.f.

En pratique, la capacité électrochimique mesurée est plus faible que la capacité théorique C_{sg} , due à des limitations cinétiques pendant la décharge de l'électrode.

Il faut souligner que la charge électrochimique est limitée en cellule ouverte par la pression atmosphérique alors que la décharge est limitée par la cinétique de désorption et le potentiel de corrosion du composé. Par conséquent, pour que les composés aient une bonne réversibilité en électrochimie, il faut que la pression d'équilibre de formation de l'hydruire soit inférieure à 1 atm et que celle de décomposition soit la plus proche possible de cette valeur.

1.3.2 Les différentes familles des hydrures métalliques réversibles [4]

Les éléments métalliques du tableau périodique peuvent être séparés en deux sous-groupes selon leur affinité avec l'hydrogène : ceux dits de type A (métaux du début de période de transition ou terre rare) et ceux de type B (métaux de fin de période de transition). Les éléments de type A présentent une forte affinité pour l'hydrogène. Ils forment des hydrures thermodynamiquement stables (YH_2 , LaH_2 , TiH_2 , ZrH_2 ...) et leur décomposition ne peut s'effectuer qu'à haute température. Les éléments de type B présentent au contraire une faible affinité pour l'hydrogène. Ils forment des hydrures instables (hydrures de Fe, Co, Ni...) et ne se forment qu'à haute pression d'hydrogène. L'association d'éléments de type A avec des éléments de type B permet la formation d'hydrures de stabilité intermédiaire. En 1958, Libowitz fut le premier à mettre en évidence ce comportement en mesurant les propriétés d'hydrogénation du composé $ZrNi$ [21]. Les hydrures de stabilité intermédiaire sont particulièrement intéressants pour une utilisation dans les accumulateurs NiMH car ils peuvent être formés ou décomposés à température ambiante et sous pression proche de la pression atmosphérique. Il existe différentes familles de composés de type AB_n . Une brève description sera faite ici pour les composés intermétalliques de type AB_5 , AB_3 , AB_2 , AB et A_2B .

Van Vucht et *al.* sont les premiers à avoir fait état des propriétés d'absorption du composé $LaNi_5$ en réaction solide-gaz [22]. Ces auteurs ont montré que ce composé peut absorber de façon réversible 6 H/u.f. à température ambiante et sous une pression d'équilibre de l'ordre de 2 bar. Ce composé cristallise dans la structure hexagonale de type $CaCu_5$. Dans les années 70, il a été mentionné que ce composé peut être utilisé comme matériau d'électrode négative dans les accumulateurs NiMH [23, 24].

Toutefois, $LaNi_5$ présente une pression d'équilibre trop élevée et une durée de vie trop courte pour être utilisé dans les accumulateurs commerciaux. Des substitutions partielles ont permis d'adapter

les propriétés thermodynamiques (pression d'équilibre et capacité) à l'application électrochimique [25, 26, 27] et d'améliorer la stabilité en cyclage électrochimique [5]. Enfin, le lanthane a été remplacé par un mélange de terres rares appelé mischmetal (Mm) ce qui a permis de réduire le coût des composés.

Cependant, ces nombreuses substitutions ont entraîné une diminution de capacité théorique par rapport au composé binaire LaNi_5 ($C_{sg, \text{LaNi}_5} = 370 \text{ mAh/g}$ et $C_{sg, \text{MmNi}_{3,55}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,75}} = 330 \text{ mAh/g}$ avec $\text{MmNi}_{3,55}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,75}$ le composé utilisé dans les applications industrielles). Parmi les composés de type AB_3 , Kadir et al. [28, 29] ont montré que le composé RMg_2Ni_9 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ca}$, terres rares) est un candidat potentiel pour le stockage réversible de l'hydrogène dans des batteries NiMH. Kohno et al. [30] ont en effet montré que le composé $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,8}\text{Co}_{0,5}$ présente une capacité électrochimique d'environ 400 mAh/g, valeur supérieure à celle des composés de type LaNi_5 commercialisés (320 mAh/g). Une étude menée par A. Férey sur les composés de type $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ au sein de notre laboratoire indique que la capacité déchargée pour $x = 0,75$ est de 360 mAh/g à la température ambiante [31].

L'intérêt porté aux composés de type AB et AB_2 réside essentiellement dans le fait qu'ils ont une masse molaire plus faible que les AB_5 car le rapport B/A est plus petit et qu'ils sont constitués par des éléments plus légers comme Ti ou Zr. Les composés intermétalliques de type AB_2 cristallisent dans une structure de type phase de Laves qui peut être hexagonale ($\text{C}_{14} \text{MgZn}_2$ ou $\text{C}_{36} \text{MgNi}_2$) ou cubique ($\text{C}_{15} \text{MgCu}_2$). Les composés à base de Zr forment des hydrures absorbant par voie solide-gaz 3,6 H/u.f. pour ZrMn_2 (à $T = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 8 \text{ bar}$), 3,8 H/u.f. pour ZrCr_2 (à $T = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$) et jusqu'à 5H/u.f. pour ZrV_2 (à $T = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$).

Les capacités équivalentes électrochimiques de tels composés sont d'environ 500 mAh/g pour ZrMn_2 et ZrCr_2 et de 750 mAh/g pour ZrV_2 mais les hydrures formés sont trop stables pour avoir une bonne réversibilité électrochimique. Pour ce qui est des hydrures à base de Ti, ils peuvent absorber entre 2 et 3 H/u.f ce qui correspond à des capacités électrochimiques comprises entre 400 et 650 mAh/g. Cependant, dans la potasse, les composés AB_2 souffrent d'une activation lente et de la corrosion. Les composés intermétalliques AB peuvent également absorber entre 2 et 3 H/u.f. Dans les années 70, les capacités d'absorption électrochimique de NiTi [32] et de TiFe [33] ont été rapportées.

Parmi ces composés, seul le composé NiTi présente une activité électrochimique intéressante [4]. Les composés de type NiTi et leurs hydrures faisant l'objet de ce travail, leurs propriétés thermodynamiques, structurales et électrochimiques seront détaillées dans les paragraphes suivants.

Parmi les composés intermétalliques appartenant à la famille A_2B , le système magnésium nickel présente des propriétés d'absorption réversible de l'hydrogène intéressantes. Reilly et al. font état des

propriétés d'hydrogénation de Mg_2Ni à la fin des années 60 [34]. Ce composé réagit avec l'hydrogène pour former Mg_2NiH_4 . Cependant, l'hydrure formé est très stable avec une pression de plateau d'environ 2 bar à 548 K et la cinétique de réaction est lente pour des températures inférieures à 440 K.

La capacité électrochimique de Mg_2Ni est très faible à la température ambiante (8mAh/g). Sous forme nanocristalline les propriétés électrochimiques de Mg_2Ni sont plus intéressantes et la capacité déchargée atteint 270 mAh/g [35]. Ces composés ont une courte durée de vie à cause de la corrosion du magnésium qui dans la potasse forme $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Le revêtement chimique ou électrochimique des particules par Ni-P [36] ou Ni [37] permet d'améliorer la tenue en cyclage de ce composé.

I.4 Le composé NiTi [4]

I.4.1 Diagramme de phase du système Ti-Ni

Le diagramme de phases du système Ti-Ni dans le domaine de température compris entre 600 et 1800° C est montrée figure I.6 Il met en évidence six phases :

- les solutions solides, hexagonale compacte αTi et cubique centrée βTi
- la phase Ni Ti_2 de structure cubique à faces centrées
- la phase NiTi de structure cubique centrée
- la phase Ni_3Ti de structure hexagonale
- et la solution solide, cubique à faces centrées Ni

La partie centrale du diagramme de phases du système Ti-Ni a été controversée jusque dans les années 1980. Aujourd'hui, les limites d'existence de la phase NiTi sont bien établies. A haute température, l'écart à la stoechiométrie de la phase NiTi du côté riche en titane est très faible ($\leq 0,5\%$ atomique à 984°C).

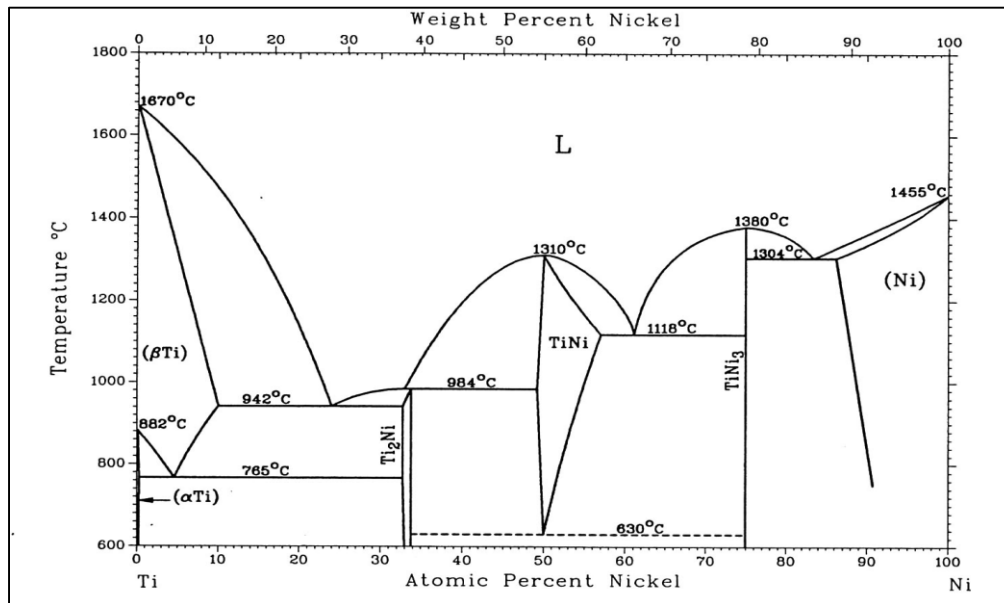


Figure I.6 : Diagramme de phases du système Ti-Ni [38].

Du côté riche en nickel, le domaine d'existence s'élargit de 7% atomique à 1118°C. Cet écart diminue rapidement avec la température. Aucune trempe n'est nécessaire pour éviter la décomposition du composé intermétallique $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ en d'autres phases aux températures intermédiaires

La possibilité d'une décomposition eutectoïde du NiTi en $\text{NiTi}_2 + \text{Ni}_3\text{Ti}$ à 630°C indiquée en pointillé sur la figure I.6 a donc été abandonnée depuis. En allant vers la température ambiante, il n'y a pas de région d'homogénéité de la phase NiTi, ce qui implique qu'un léger écart de la composition équiatomique induit soit des précipités de type Ti_2Ni (pour Ti > 50% at.) soit des précipités de Ni_3Ti (pour Ti < 50% at.) [39, 40]. Très proche de la température ambiante, la phase NiTi subit un changement de symétrie. Lors du refroidissement, la phase NiTi passe d'une symétrie cubique à une symétrie monoclinique à $50 \pm 20^\circ\text{C}$. Le polymorphisme de la phase NiTi sera détaillé dans la section suivante.

I.4.2 NiTi un composé aux propriétés remarquables [41, 42]

Le composé intermétallique NiTi est aujourd'hui utilisé dans de nombreuses applications industrielles. Il est d'abord connu pour ses propriétés d'alliage à mémoire de forme (AMF) associées à son polymorphisme proche de la température ambiante. En général dans les matériaux métalliques, on distingue trois mécanismes de déformation : l'élasticité, la dilatation thermique et la plasticité.

L'élasticité correspond à des déformations réversibles et faibles, proportionnelles au chargement appliqué. La dilatation thermique correspond à une augmentation des dimensions du matériau quand la température augmente. Enfin, la plasticité correspond à des déformations

importantes irréversibles contrairement aux deux autres mécanismes. Quand un alliage est soumis à une sollicitation mécanique supérieure à sa limite d'élasticité, il se déforme et cette déformation persiste après l'arrêt de la contrainte. Quelques alliages ne suivent pas ce comportement. Déformés de façon apparemment plastique à basse température, ils peuvent subir une déformation de quelques pourcents et récupérer leur forme initiale par une transformation de phase par simple chauffage au-dessus d'une température critique appelée température de transformation réversible. Les alliages qui ont un tel comportement sont appelés alliages à mémoire de forme. Cette propriété a été découverte dans différentes familles de matériaux comme les systèmes Au-Cd [43], Cu-Zn [44] et en l'occurrence NiTi [45]. Ce composé est aussi connu sous le nom de Nitinol car il a été découvert par le Naval Ordnance Laboratory (NOL, Etats-Unis).

L'effet mémoire de forme observé dans les composés comme le NiTi s'explique par une transformation de phase martensitique qui se produit à l'état solide et sans diffusion atomique. Le composé NiTi est polymorphique : en refroidissant, la phase mère de symétrie cubique, stable à haute température, appelée austénite, se transforme en une phase de symétrie plus basse, stable à basse température, appelée martensite. Les termes austénite et martensite sont empruntés à la métallurgie des aciers où plus précisément la martensite est obtenue après une trempe de la phase haute température nommée austénite.

Les propriétés thermomécaniques de ce composé en font un matériau dont les applications sont nombreuses dans le domaine biomédical. En effet, le composé NiTi présente une bonne résistance à la corrosion. Une couche mince d'oxyde de titane (majoritairement du TiO_2 de basse cristallinité) qui se forme après une exposition à l'air agit comme une couche de passivation. Cette couche permet la biocompatibilité car elle limite la dispersion du nickel (élément toxique) dans l'organisme. La biocompatibilité d'un matériau doit tenir compte des effets du matériau sur le milieu et des effets du milieu sur le matériau [46].

Enfin, ce composé est aussi connu pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène que nous détaillerons par la suite.

I.4.3 Structures cristallographiques [4]

Le composé intermétallique NiTi est polymorphique : à haute température, il se présente sous forme d'austénite de structure cubique qui en refroidissant se transforme en une phase martensite de structure monoclinique. Les composés NiTi riches en Ti ($\text{Ti} > 50\%$ atomique) passent directement de la phase mère austénite à la phase martensite monoclinique lors du refroidissement [47, 48]. En revanche, dans les composés stoechiométriques en Ni, la transformation martensitique est précédée

d'une transformation de phase intermédiaire appelée phase R. Notre étude s'est focalisée sur des composés de type NiTi riches en titane ((Ti, Zr) = 51% at.) afin de mieux contrôler la température de la transformation martensitique (voir paragraphe 3.5). De ce fait, la phase R ne doit pas apparaître pendant la transformation. En revanche, la présence d'une phase secondaire de type Ti_2Ni est attendue.

I.4.3.1 L'austénite

La phase haute température du composé NiTi (austénite) a une structure cubique $Pm\bar{3}m$ de type CsCl et de paramètre de maille $a = 3.015 \text{ \AA}$ [49]. Dans cette structure, le nickel se place en position de Wyckoff 1a (0,0,0) et le titane en 1b ($1/2, 1/2, 1/2$). Cette structure ordonnée est aussi dénotée B2 (notation strukturbericht).

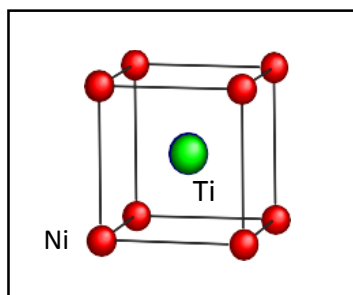


Figure I.7 : Structure cristallographique du NiTi sous forme austénitique.

I.4.3.2 La martensite

La martensite est la phase stable à la température ambiante dans le composé NiTi. Elle possède une structure monoclinique $P2_1/m$. Les paramètres de maille de cette phase sont : $a = 2,898 \text{ \AA}$, $b = 4,108 \text{ \AA}$, $c = 4.646 \text{ \AA}$ et $\beta = 97,78^\circ$ [50]. Les atomes de Ni et de Ti se placent en position 2e ($x, \frac{1}{4}, z$) avec $X_{Ti} = 0,0372$, $Z_{Ti} = 0,6752$ et $X_{Ni} = 0,4176$, $Z_{Ni} = 0,2164$. Cette phase est aussi dénotée B19'.

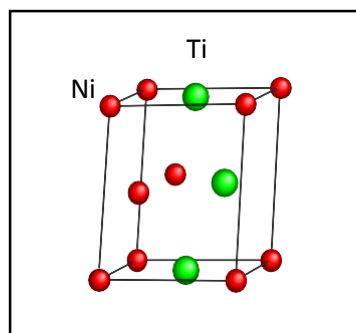


Figure I.8 : Structure cristallographique du NiTi sous forme martensitique

(Par souci de représentation l'origine de la structure a été déplacée sur la position de l'atome de Ni par rapport aux coordonnées données dans le texte).

I.4.3.3 La phase Ti_2Ni

La phase Ti_2Ni possède une structure cubique à faces centrées (groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) avec un paramètre de maille $a = 11,319 \text{ \AA}$ [51, 52, 53].

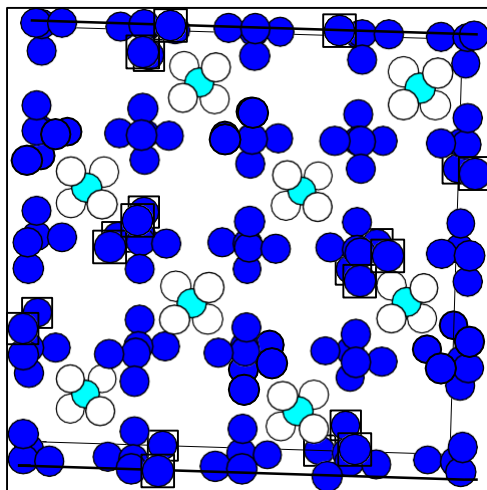


Figure I.9 : Structure cristallographique de Ti_2Ni [51].

Les positions des atomes sont indiquées dans le tableau I.1 :

Avec :

○ Ni

● Ti (48f) ● Ti (16c)

Tableau I.1 : Positions atomiques dans Ti_2Ni [51].

Phases	atomes	Wyckoff	x	Y	z
Ti_2Ni	Ti	48f	0.311	0	0
	Ni	32e	0.912	0.912	0.912
	Ti	16c	1/8	1/8	1/8

I.5 Propriétés d'hydrogénation du composé NiTi [4]

I.5.1 Réaction solide-gaz

I.5.1.1 Hydrogénation du NiTi austénitique :

Courbes PCT du NiTi austénitique :

À l'air, la surface du composé intermétallique NiTi s'oxyde facilement, nécessitant ainsi un traitement pour éliminer la couche qui entrave l'hydrogénation. Les courbes PCT de désorption de NiTi en phase austénite ont été mesurées par Burch et al. [20] après activation sous hautes pressions d'hydrogène et hautes températures. La figure I.10 illustre l'évolution de ces courbes à différentes températures, dans une plage de pression de 0,1 à 10 bars. Aucun plateau de pression n'est observé dans cette plage, indiquant une absorption d'hydrogène sous forme de solution solide. La capacité maximale, atteinte à 10 bars et 52°C, avoisine 1,4 atomes d'hydrogène par AB (H/AB ; A = Ti, B = Ni). À cette température, les données PCT débutent à une concentration d'environ 1,2 H/AB.

Notons que la pression d'équilibre reste très basse ($P \leq 0,1$ bar) pour des concentrations inférieures à 1,2 H/AB.

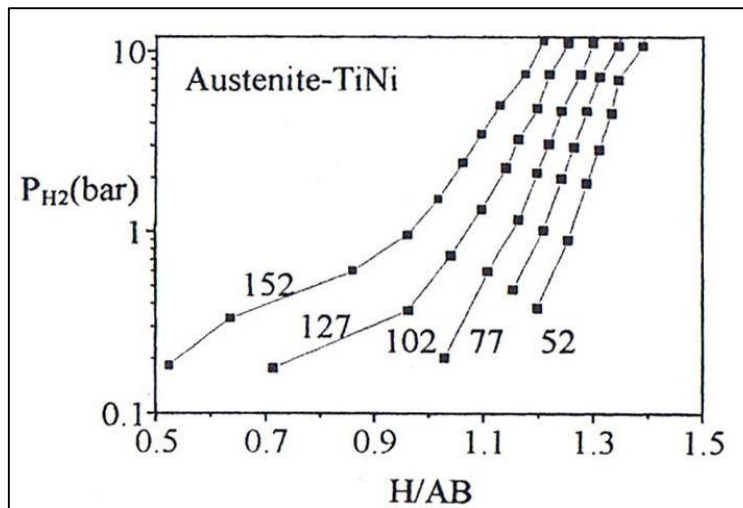


Figure I.10 : Courbes PCT de désorption de l'hydrogène de NiTi austénitique à différentes températures (en °C) [20].

Structure cristalline de l'hydrure du NiTi austénite :

La diffraction des rayons X et des neutrons a révélé un changement significatif dans la symétrie du composé après hydrogénation. L'hydrure formé, pour des concentrations dépassant 1 H/AB, présente une structure quadratique, comme illustré dans la figure I.11, et appartient au groupe d'espace $I4/mmm$ [54, 55]. Les paramètres de maille de cette structure sont $a = b = 6,2364(5)$ Å et

$c = 12,424(2)$ Å pour le composé $\text{NiTiD}_{1.4}$. Une expansion notable du volume de maille par unité formulaire est observée, atteignant 10% par rapport au composé intermétallique.

Les atomes d'hydrogène occupent deux positions octaédriques distinctes (16n, 16l) avec un taux de remplissage partiel. Les détails des positions atomiques sont répertoriés dans le tableau I.2.

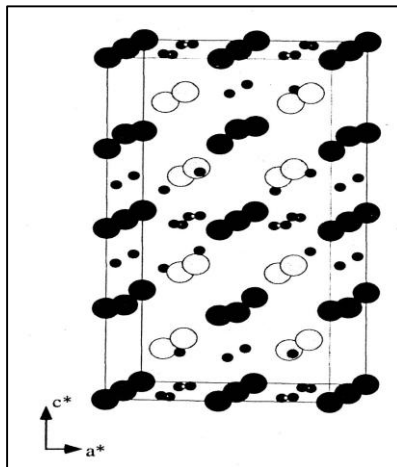


Figure I.11 : Structure quadratique ($I4/mmm$) de l'hydruure $\text{NiTiD}_{1.4}$ [55].

Tableau I.2 : Positions atomiques des atomes de Ti, Ni et H dans $\text{NiTiD}_{1.4}$ [55].

Atome	Site	X	Y	Z	Occupation
Ni	16m	0,2191(3)	0,2191	0,1402(3)	1
Ti	4e	0	0	0,269(1)	1
Ti	4d	0	0,5	0,5	1
Ti	4c	0	0,5	0	1
Ti	2b	0	0	0,5	1
Ti	2a	0	0	0	1
H1	16n	0	0,268(2)	0,6241(3)	0.89(1)
H2	16l	0,781(1)	0,75	0	0.51(1)

I.5.1.2 Hydrogénation du NiTi martensitique

Dans la littérature, peu d'études se sont penchées sur l'hydrogénation de la phase martensitique, bien que cette dernière soit attendue à la température ambiante. Cette carence d'informations peut s'expliquer par une cinétique d'hydrogénation très lente à la température ambiante [56] et la possibilité

de transformation de la phase martensitique en un hydrure de structure austénitique après l'hydrogénation [57, 58].

I.5.2 Réaction électrochimique

I.5.2.1 Activation et durée de vie de l'électrode négative

I.5.2.1.1 Définition

La caractérisation d'un composé intermétallique au cours de son fonctionnement dans une batterie NiMH révèle une courbe de cyclage électrochimique typique, comportant deux zones distincte:

1. Une période d'activation, au cours de laquelle la capacité augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale.
2. Une zone de dégradation, marquée par une diminution de la capacité déchargée.

La période d'activation correspond à l'élimination d'une couche superficielle formée par des oxydes. Ces oxydes, générés lors de la préparation des électrodes à l'air, sont de nature passivante, entravant le transfert de l'hydrogène dans l'interface électrode/électrolyte. Des traitements de surface sont préconisés pour éliminer ces oxydes et ainsi réduire la période d'activation. Des prétraitements spécifiques ont été proposés, notamment pour les composés à base de Zr tels que $Zr(V_{1-x}Ni_x)_2$. L'utilisation d'une solution de KOH 6M à 25°C pendant 5 jours permet d'éliminer la couche d'oxyde de Zr dense et imperméable à l'hydrogène [59, 60].

La diminution de la capacité est liée à des processus de dégradation qui surviennent lors du cyclage électrochimique dans l'électrode négative contenant la masse active. On parle également de durée de vie en cyclage de l'électrode, dépendante de la stabilité chimique et mécanique de l'électrode au cours du cyclage. Plusieurs causes peuvent contribuer à cette dégradation, notamment la perte de matière active par oxydation du composé intermétallique en contact avec l'électrolyte alcalin de forte concentration (corrosion calendaire) ou par amorphisation du composé intermétallique. D'autres facteurs incluent la formation d'une barrière superficielle (passivation) entravant le transfert de charge entre la matière active et l'électrolyte, ainsi que la perte de contact électrique entre la matière active et le collecteur de courant, résultant de la pulvérisation du composé intermétallique sous l'effet du cyclage.

I.5.2.1.2 Comportement électrochimique des composés NiTi

Depuis l'intérêt initial de Justi et al. dans les années 70 pour le stockage électrochimique réversible du composé intermétallique NiTi, de nombreuses études ont été consacrées aux propriétés de ce composé, en mettant particulièrement l'accent sur la phase austénitique du NiTi. Dans le cadre des

électrodes biphasées NiTi- NiTi₂, Justi et al. ont extrapolé une capacité électrochimique de 245 mAh/g pour le composé NiTi et de 260 mAh/g pour le composé Ti₂Ni [32]. Gutjahr et al., ultérieurement, ont mesuré une capacité de 250 mAh/g pour le NiTi, confirmant ainsi la valeur extrapolée trouvée par Justi et al. En revanche, pour le composé Ti₂Ni, ils ont mesuré une capacité de seulement 170 mAh/g [61].

La présence de la phase secondaire NiTi₂, qui précipite dans les composés NiTi riches en Ti, permet cependant d'augmenter la capacité des électrodes biphasées par rapport à celle du composé NiTi. En effet, le Ti₂Ni absorbe jusqu'à 2,5 H/u.f par réaction solide-gaz, correspondant à une capacité équivalente C_{sg} de 430 mAh/g. Des électrodes NiTi-Ti₂Ni avec 30% en poids de NiTi ont conduit à une capacité déchargée d'environ 300 mAh/g [4]. Gutjahr et al. expliquent ce comportement comme un transfert d'hydrogène du Ti₂NiH_x vers la phase NiTi, cette dernière servant de porte pour la décharge de l'hydrogène. Cependant, Justi et al. ont observé que les électrodes riches en phase secondaire Ti₂Ni présentent une durée de vie limitée (50% de perte de capacité en 60 cycles), attribuée à la corrosion de la phase Ti₂Ni [32].

Wakao et al. rapportent que la durée de vie et la capacité de décharge des composés intermétalliques NiTi peuvent être augmentées par substitution du titane par le zirconium [62, 63].

Cependant, ces résultats ne sont pas accompagnés d'une étude métallurgique des électrodes qui puisse expliquer les améliorations observées. Cuevas et al.

I.6 Réactivité du composé NiTi en milieu oxydant

I.6.1 Oxydation sous air et sous oxygène

Les propriétés thermomécaniques et la résistance à la corrosion remarquable du NiTi en font un matériau privilégié dans le domaine médical. De nombreuses études sur la réactivité du NiTi en milieu oxydant ont été menées, principalement en vue d'applications médicales [64, 65, 46, 66, 67, 68]. Les investigations sur l'oxydation des composés intermétalliques à l'air ou sous atmosphère d'oxygène indiquent la formation d'une couche superficielle principalement composée de TiO₂ rutile [68, 69, 70, 71]. Cette préférence pour l'oxyde de titane s'explique thermodynamiquement, avec une enthalpie libre largement plus négative pour les oxydes de titane ($\Delta G_f(\text{TiO}_2) = -889,5 \text{ kJ/mol}$ à 298 K) que pour les oxydes de nickel ($\Delta G_f(\text{NiO}) = -211,7 \text{ kJ/mol}$) [69, 72, 71].

La nature de la couche superficielle dépend fortement de la température de réaction. À température ambiante et sous air, Chan et al. ont observé par spectroscopie de photons X (XPS) la présence d'espèces telles que TiO_x, TiO₂, NiO, et du Ni sous forme métallique à la surface du composé [69]. Des observations par microscopie électronique à transmission de Potapov et al. ont confirmé un

enrichissement en titane à la surface sous forme de TiO ou TiO_2 , avec une couche contenant environ 5% atomique de Ni. Cependant, la nature exacte de cet élément nickel n'a pas été concluante [68].

La formation de la couche de TiO ou TiO_2 est rapide, atteignant une épaisseur d'une dizaine de nanomètres. Sous cette couche, une zone riche en nickel d'une épaisseur comparable (10 à 15 nm) est détectée. D'autres chercheurs ont rapporté une épaisseur de couche superficielle d'environ 3 à 4 nm, qualifiée de couche de passivation, car elle reste stable dans des implants ayant séjourné dans l'organisme pendant 12 mois, empêchant ainsi la corrosion dans leur sous-surface [64]. Cette bonne résistance à la corrosion a été attribuée à la formation du film passif d'oxyde de titane.

Les études à haute température sur l'oxydation du composé NiTi à l'air ou sous atmosphère d'oxygène indiquent la formation d'oxydes d'épaisseur et de composition variables en fonction de la température. À 450°C sous air, Barison et al. ont montré la formation d'une couche de TiO_2 dont l'épaisseur croît avec le temps, suivant une relation parabolique, atteignant par exemple 80 nm après 16 heures de traitement [71]. Entre cette couche et la matrice, une région enrichie en nickel a été observée. De plus, la ségrégation d'oxydes de nickel (formation possible de NiO ou Ni_2O_3) à l'extrême surface du composé a été détectée. À des températures comprises entre 450 - 550°C sous atmosphère d'oxygène, Venkert et al. ont identifié par microscopie électronique en transmission TiO_2 (rutile), NiO , NiTiO_3 , Ti_2NiO_x ainsi que des clusters de nickel [73]. Chan et al. ont, quant à eux, identifié les espèces TiO_2 et un mélange de TiO_2 et NiO à une température de 450°C sous air [69]. À 700 - 1000°C , Chuprina et al. ont démontré qu'une couche de TiO_2 et NiTiO_3 se forme en surface sous atmosphère d'oxygène [74]. Selon eux, l'oxydation du NiTi conduit à la formation des phases Ni_3Ti et $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ entre la matrice et la couche en surface. L'oxydation de ces deux phases conduit ensuite à la formation d'une solution solide de Ni (puis de NiO) et à la formation d'oxydes de titane (TiO et Ti_2O_3). À 1000°C , Chu et al. ont observé que la couche externe est composée de TiO_2

I.6.2 Réactivité électrochimique dans KOH

Dans les électrodes biphasées NiTi - NiTi_2 , Justi et al. ont observé une diminution significative de la capacité déchargée, près de 50%, en seulement 60 cycles pour les électrodes riches en phase Ti_2Ni avec formation de TiO . En revanche, les électrodes riches en NiTi ont montré une diminution de seulement 50% après 300 cycles [32]. Cette disparité peut être en partie attribuée à l'oxydation préférentielle de la phase Ti_2Ni . Les observations de Justi et al. pour des électrodes de composition globale $\text{Ti}_{57}\text{Ni}_{43}$ indiquent que les grains de NiTi ne subissent aucune modification morphologique après le cyclage, contrairement aux précipités de Ti_2Ni . En utilisant la microscopie électronique, ils ont

également mis en évidence que les grains de NiTi sont enrichis en nickel, tandis que les précipités de Ti_2Ni sont appauvris en nickel.

Luan et al. avancent l'hypothèse que la perte de capacité observée dans les composés Ti_2Ni pendant le cyclage s'explique par la formation et l'accumulation de l'hydruire $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0.5}$ [75]. Selon eux, cette phase se forme dès le premier cycle de charge et ne libère pas l'hydrogène lors de la décharge, ne contribuant ainsi pas à la capacité de décharge. Ces résultats indiquent que non seulement l'hydruire $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0.5}$ ne peut pas être chargé et déchargé de manière réversible, mais il s'accumule également à la surface de l'électrode. Après plusieurs cycles de charge/décharge, il semble que la perte de capacité s'explique également par l'oxydation de Ti_2Ni , formant (Ti_2Ni) .

Bibliographie

- [1] Huang, L. "Élaboration, caractérisation et propriétés de stockage d'hydrogène électrochimique des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) et $\text{Mg}_2-x\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) + 5 wt.% MWCNTs préparés par Mécano-synthèse." Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2012.
- [2] Zhang, Y. et al. "Electrochemical hydrogen storage characteristics of nanocrystalline and amorphous $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0-4$) alloys prepared by melt spinning." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, pp. 8144-8151.
- [3] Hsu, F. et al. "Effect of Mg_3MnNi_2 on the electrochemical characteristics of Mg_2Ni electrode alloy." *Journal of Power Sources*, vol. 195, 2010, pp. 374-379.
- [4] Guiose, B. "Étude des composés intermétalliques $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$ ($0 \leq x \leq 0,48$) pour accumulateur Nickel/Métal-hydrure." Thèse de doctorat, Université Paris XII, 2007.
- [5] Willems, J.J.G. "Metal hydride electrodes stability of LaNi_5 -related compounds." *Philips Journal of Research*, vol. 39, 1984, pp. 1-94.
- [6] Percheron-Guégan, A., et al. "Crystal structure and magnetic properties of the intermetallic compound CeNiAl ." *Journal of the Less Common Metals*, vol. 109, 1985, pp. 287-309.
- [7] IGLESIAS, E.R. "Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications 'véhicule électrique': Combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage." Thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2017.
- [8] Mahdi, K. "Modélisation Quantique au sein de la DFT de la Structure Électronique et Magnétique des Hydrures de Métaux de Transition." Thèse de magistère, Université A. Mira de Béjaïa, 2012.
- [9] Vajeeston, P. "Theoretical Modeling Of Hydrogen Storage Materials: Prediction of Structure, Chemical Bond Character, and High-Pressure Behavior." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 404, 2005, pp. 377-383.
- [10] Maeland, A.J. *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Elsevier science, 2002.
- [11] Reilly, J.J., and G.D. Sandrock. "Hydrogen Storage in Metal Hydrides." *Scientific American*, vol. 242, 1980, pp. 118-131.
- [12] Clark, S.J., et al. "First principles methods using CASTEP." *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 220, no. 5-6, 2005, pp. 567-570.

- [13] Vanderbilt, D. "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism." *Physical Review B*, vol. 41, 1990, pp. 7892-95.
- [14] Flanagan, T.B., and J.D. Clewley. "The crystal structure of the intermetallic compound YbNi_2 ." *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 83, 1982, pp. 127-141.
- [15] Balasubramaniam, R. "Structural and magnetic properties of the ternary rare earth compound TbNiAl ." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 253-254, 2006, pp. 203-06.
- [16] Percheron-Guégan, A., et al. "Crystal structure and magnetic properties of the intermetallic compound CeNiAl ." *Journal of the Less Common Metals*, vol. 109, 1985, pp. 287-309.
- [17] Hu, W.K., et al. "Magnetic properties of the rare earth compound GdNi_2Al_3 ." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 270, 1998, pp. 255-64.
- [18] Reilly, J.J., et al. "Crystal structure of the intermetallic compound LaNiAl ." *Inorganic Chemistry*, vol. 13, 1974, pp. 218-22.
- [19] Luo, W., et al. "Hydrogen absorption properties of the intermetallic compound Mg_2NiH_4 ." *Journal of the Less Common Metals*, vol. 162, 1990, pp. 251-66.
- [20] Burch, B., and N.B. Mason. "The crystal structure of the ternary compound YbNiAl ." *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I*, vol. 75, 1979, pp. 561-77.
- [21] Libowitz, G.G., et al. "Thermodynamic properties of the hydrogen-absorbing intermetallic compound LaNi_5 ." *Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, 1958, pp. 76-79.
- [22] Van Vucht, J.H.N., et al. "Crystal structure and magnetic properties of the rare earth compound DyNiAl ." *Philips Research Reports*, vol. 25, 1970, pp. 133-40.
- [23] Bronoël, G., et al. "Hydrogen absorption properties of the intermetallic compound TiFeH_2 ." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 1, 1976, pp. 251-54.
- [24] Percheron-Guégan, A., et al. "Hydrogen storage properties of the intermetallic compound LaNi_5 ." In *Proceedings of the International Symposium Hydrides for Energy Storage*, edited by A.F. Andersen and A.J. Maeland, Pergamon, 1978, pp. 485-90.
- [25] Van Mal, H.H., et al. "Magnetic properties of the rare earth compound NdNiAl ." *Journal of the Less Common Metals*, vol. 35, 1974, pp. 65-76.
- [26] Diaz, H., et al. "Hydrogen desorption kinetics of the intermetallic compound Mg_2NiH_4 ." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 4, 1979, pp. 445-54.
- [27] Lartigue, C., et al. "Crystal structure and magnetic properties of the rare earth compound PrNiAl ." *Journal of the Less Common Metals*, vol. 75, 1980, pp. 23-29.

- [28] K. Kadir, I. Uehara, T. Sakai, "Hydrogen absorption properties of the intermetallic compound LaNi_5 ". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 257, 1997, pp.115-21
- [29] Kadir, K., et al. "Structural investigation and hydrogen capacity of CaMg_2Ni_9 : a new phase in the AB_2C_9 system isostructural with LaMg_2Ni_9 ." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 284, no. 1-2, 1999, pp. 145-54.
- [30] Kohno, T., et al. "Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 311, 2000, pp. 5-7.
- [31] Chang, S. et al. "Review of European patents on Nickel/Metal Hydride Batteries." *Batteries*, vol. 3, 2017, p.25.
- [32] Justi, E.W., et al. "Electrocatalysis in the nickel titanium system." *Energy Conversion*, 1970, vol. 10, pp. 183-87.
- [33] Reilly, J.J., and R.H. Wiswall Jr. "Formation and properties of iron titanium hydride." *Inorganic Chemistry*, 1974, vol. 13, pp. 218-22.
- [34] Reilly, J.J., and R.H. Wiswall Jr. "Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 ." *Inorganic Chemistry*, 1968, vol. 7, pp. 2254-56.
- [35] Lenain, C., et al. "Electrochemical properties of Mg_2Ni and Mg_2Ni_2 prepared by mechanical alloying." *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1998, vol. 2, pp. 285-90.
- [36] Luo, J.L., and N. Cui. "Effects of microencapsulation on the electrode behavior of Mg_2Ni -based hydrogen storage alloy in alkaline solution." *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, vol. 264, pp. 299-05.
- [37] Chen, J., et al. "The effect of chemical coating with Ni on the electrode properties of Mg_2Ni alloy." *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, vol. 280, pp. 290-93.
- [38] Murray, J.L. "The Nickel - Titanium System." In *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International Metals Park, Ohio, 1987, pp. 197-11.
- [39] Tang, W., et al. "New modelling of the B_2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti-Ni system." *Acta Materialia*, 1999, vol. 47, no. 12, pp. 3457-68.
- [40] Otsuka, K., and X. Ren. "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys." *Progress in Materials Science*, 2005, vol. 50, pp. 511-78.
- [41] Patoor, E. and M. Berveiller. *Les alliages à mémoire de forme, Traité des nouvelles technologies, série matériaux*, Editions Hermès, Paris, 1994.

- [42] Gotthardt, R., and T. Lehnert. "Alliages à mémoire de forme." *Traité des Matériaux*, 2001, vol. 19, pp. 81-105.
- [43] Chang, L.C., and T.A. Read. "Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals — the Gold-Cadmium Beta Phase." *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1951, vol. 3, pp. 47-52.
- [44] Hornbogen, E., and G. Wassermann. "Über den Einflub von Spannungen und das Auftreten von Umwandlungsplastizität bei der Beta1-Beta"-Umwandlung des Messings." *Zeitschrift für Metallkunde*, 1956, vol. 47, pp. 427-33.
- [45] Buehler, W.J., et al. "Effect of Low- Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi." *Journal of Applied Physics*, 1963, vol. 34, no. 5, pp. 1475-1477.
- [46] Shabalovskaya, S.A. "Surface, Corrosion and Biocompatibility Aspects of Nitinol as an Implant Material." *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2002, vol. 12, pp. 69-109.
- [47] Lin, H.C., et al. "The martensitic transformation in Ti-rich TiNi shape memory alloys." *Materials Chemistry and Physics*, 1994, vol. 37, pp. 184-190.
- [48] Wade, N., et al. "A role of hydrogen in shape memory effect of Ti-Ni alloys." *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, vol. 24, pp. 1051-55.
- [49] Purdy, G.R., and J.G. Parr. "Study of Titanium-Nickel System between Ti₂ Ni and TiNi." *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1961, vol. 221, pp. 636-639.
- [50] Kudoh, Y., et al. "Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method." *Acta metallurgica*, 1985, vol. 33, no. 11, pp. 2049-56.
- [51] Mueller, M.H., and H.W. Knott. "The crystal structures of Ti₂Cu, Ti₂Ni, Ti₄Ni₂O, and Ti₄Cu₂O." *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1963, vol. 227, pp. 674-78.
- [52] Takeshita, H.T., et al. "Hydrogenation characteristics of ternary alloys containing Ti₄Ni₂X (X= O, N, C)." *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, vol. 311, pp. 188-93.
- [53] Nishida, M., and C.M. Wayman. "Electron microscopy studies of precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys." *Materials Science and Engineering*, 1987, vol. 93, pp. 191-203.
- [54] Noréus, D., et al. "Structural Studies of TiNiH." *International Journal of Hydrogen Energy*, 1985, vol. 10, no. 7/8, pp. 547-50.
- [55] Soubeyroux, J.L., et al. "Structural study of the hydrides NiTiH_x (x= 1.0 and 1.4)." *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, vol. 196, pp. 127-32.

- [56] Schmidt, R., et al. "Hydrogen solubility and diffusion in the shape-memory alloy NiTi." *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1989, vol. 1, pp. 2473-2482.
- [57] Wade, N., et al. "A role of hydrogen in shape memory effect of Ti-Ni alloys." *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, vol. 24, pp. 1051-1055.
- [58] Cuevas, F., et al. "Influence of the martensitic transformation on the hydrogenation properties of $\text{Ti}_{50-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_{50}$ alloys." *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, vols. 330-332, pp. 250-255.
- [59] Wakao, S., et al. "Effects of partial substitution and anodic oxidation treatment of Zr-V-Ni alloys on electrochemical properties." *Journal of the Less Common Metals*, 1991, vols. 172-174, pp. 1219-1226.
- [60] Züttel, A., et al. "Effects of pretreatment on the activation behavior of $\text{Zr}(\text{V}_{0.25}\text{Ni}_{0.75})_2$ metal hydride electrodes in alkaline solution." *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, vol. 209, pp. 99-105.
- [61] Gutjahr, M.A., et al. "A new type of reversible negative electrode for alkaline storage batteries based on metal alloy hydrides." *Power sources*, 1973, vol. 4, pp. 79-91.
- [62] Wakao, S., et al. "Electrochemical capacities and corrosion of TiNi_x and its zirconium-substituted alloy hydride electrodes." *Journal of the Less Common Metals*, 1984, vol. 104, pp. 365-373.
- [63] Wakao, S., et al. "Capacities and durabilities of Ti-Zr-Ni alloy hydride electrodes and effects of electroless plating on their performances." *Journal of the Less-Common Metals*, 1987, vol. 131, pp. 311-319.
- [64] Filip, P., et al. "Structure and surface of NiTi human implants." *Biomaterials*, 2001, vol. 22, pp. 2131-2138.
- [65] O'Brien, B., et al. "Passivation of nitinol wire for vascular implants - a demonstration of the benefits." *Biomaterials*, 2002, vol. 23, pp. 1739-1748.
- [66] Potapov, P.L., et al. "Measuring the absolute position of EELS ionisation edges in a TEM." *Ultramicroscopy*, 2004, vol. 99, pp. 73-85.
- [67] Schevchenko, N., et al. "Studies of surface modified NiTi alloy." *Applied Surface Science*, 2004, vol. 235, pp. 126-131.
- [68] Potapov, P.L., et al. "Cross-section transmission electron microscopy characterization of the near-surface structure of medical Nitinol superelastic tubing." *Journal of Materials Science: materials in medicine*, 2007, vol. 18, no. 3, pp. 483-492.
- [69] Chan, C.M., et al. "Oxidation of an NiTi alloy." *Surface and Interface Analysis*, 1990, vol. 15, pp. 349-354.

- [70] Firstov, G.S., et al. "Surface oxidation of NiTi shape memory alloy." *Biomaterials*, 2002, vol. 23, pp. 4863-4871.
- [71] Barison, S., et al. "Characterisation of surface oxidation of nickel–titanium alloy by ion-beam and electrochemical techniques." *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 50, pp. 11-18.
- [72] Philibert, J., et al. *Métallurgie du minerai au matériau*, Masson, Paris, 1998.
- [73] Venkert, A., et al. "The structure and morphology of the near-surface area in FeTi and NiTi compounds after activation treatment." *Journal of the Less-Common Metals*, 1984, vol. 103, pp. 361-366.
- [74] Chuprina, V.G., and I.M. Shalya. "Reactions of TiNi with Oxygen." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2002, vol. 41, pp. 85-89.
- [75] Luan, B., et al. "Mechanism of early capacity loss of Ti₂Ni hydrogen-storage alloy electrode." *Journal of Power Sources*, 1995, vol. 55, pp. 101-106.

Chapitre II :
Introduction à la Théorie de la
Fonctionnelle de la Densité (DFT)

En physique quantique, la description d'un système composé d'un ensemble de particules, telles que des électrons et des noyaux, repose sur une fonction d'onde qui satisfait l'équation de Schrödinger. La résolution analytique et rigoureuse de cette équation n'est réalisable que dans le cas de l'atome d'hydrogène, qui concerne les systèmes à un seul électron. Pour aborder la résolution de cette équation dans le contexte des systèmes complexes impliquant plusieurs électrons, il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'approximation. Ce chapitre vise à présenter les diverses approximations élaborées pour résoudre l'équation de Schrödinger simplifiée, dans le cas des systèmes multiélectroniques ; d'où l'introduction de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). [1]

II.1 Equation de Schrödinger stationnaire non relativiste [1]

Dans le cas d'un système à N électron, l'équation de Schrödinger non relativiste [2] est donnée par :

$$H\Psi(\{r_i\}\{R_j\}) = E\Psi(\{r_i\}\{R_j\}) \quad (2.01)$$

Où E est l'énergie totale du système et $\Psi(\{r_i\}\{R_j\})$ est la fonction d'onde à plusieurs particules tel que l'ensemble $\{r_i\}$ contient les variables décrivant les électrons et $\{R_j\}$ celles décrivant les noyaux, H représente l'hamiltonien non relativiste, et l'énergie totale du système.

Pour un système comprenant N noyaux et n électrons l'hamiltonien se développe suivant l'expression :

$$H = [T_N + T_e + T_{nn} + T_{ne} + T_{ee}] \quad (2.02)$$

Avec :

$T_N = \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}$ est l'énergie cinétique des N noyaux, avec :

α : Indice des noyaux.

$\hbar$: Constante de Planck réduite.

∇_{α}^2 : Laplacien du α -ième noyau.

M_{α} : Masse du α -ième noyau

$T_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{ke^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$ est l'énergie potentielle d'interaction noyau- noyau, avec :

Z_{α}, Z_{β} : Nombres atomiques des α -ième et β -ième noyaux.

ke^2 : Constante électrostatique.

R_{α} , et R_{β} : Positions des α -ième et β -ième noyaux.

$T_{ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|}$ est l'énergie potentielle d'interaction noyau- électron, avec :

i : Indice des électrons.

r_i : Position de l'électron i .

$T_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^N \frac{Ke^2}{|r_i - r_j|}$ est l'énergie potentielle d'interaction électron-électron, avec :

e correspond à la charge élémentaire.

K est un facteur déterminant la forme spécifique de l'interaction électron-électron.

r_i et r_j sont les positions des électrons i et j .

$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m}$ est l'énergie cinétique des électrons, avec :

n : Nombre d'électrons.

v_i : Potentiel d'interaction pour l'électron i .

m : Masse d'un électron.

En mécanique quantique non relativiste, un système à N électrons est représenté par une fonction d'onde qui dépend des positions. La fonction d'onde décrivant un seul électron (mono-électronique) est un spin-orbital (Harmonique sphérique).

La fonction d'onde mono-électronique s'écrit comme suit :

$$\Psi(r_i) = \Psi(r_i, \sigma_i) \quad (2.03)$$

Avec ;

r_i est la position de l'électron i dans l'espace.

σ_i représente l'état de spin de l'électron i .

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$E\Psi = E\Psi \quad (2.04)$$

$$H = [\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^N \frac{Ke^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}ke^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}] \quad (2.05)$$

II.2 Approximation de Born-Oppenheimer [1]

L'hamiltonien défini par l'équation (2.05) est très complexe. Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, Born Max et Robert Oppenheimer [3] ont proposé une première approximation consistant à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, cette approximation s'appuie sur le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons. Donc les noyaux bougent beaucoup moins vite que les électrons, de ce fait, ils peuvent être considérés comme immobiles et leur mouvement n'affecte pas celui des électrons. De cette façon, nous pouvons découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux.

L'hamiltonien total du système s'écrit comme étant la somme de deux hamiltonien (électronique et nucléaire) :

$$H_{\text{tot}} = H_e + H_N \quad (2.06)$$

La fonction d'onde du système Ψ s'écrit comme le produit de la fonction d'onde électronique Ψ_e et la fonction d'onde nucléaire Ψ_N :

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_e \Psi_N \quad (2.07)$$

Dans le cadre de cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux est négligée et l'expression du Hamiltonien électronique est donnée comme suit :

$$H_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} k e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.08)$$

$$H_e \phi(r, R) = E_e(R) \phi(r, R) \quad (2.09)$$

Avec :

H_e est l'opérateur Hamiltonien électronique, qui agit sur la fonction d'onde électronique $\phi(r, R)$.

$\phi(r, R)$ est la fonction d'onde électronique dépendant des coordonnées électroniques r et des coordonnées nucléaires R .

$E_e(R)$ est la fonction d'énergie électronique, qui dépend des coordonnées nucléaires R .

L'approximation de Hartree constitue le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger. Bien qu'elle ne permette pas une résolution directe de cette équation, elle simplifie la complexité du système en le ramenant à celui d'un électron, noté n . Cependant, le problème demeure complexe et ne possède pas de solution analytique, sauf dans des cas particuliers où l'hamiltonien est suffisamment simple. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires pour aborder ces situations plus complexes.

II.3 Approximations de champ moyen [1]

La complexité du terme de répulsion coulombienne rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. La théorie du champ moyen permet de ramener le problème de N électrons à celui d'un électron baignant dans le potentiel moyen créé par les autres électrons. C'est-à-dire, l'électron ne subit que l'influence moyenne des électrons qui l'entourent.

II.3.1 Approximation de Hartree

La complexité de l'équation (2.09) est due aux interactions électron-électron qui souhaitent une séparation en N équations mono-électroniques. Pour simplifier la résolution de cette équation, Hartree [4] a proposé d'écrire la fonction d'onde à N électrons comme étant le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques [5] :

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N) \quad (2.10)$$

Cette équation est appelée le produit de Hartree.

Chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons.

L'équation de Schrödinger mono-électronique s'écrit :

$$h_i \phi_i(r_i) = E \phi_i(r_i) \quad (2.11)$$

L'équation (2.11) est appelée : équation de Hartree.

L'énergie d'interaction de toutes les paires d'électrons $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{K e^2}{|r_i - r_j|}$ peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ de l'électron dans le champ moyen des autres. L'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$H_e = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} K e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \right) = \sum_{i=1}^n h_i \quad (2.12)$$

Où $\sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) = \int d^3 r \frac{\rho_i(r')}{|r - r'|}$ représente le potentiel de Hartree

et $\rho_i(r') = \sum_{i=1}^n |\phi_i(r)|$ est la densité électronique en r auquel contribuent tous les états mono - électroniques du système.

Les électrons sont des particules identiques indiscernables qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli [6]. Deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même orbite. Donc, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons.

II.3.2 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Vladimir Fock [7] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli [6]. Pour contourner ce problème, Il impose une forme antisymétrique à la fonction d'onde.

La fonction d'onde doit changer de signe lors d'une permutation de deux électrons. Une nouvelle approximation consiste à écrire la fonction d'onde sous la forme d'un élément déterminant de Slater [8] construit de N fonctions d'ondes mono-électroniques appelées spin-orbitales. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace dépendant des coordonnées de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées :

($\alpha(S) = 1/2$ et $\beta(S) = (-1/2)$.)

La fonction d'onde du système à n électrons s'écrit :

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \cdots & \phi_n\alpha(1) & \phi_n\beta(1) \\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) & \cdots & \phi_n\alpha(2) & \phi_n\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_1\alpha(n) & \phi_1\beta(n) & \cdots & \phi_n\alpha(n) & \phi_n\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

La théorie Hartree Fock utilise le principe variationnel, en minimisant l'énergie électronique effective par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. Ce principe affirme que l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte de l'état fondamental.

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E \geq E_0 \quad (2.14)$$

Où E_0 représente l'énergie associée à l'état fondamental.

En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange et la condition d'ortho-normalisation des spin-orbitales c'est à dire $\delta_{ij} = (\Psi_i|\Psi_j)$, le lagrangien s'écrit:

$$L = \langle \phi|H|\phi \rangle - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} \left((\Psi_i|\Psi_j) - \delta_{ij} \right) \quad (2.15)$$

Avec :

$\langle \phi|H|\phi \rangle$ est le produit scalaire de la fonction d'onde ϕ avec l'opérateur Hamiltonien H , représentant l'énergie totale du système.

$\sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} \left((\Psi_i|\Psi_j) - \delta_{ij} \right)$ est une somme pondérée des écarts entre les produits scalaires $(\Psi_i|\Psi_j)$ des spin-orbitales Ψ_i et Ψ_j et la matrice identité δ_{ij} .

ϵ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange associés à chaque paire (i,j) , ajustant les conditions d'orthonormalité des spin-orbitales.

$(\Psi_i|\Psi_j)$ représente le produit scalaire entre les spin-orbitales Ψ_i et Ψ_j , assurant qu'elles sont orthonormées.

δ_{ij} est le symbole de Kronecker, qui vaut 1 si $i=j$ et 0 sinon, imposant l'orthonormalité des spin-orbitales.

Minimiser l'énergie mène à résoudre : $\delta L = 0$, pour une infinitésimale variation des spin-orbitales : $\Psi_i \rightarrow \Psi_i + \delta \Psi_i$

δL se calcule comme suit :

$$\delta L = \sum_i^N \langle \delta \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N \langle \delta \Psi_i | J_j | \Psi_i \rangle - \langle \delta \Psi_i | K_j | \Psi_i \rangle - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} (\langle \delta \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) = \sum_i^N \langle \delta \Psi_i | [(\hat{h} + \sum_j^N J_j - K_j) | \Psi_i \rangle - \sum_j^N \epsilon_{ij} | \Psi_j \rangle] \quad (2.16)$$

On a $\delta L = 0$ équivalent à :

$$(\hat{h} + \sum_j^N J_j - K_j) | \Psi_i \rangle = \sum_j^N \epsilon_{ij} | \Psi_j \rangle \quad (2.17)$$

A partir de cette équation, on peut définir l'opérateur de Fock appliqué à l'électron d'indice 1 :

$$F(x_1) = \hat{h}(x_1) + \sum_j^N J_j(x_1) - K_j(x_1) \quad (2.18)$$

Avec :

$\hat{h}(x_1)$ est l'opérateur hamiltonien d'un électron individuel d'indice 1, comprenant son énergie cinétique et l'interaction avec les N noyaux.

$J_j(x_1)$ est l'opérateur d'interaction de Coulomb entre l'électron d'indice 1 et l'électron d'indice j .

$K_j(x_1)$ est l'opérateur d'échange, qui tient compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde des électrons.

Les équations de Hartree Fock

Pour une particule évoluant dans un champ de N noyaux, l'hamiltonien est définie comme suit:

$$H = \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.19)$$

Il peut être séparé en deux parties :

Mono-électrique :

$$\langle \phi | h | \phi \rangle = \sum_i^N \langle \phi | h_i | \phi \rangle \quad (2.20)$$

Bi-électrique :

$$\langle \phi | \frac{1}{r} | \phi \rangle = \sum_i^N \sum_{j>1}^N \langle \phi | \frac{1}{r_{ij}} | \phi \rangle \quad (2.21)$$

De façon générale, l'énergie s'écrit :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \underbrace{\sum_i^N \langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle}_{\text{terme 1}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_i \Psi_j \rangle - \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_j \Psi_i \rangle}_{\text{terme 2}} \quad (2.22)$$

Dans la partie bi-électrique le premier terme appelé terme de Coulomb et le deuxième terme est appelé terme d'échange.

Pour simplifier l'écriture, on introduit les opérateurs de Coulomb J_{ij} et d'échange K_{ij} qui sont définis comme suit :

$$J_{ij} = \langle \Psi_i | J_j | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_i \Psi_j \rangle \quad (2.23)$$

$$K_{ij} = \langle \Psi_i | K_j | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_j \Psi_i \rangle \quad (2.24)$$

L'opérateur de Fock doit être invariant à une transformation unitaire, ce qui donne :

$$F | \Psi_i \rangle = E_i | \Psi_i \rangle \quad (2.25)$$

$$E_i = \langle \Psi_i | F | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle + \sum_j^N \langle \Psi_i | J_j | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_i | K_j | \Psi_i \rangle \quad (2.26)$$

L'énergie totale de Hartree Fock est la somme des énergies mono électronique. Mais en faisant cela, les énergies de coulomb et l'échange sont comptées deux fois, il faut donc les soustraire. L'expression simple de l'énergie Hartree Fock est :

$$E_{HF} = \sum_i^N \langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N J_{ij} - K_{ij} \quad (2.27)$$

II.3.3 Approximation de Hartree Fock Slater

L'approximation de Hartree Fock est utilisée avec succès pour le calcul des fonctions d'ondes localisées qui décrivent les systèmes atomiques. Ce qui n'est pas le cas pour les systèmes étendus tel que les liquides. Slater [9] a proposé en 1951 une méthode simple où l'énergie d'échange non local pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(r)$ est donnée comme suit :

$$V_x = -6\alpha \left(\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.28)$$

Où α est un paramètre sans dimension.

La forme simple et locale du potentiel d'échange proposée permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité [1]

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique avec la résolution de l'équation de Schrödinger d'une manière plus simple. Cette méthode repose sur l'idée d'exprimer l'énergie du système sous forme d'une fonctionnelle de la densité électronique qui est plutôt facile à traiter puisque elle dépend de 3 variables. Cette idée fut introduite pour la première fois par Thomas et Fermi [10,11] en 1927 et développée théoriquement par Hohenberg-Kohn [12,13].

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

Cette densité est notée $\rho(r)$ est une fonction positive qui dépend uniquement de trois coordonnées de l'espace (x, y, z). Cette quantité intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini.

$$\int_0^\infty \rho(r) dr = n_e \quad (2.29)$$

La densité électronique permet la description complète des propriétés d'un système, c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.5.1 Modèle de Thomas et Fermi

La théorie de la fonctionnelle densité tire ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [10, 11] qui repose sur une statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. Elle repose sur l'hypothèse que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases (deux électrons dans chaque élément de volume).

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3\hbar^3} P_f^3(r) \quad (2.30)$$

Avec :

$\hbar$ est la constante de Planck réduite, souvent notée $\hbar$, égale à $h/2\pi$

$P_f(r)$ est la fonction de distribution de Fermi en fonction des coordonnées spatiales r .

L'énergie cinétique représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique suivante :

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d^3r \quad (2.31)$$

En utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron (qui peuvent eux aussi être exprimés en termes de densité électronique), l'énergie d'un atome est exprimée comme suit :

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.32)$$

II.5.2 Théorèmes Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [12] ont formulé et démontré le théorème qui a mis sur des bases mathématiques solide l'idée de Thomas et Fermi. Cette formulation repose sur deux théorèmes fondamentaux qui sont énoncés comme suit :

Premier théorème : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ le potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près par la densité $\rho_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

En appliquant le principe variationnel, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (2.33)$$

On suppose l'existence d'un autre potentiel V' qui mène à la même densité électronique, l'hamiltonien dans ce cas s'écrit :

$$H = T + V' + V_{ee} \quad (2.34)$$

Soient Ψ et Ψ' les fonctions d'ondes des états fondamentaux associés à H et H' , on appliquant le principe variationnel on obtient :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle \quad (2.35)$$

$$E < E' + \int \rho'(r) [V(r) - V'(r)] \quad (2.36)$$

Deuxième théorème : il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque potentiel $V_{ext}(r)$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(r)$, qui lui est associée correspond à la densité exacte ρ_0 de l'état fondamental.

Ce théorème implique que :

L'énergie totale du système atteint sa valeur minimale, lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamentale $\rho_0(r)$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (2.37)$$

Cette énergie peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.38)$$

En posant

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (2.39)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E(\rho) = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F(\rho) \quad (2.40)$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur la particule. $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle Hohenborg et Khon et regroupe tous les termes indépendants de potentiel externe de l'énergie cinétique électronique, et l'énergie répulsive électron – électron donc nous pouvons la décomposer comme suit :

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (2.41)$$

Le terme $V_{ee}(\rho)$ représente l'énergie électronique classique d'une densité de charge, plus le terme quantique d'échange et de corrélation E_{xc} .

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc} \quad (2.42)$$

Il nous reste donc à déterminer le terme cinétique $T[\rho]$ et les termes d'échange et corrélation E_{xc} .

II.5.3 Equation de Kohn et Sham

Les deux théorèmes proposés et établis par Hohenberg et Kohn en 1964 [12] permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. Si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental, mais le problème qui se pose est que la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est difficile à approcher directement notamment sa partie cinétique.

Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en 1965 [13] une méthode qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème des électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. Ceci nous donne la forme fonctionnelle de T et remplace V par un potentiel effectif.

Pour obtenir le terme d'échange-corrélation il faut passer par 2 étapes

Premièrement : 0

on a :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (2.43)$$

Avec T_s est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction dont l'expression en fonction de $\rho(r)$ n'est pas connue

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^n \int dr \psi_i \left(\frac{-\nabla^2}{2m} \right) \psi_i \quad (2.44)$$

Deuxièmement, On a :

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (2.45)$$

Où E_H est l'énergie de Hartree d'interaction électron-électron qui s'écrit comme suit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.46)$$

L'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme suit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = (V_{ee}[\rho(r)] - E_{HF}[\rho(r)]) + (T[n(r)] - T_s[n(r)]) = \Delta T[\rho] - \Delta V[\rho] \quad (2.47)$$

Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interactions ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle est celle de Hartree)

Par conséquent la formule exacte de l'énergie de l'état fondamental est donné par

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.48)$$

$$V_{ee}[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr \quad (2.49)$$

En appliquant le principe vibrationnel à cette fonctionnelle :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial T_s[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v(r) + \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.50)$$

D'où on est amené à résoudre l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right) \Psi_i = E \Psi_i(r) \quad (2.51)$$

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right) \Psi_i = E \Psi_i(r) \quad (2.52)$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.53)$$

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{-\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Le système poly-électrique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} est remplacé par un système effectif sans interaction dans un champ effectif.

II.5.4 Les approximations en DFT

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et corrélation. Différentes types d'approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été utilisées. On peut les regrouper essentiellement en trois

types qui sont Approximation de la Densité Locale (LDA), approximation de gradient généralisé (GGA), les fonctionnels hybrides.

Condition sur la fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation ($E_{xc}[\rho]$), dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de retrouver convenablement les propriétés étudiées. Donc, on utilise un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle, nous ne donnerons pas une description détaillée de ces relations mathématiques, mais disons simplement qu'elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories :

- Les conditions de signes : les énergies d'échange - corrélation doivent toujours être négatives.
- Les relations d'échelle : les fonctionnelles doivent conserver l'énergie dans un changement d'unité de longueur.
- Les comportements asymptotiques : lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers l'infini, l'énergie d'échange et de corrélation doit respecter certains comportements. Il en est de même aux courtes distances.

Les règles de somme : la fonctionnelle peut s'exprimer de façon exacte comme suit :

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int \int \frac{\rho_{\sigma}(r)}{|r-r'|} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r, r') dr dr' \quad (2.54)$$

h_{xc} est la fonction de trou d'échange-corrélation.

la limite de densité homogène : lorsque la densité est homogène, on doit retrouver la fonctionnelle LDA.

Approximation de la densité locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé l'approximation de la densité locale (LDA). Dans le cadre de cette approximation, on suppose que la densité électronique varie lentement en fonction de r et peut être considéré :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (2.55)$$

ε_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité.

Le potentiel d'échange - corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(p(r)\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (2.56)$$

La fonctionnelle d'échange- corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et une contribution de corrélation

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.57)$$

La forme exacte de l'énergie d'échange est connue :

$$\varepsilon_X^{hom}[\rho(r)] = -C_x \rho^{1/3}(r) \quad (2.58)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.59)$$

L'approximation LDA , permet d'obtenir de bons résultats en utilisant les résultats d'un gaz d'électron homogène dont la densité de ce dernier est égale à celui d'un gaz d'électron inhomogène, mais elle ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes. Ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals. Ainsi différentes améliorations ont été proposées. Une première extension consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange corrélation, l'ajout de ce degré de liberté permet en effet une plus grande flexibilité qui peut améliorer les approximations pour les systèmes polarisés. Une autre démarche consiste à aller au-delà de l'approximation locale.

Approximation de gradient généralisé (GGA)

Pour permettre de décrire avec plus de précision les milieux inhomogènes, il était nécessaire de passer au-delà de l'approximation du gaz d'électrons homogène. Pour les interactions dites non-locales, les énergies d'échange et de corrélation ont une dépendance en ρ et en $\nabla(\rho(r))$ d'où le nom « Generalized Gradient Approximation »

D'une façon générale, elles peuvent être décrites par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho, \nabla(\rho(\vec{r}))] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (2.60)$$

Cette approximation améliore les résultats en utilisant une énergie d'échange et de corrélation qui dépend du gradient, dans le but de mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Elle est mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules et des solides.

De nombreuses para-métrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation tels que :

- Langret et Perdew [14],
- Langret et Mehl [15],
- Huand et Langret [16]
- ,Perdew[17],
- Perdew et Wang [18] ,
- Becke [19] ,
- Perdew, Wang et Becke [20]
- et Perdew, Burk et Ernzerhof [21].

Cette dernière est connue sous le nom de PBE.

Plusieurs expressions ont été proposées pour la fonction(GGA)

- La fonctionnelle d'échange-corrélation PWGGA (Perdrew Wang GGA) [18, 22, 23]
- La fonctionnelle d'échange Becke [24, 25] et de corrélation LYP (Lee, Yang, Parr)
- La fonctionnelle optimisée sur et pour corriger les calculs HF (donc totalement non locale) Colle Salvetti [26].

Les fonctionnels hybrides

À grande distance, LDA et GGA sont inadaptées de décrire les interactions électroniques, d'où la nécessité d'introduire de nouvelles fonctionnelles dites hybrides (introduite en 1993 par Axel Becke). Ces fonctionnelles sont composées d'une somme de fonctionnelles de type d'échange et de corrélation contiennent les deux types : l'échange de DFT (c-à-d. une pièce de LDA et une pièce de GGA) et un type de Hartree – Fock d'échange calculé à partir des orbitales.

L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés.

La première fonctionnelle proposée est HH (half and half).

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} (E_x^{HF} + E_C^{DFT}) \quad (2.61)$$

E_C^{DFT} est un type LDA ou GGA.

L'objectif des méthodes utilisant des fonctionnelles hybrides est de mélanger les énergies d'échanges calculées de manière exacte comme dans la méthode HF avec celles obtenues par des méthodes de la DFT afin d'obtenir le meilleur résultat dans la description du système. Les fonctionnelles les plus utilisées sont connues sous le nom de Becke -3- paramètre r , Lee, Yang. *B3LYP*

Bibliographie

- [1] S. Yasmina. "*Calculs des structures électroniques et traitement des interactions à courte portée et longue portée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.*" Mémoire de master, Université de Bouira, 2016.
- [2] E. Schrödinger. "Quantization as an Eigenvalue Problem." *Annalen der Physik*, vol. 79, 1926, pp. 361-376.
- [3] M. Born and J.R. Oppenheimer. "Zur Quantentheorie der Molekeln." *Annalen der Physik*, vol. 84, 1927, p. 457.
- [4] D.R. Hartree. "Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society." vol. 24, 1928, pp. 89-110.
- [5] P. Kiréev. *La physique des semi-conducteurs*, , édition Mir, Moscou, 1975.
- [6] W. Pauli. "The Connection Between Spin and Statistics." *Phys. Rev.*, vol. 58, 1940, p. 716.
- [7] V. Fock. "Approximation method in quantum mechanics." *Z. Phys.*, vol. 61, 1930, p. 126.
- [8] J.C. Slater. "A Simplification in the Hartree Method." *Phys. Rev.*, vol. 34, 1929, p. 1293.
- [9] J.C. Slater. "Wave Functions in a Hartree Field." *Phys. Rev.*, vol. 81, 1930, p. 385.
- [10] L.H. Thomas. "The Calculation of Atomic Fields." *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 23, 1927, p. 542.
- [11] E. Fermi. "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorietà de l'atome." *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, 1927, pp. 602-607.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas." *Phys. Rev.*, vol. 136, B, 1964, p. 864.
- [13] W. Kohn and L.J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation, Effects." *Phys. Rev.*, vol. 140, A, 1965, p. 1133.
- [14] D.C. Langreth and J.P. Perdew. "Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works." *Phys. Rev. B*, vol. 21, 1980, p. 5469.
- [15] D.C. Langreth and M.J. Mehl. "Easily Implementable Nonlocal Exchange-Correlation Energy Functional." *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, 1981, p. 446.
- [16] C.D. Huand and D.C. Langreth. "A spin dependent version of the Langreth-Mehl exchange-correlation functional." *Phys. Scripta*, vol. 32, 1985, pp. 391-396.
- [17] J.P. Perdew. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas." *Phys. Rev. B*, vol. 33, 1986, p. 8822.
- [18] J.P. Perdew and Y. Wang. "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation." *Phys. Rev. B*, vol. 33, 1986, p. 8800.

- [19] A.D. Becke. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Phys. Rev. A*, vol. 38, 1988, p. 3098.
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, and K. Burke. "Erratum: Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system" *Phys. Rev. B*, vol. 57, 1998, p. 14999
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple." *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, 1997, p. 1396.
- [22] J.P. Perdew and Y. Wang. "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, Erratum." *Phys. Rev. B*, vol. 40, 1989, p. 3399.
- [23] J.P. Perdew and Y. Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." *Phys. Rev. B*, vol. 45, 1992, p. 13244.
- [24] A.D. Becke. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Phys. Rev. A*, vol. 38, 1988, p. 3098.
- [25] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Phys. Rev. B*, vol. 37, 1988, p. 785.
- [26] K. Colle and O. Salvetti. "Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells." *Theoret. Chim. Acta*, vol. 37, 1975, pp. 329-334.

Chapitre III :

Mise en œuvre de la DFT

III.1 Notion de pseudo-potentiel [1]

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentiel composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi est alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Ce qui revient à remplacer par un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [2].

III.1.1 Approximation de cœur gelé

Les orbitales de cœur localisées près du noyau sont très peu sensibles à l'environnement moléculaire et ne participent pas aux liaisons chimiques. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ce sont donc les électrons de ces orbitales qui se comportent comme des électrons libres et déterminent les principales propriétés du matériau.

L'idée introduite par Fermi est la simplification des calculs de structures électroniques par une approximation qui consiste à séparer les électrons de cœur de ceux de valence et les regrouper avec leur noyau afin de former un ion appelé cœur dont les états électroniques ne varieront pas avec l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Le système noyau-électrons est remplacé par le système cœur-électrons de valence. Cette approximation est communément appelée Frozen-core (approximation des cœurs gelés) [3-4].

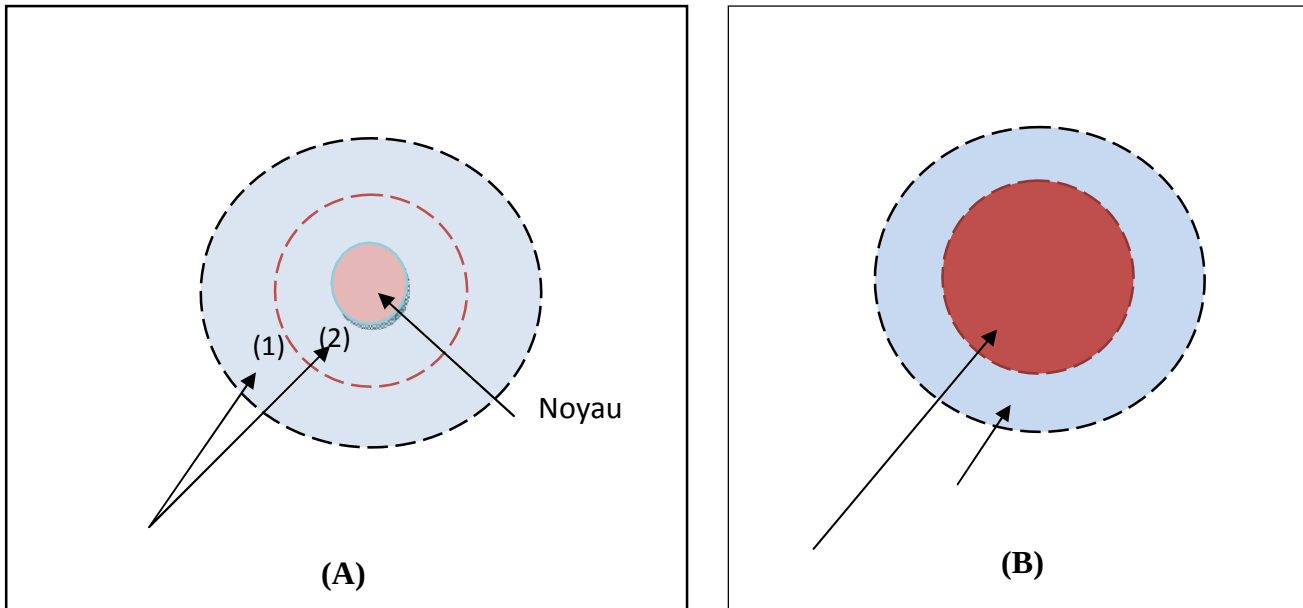


Figure III.1 : (A) une représentation de la structure d'un atome réel,
(B) une représentation de l'atome dans le cadre de l'approximation des cœur-gelés.

La zone d'électrons (1) : représente les électrons de valence et la zone 2 ceux de cœur.
En bleu les électrons de valences, en rouge le cœur : contient le noyau et les électrons de cœur.

III.1.2 Oscillation du potentiel dans la zone du cœur

Les fonctions d'onde électroniques sont relativement oscillantes dans la région du cœur. De ce fait, elles sont difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs K très élevé), ce qui alourdit les calculs. Pour contourner ce problème, les fonctions d'ondes réelles (AE) sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde (PS) qui sont construites de manière à être égales aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de coupure r_{cut} .

Dans la région de cœur (pour $r < r_{\text{cut}}$), les pseudo fonctions d'ondes doivent être lisses et sans nœuds comme le montre la Figure III.2 .

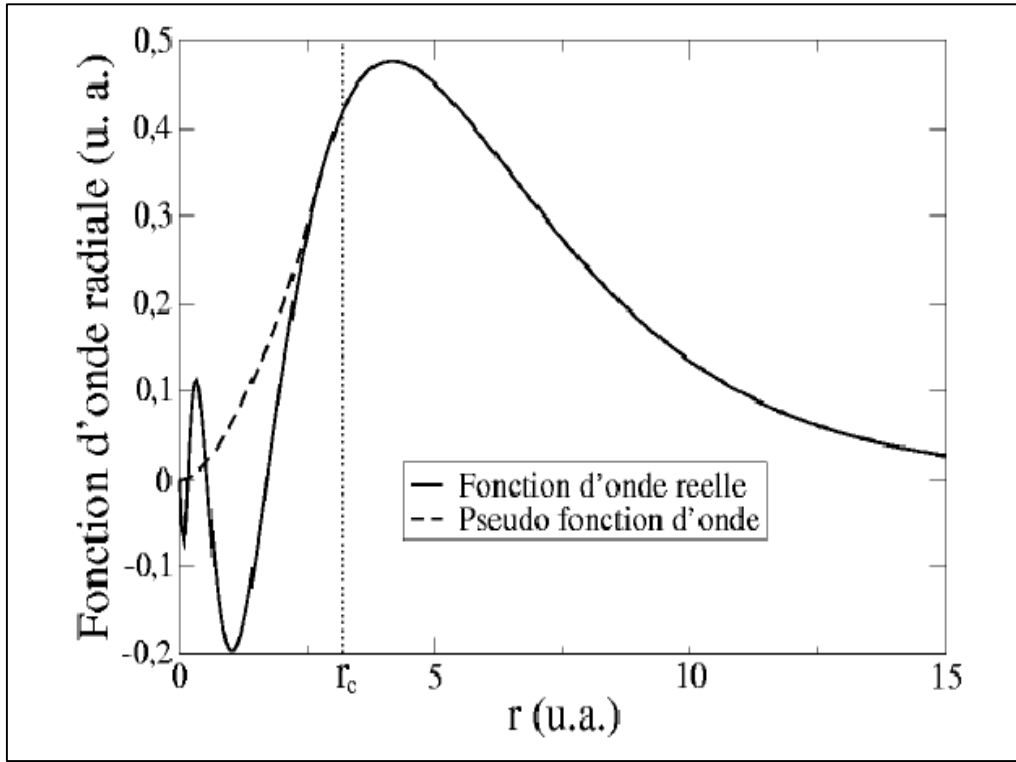


Figure III.2 : Exemple de pseudo-fonction d'onde réelle.

Les fonctions d'onde réelles sont représentées en trait continue et les pseudo fonctions sont représentées en trait discontinue. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure.

L'interaction des électrons avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} forment un potentiel effectif auquel est associé une fonction d'onde adoucie (c'est-à-dire sans nœud) et beaucoup moins attractif que le potentiel crée par le noyau avec tous les électrons.

On peut écrire

$$\Psi(1,2, \dots, n) = \phi_{cœur}(1,2, \dots, n_c) \phi_{val}(n_c + 1, \dots, n) \quad (3.01)$$

Où :

Ψ est la fonction d'onde réelle.

$\phi_{cœur}$ est la fonction d'onde associée à la partie électrons de cœur.

ϕ_{val} est la fonction d'onde associée à la partie électrons de valence.

n_c est le dernier des électrons de cœur et n le dernier des électrons de valence.

L'hamiltonien général devient alors séparable en trois termes :

$$\hat{H} = \hat{H}_{cœur} + \hat{H}_{val} + \hat{H}_{cœur-val} \quad (3.02)$$

Où $\hat{H}_{\text{cœur}}$ correspond à la partie de H qui ne concerne que les électrons de cœur.

$$\hat{H}_{\text{cœur}} = \sum_{i=1}^{n_c} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j>i}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.03)$$

La première somme : $\sum_{i=1}^{n_c} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right)$ représente l'énergie cinétique et l'interaction électrostatique de chaque électron de cœur avec le noyau.

La deuxième somme : $\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j>i}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}}$ représente l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons de cœur, en tenant compte de leur répulsion mutuelle (termes d'interaction interélectronique)

$\hat{H}_{\text{val}}$ correspond à la partie H qui ne concerne que les électrons de valence.

$$\hat{H}_{\text{val}} = \sum_{i=n_c+1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=n_c+1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.04)$$

Où :

n est le nombre total d'électrons dans le système.

n_c est le nombre d'électrons de cœur.

Δ_i est l'opérateur laplacien (ou opérateur de Laplace) appliqué à l'électron i .

Z est la charge nucléaire effective ressentie par les électrons de valence.

r_i représente la distance entre l'électron i et le noyau.

r_{ij} représente la distance entre les électrons i et j .

La première somme : $\sum_{i=n_c+1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right)$, représente l'énergie cinétique et l'interaction électrostatique de chaque électron de valence avec le noyau.

La deuxième somme : $\sum_{i=n_c+1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$, représente l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons de valence, en tenant compte de leur répulsion mutuelle (termes d'interaction inter - électronique).

et l'énergie de répulsion entre chaque électron de cœur et chaque électron de valence.

$$\hat{H}_{\text{cœur-val}} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=n_c+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.05)$$

Cette approximation permet de réduire le nombre d'électrons à traiter lors d'un calcul de corrélation électronique et donc le nombre d'équations à résoudre s'en trouve fortement réduit. A titre d'exemple :

- Pour un cristal de 100 atomes de silicium on passe de 1400 à 400 électrons.
- Le carbone (C) (groupe IV) qui a 6 électrons sera traité de la manière que le plomb (pb) qui possède 82 électrons car les deux éléments ont 4 électrons de valence.

Toutefois, elle présente certains défauts importants :

- Nécessité d'utiliser une base suffisamment riche pour décrire toutes les orbitales.
- Nécessité de calculer toutes les intégrales bi-électroniques valence-valence, mais aussi cœur-valence et cœur-cœur.
- Nécessité de respecter la condition d'orthogonalité entre les orbitales de cœur et de valence.

III.1.3 La théorie de Phillips et Kleinman

Comme l'intérêt de parler uniquement sur les électrons de valence, une idée consiste à négliger le terme $H_{\text{cœur}}$ dans les expressions précédentes et remplacer le terme $V_{\text{cœur-val}}$ par un potentiel effectif. C'est la théorie de Phillips et Kleinman [5] capable de prendre en compte la condition d'orthogonalité entre les états de cœur et ceux de valence afin d'empêcher l'effondrement des orbitales de valence dans la région de cœur mais sans explicitement l'imposer.

$$\hat{H}_{PK} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + V_{\text{cœur-val}} \quad (3.06)$$

$V_{\text{cœur-val}}$ est le potentiel effectif local de répulsion cœur-valence.

Si on applique ce hamiltonien sur une fonction de valence et une fonction de cœur, on pourra écrire les équations aux valeurs propres suivantes :

$$\hat{H}_{PK} |\phi_{\text{val}}\rangle = E_{\text{val}} |\phi_{\text{val}}\rangle \quad (3.07)$$

Ici, E_{val} représente l'énergie propre (ou valeur propre) associée à l'état $|\phi_{\text{val}}\rangle$ sous l'action de l'hamiltonien $\hat{H}_{PK}$. Cela signifie que $|\phi_{\text{val}}\rangle$ est une fonction d'onde propre de $\hat{H}_{PK}$ avec une énergie propre E_{val} .

$$\hat{H}_{PK} |\phi_{\text{cœur}}\rangle = E_{\text{cœur}} |\phi_{\text{cœur}}\rangle \quad (3.08)$$

De manière similaire, $E_{\text{cœur}}$ représente l'énergie propre associée à l'état $|\phi_{\text{cœur}}\rangle$ sous l'action de $\hat{H}_{PK}$. Cela indique que $|\phi_{\text{cœur}}\rangle$ est une fonction d'onde propre de $\hat{H}_{PK}$ avec une énergie propre $E_{\text{cœur}}$.

La contrainte d'orthogonalité entre le cœur et la valence étant définie quant à elle par :

$$\langle \phi_{\text{val}} | \phi_{\text{cœur}} \rangle = 0 \quad (3.09)$$

Cette condition est respectée si $|\phi_{\text{val}}\rangle$ s'écrit sous la forme suivante

$$|\phi_{\text{val}}\rangle = |\chi_{\text{val}}\rangle - \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{\text{val}} | \phi_{\text{cœur}} \rangle |\phi_{\text{cœur}}\rangle \quad (3.10)$$

Avec :

$|\chi_{val}\rangle$ est la fonction d'onde des électrons de valence seule, sans tenir compte des électrons de cœur.

$|\phi_{coeur}\rangle$ est la fonction d'onde des électrons de cœur.

$\chi_{val}|\phi_{coeur}\rangle$ est le produit scalaire entre $|\chi_{val}\rangle$ et $|\phi_{coeur}\rangle$ représentant la projection de $|\chi_{val}\rangle$ sur $|\phi_{coeur}\rangle$.

On introduit l'hamiltonien $\hat{H}_{PK}$ dans l'équation (3.10) on obtient :

$$\hat{H}_{PK}|\phi_{val}\rangle = \hat{H}_{PK}|\chi_{val}\rangle - E_{coeur} \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{val} | \phi_{coeur} \rangle |\phi_{coeur}\rangle \quad (3.11)$$

Ainsi, il en découle que :

$$E_{val}|\phi_{val}\rangle = E_{val}|\chi_{val}\rangle - E_{val} \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{val} | \phi_{coeur} \rangle |\phi_{coeur}\rangle \quad (3.12)$$

D'après l'équation (3.07), on écrit :

$$\{\hat{H}_{PK} + \sum_{i=1}^{n_c} (E_{val} - E_{coeur}) |\phi_{coeur}\rangle \langle \phi_{coeur}| \} |\chi_{val}\rangle = E_{val} |\chi_{val}\rangle \quad (3.13)$$

L'équation aux valeurs propres peut se réécrire ainsi

$$\{ \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + V_{coeur-val} + V_{PK} \} |\chi_{val}\rangle = E_{val} |\chi_{val}\rangle \quad (3.14)$$

La condition d'orthogonalité cœur-valence amène à remplacer les orbitales de valence ϕ_{val} par des pseudo-orbitales χ_{val} qui possèdent les mêmes énergies E_{val} que les vraies orbitales de valence.

Le terme additionnel V_{PK} dans l'hamiltonien est un potentiel répulsif (puisque $E_{val} - E_{coeur}$ est un terme positif), ce qui assure l'orthogonalité cœur valence de manière implicite.

L'ensemble $V_{coeur-val} + V_{PK}$ peut être remplacé par un potentiel local total nommé pseudo potentiel.

De plus, l'équation aux valeurs propres est satisfaite pour toutes solutions de la forme :

$$|\chi_{val}\rangle = a_{val} |\phi_{val}\rangle + \sum_{i=1}^{n_c} a_{coeur} |\phi_{coeur}\rangle \quad (3.15)$$

Où a_{val} et a_{coeur} étant respectivement les coefficients associés aux orbitales de valence et du Cœur.

Tout pseudo-orbitale peut donc être construit sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales de valence et du cœur. Ainsi, les pseudo-orbitales de valence contiennent l'information du cœur.

III.1.4 Critères

Pour obtenir un pseudo potentiel à norme conservée le plus efficace possible, la pseudo fonction d'onde doit répondre à une liste de critères précises.

1. Egalité des pseudos valeurs propres (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée

$$\epsilon_{n,l}^{AE} = \epsilon_{n,l}^{ps} \quad (3.16)$$

$\epsilon_{n,l}^{AE}$ représente la valeur propre réelle de l'énergie pour l'état quantique spécifié par les nombres quantiques n (principaux) et l (orbitaux).

$\epsilon_{n,l}^{ps}$ représente la pseudo valeur propre, qui est une approximation.

Les pseudo fonctions d'onde sont égales aux fonctions d'onde réelles, au-delà du rayon de coupure r_{cut} .

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{ps}(r) \text{ pour } r > r_{cut} \quad (3.17)$$

2. Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (Conservation de la norme)

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.18)$$

Transférabilité : si on construit un pseudo potentiel pour un environnement donné des électrons de valence qui peut être l'ion libre, l'atome libre, le métal solide ou liquide à une température donnée etc, on voudrait bien que la même contribution soit plus ou moins correcte pour un tout autre environnement (solide à une autre température, surface, interface).

III.2 Types de pseudo potentiels [1]

Deux type de pseudo-potentiels sont utilisées : les pseudos potentiels à norme conservée, qui sont les plus pratique et les pseudo potentiel ultra doux.

III.2.1 Pseudo potentiel à norme conservée

Ces pseudo-potentiels sont construits selon une méthode proposée par Hamann, Schluter et Chiang [6] et systématisée par Bachelet et al [7]. Ils correspondent à une famille de pseudo-fonctions d'onde normalisées.

On résout l'équation de Kohn et Sham pour un seul atome, la fonction d'onde s'écrit :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (3.19)$$

$R_{n,l}$ est la partie radiale.

$Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques.

Les pseudo-potentiels prennent la forme générale suivante :

$$V_{NL} = \sum_{l,m} |Y_{l,m}\langle V_l \rangle Y_{l,m}| \quad (3.20)$$

V_1 : partie radiale du pseudo-potentiel associée au moment angulaire.

• **Pseudo-potentiel de Kerker :**

En 1980, Kerker [8] a proposé une pseudo fonction d'onde dont la forme analytique est donnée par l'équation (3.21)

La pseudo fonction d'onde $R_l^{PS}(r)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$R_{n,l}^{PS}(r) = \begin{cases} r^l e^{[\rho(r)]} & \text{pour } r < r_c \\ R_{nl} & \text{pour } r > r_c \end{cases} \quad (3.21)$$

Où l est le moment orbital et $\rho(r)$ est un polynôme de quatrième degré donné par :

$$\rho(r) = \lambda_0 + \lambda_2 r^2 + \lambda_3 r^3 + \lambda_4 r^4 \quad (3.22)$$

- Le paramètre λ_1 est pris égal à zéro pour que $\rho'(r)/r$ et le pseudo potentiel écranté noté $V_{scr,l}^{PS}(r)$ ne présentent pas de singularité à l'origine.
- Les paramètres $\lambda_0, \lambda_2, \lambda_3$ et λ_4 sont déterminés de façon à satisfaire au critère de conservation de la norme ainsi, la première et la seconde dérivée de la pseudo fonction doivent être continues en $r = r_c$.

La pseudo-fonction est paramétrée et injectée dans l'équation radiale de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr,l}^{PS}(r)[\rho(r)] \right] R_{n,l}^{PS}(r) = \varepsilon_{n,l} R_{n,l}^{PS}(r) \quad (3.23)$$

Le pseudo-potentiel s'obtient en inversant l'équation de Schrödinger radiale (3.23)

$$V_{scr,l}^{PS}(\rho(r)) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{PS}(r)} [r R_l^{PS}(r)] \quad (3.24)$$

La forme analytique de la pseudo fonction d'onde proposée par Kerker nous donne un pseudo potentiel sous la forme suivante :

$$V_{scr,l}^{PS}(\rho(r)) = \begin{cases} \varepsilon_0 + \frac{l+1}{r} \rho'(r) + \rho''(r) + [\rho'(r)]^2 & r < r_c \\ V_l(r) & r > r_c \end{cases} \quad (3.25)$$

$V_l(r)$ est le potentiel réel (AE).

- **Pseudo-potentiel de Troullier Martin :**

La méthode de Troullier et Martins [9] prolonge la méthode de Kerker en imposant à la fonction analytique des conditions de régularité supplémentaires en $r = 0$. On espère ainsi obtenir des potentiels plus doux, ce qu'est la conséquence décrite avec un nombre d'ondes planes réduit. Ce qui est la conséquence directe du fait que leur rayon de coupure est plus grand.

Dans la région du cœur, la forme de la pseudo-fonction d'onde associée à chaque orbitale est donnée comme suit :

$$R_l^{\rho s}(r) = r^{l+1} e^{\rho(r)} \quad r \leq r_c \quad (3.26)$$

Où : $R_l^{\rho s}(r)$: est la pseudo-fonction d'onde pour l'orbitale de moment angulaire orbital l .

$$\rho(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (3.27)$$

Les coefficients c_n sont déterminés de sorte à satisfaire aux conditions suivantes :

1. La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur :

$$\int_{r < r_c} (R_l^{\rho s}(r))^2 dr = \int_{r < r_c} (R_l(r))^2 dr \quad (3.28)$$

2. Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières au point r_c

$$\frac{d^n R_l^{\rho s}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_l(r_c)}{dr^n}, \quad n = 0, \dots, 4 \quad (3.29)$$

▪ Continuité de la fonction d'onde :

$$R_l^{\rho s}(r_c) = r_c^{l+1} e^{\rho(r_c)} = R_l(r_c) \quad (3.30)$$

$$P(r_c) = \ln \frac{R_l(r_c)}{r_c^{l+1}} \quad (3.31)$$

▪ Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde :

$$\frac{dR_l^{\rho s}(r)}{dr} = (l+1)r^l e^{\rho(r)} + r^{l+1} e^{\rho(r)} \rho'(r) = \frac{l+1}{r} R_l^{\rho s}(r) + \rho'(r) R_l^{\rho s}(r) \quad (3.32)$$

D'où :

$$\rho'(r_c) = \frac{dR_l(r_c)}{dr} \frac{1}{R_l^{\rho s}(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (3.33)$$

▪ Continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, ce qui revient à écrire

$$\rho''(r_c) = 2(V(r_c) - \varepsilon) - 2 \frac{l+1}{r_c} \rho'(r_c) - [\rho'(r_c)]^2 \quad (3.34)$$

- Continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction d'onde, qui est assurée par la continuité de la troisième et quatrième dérivée de $P(r)$.

$$\rho'''(r_c) = 2V(r_c) + 2\frac{l+1}{r_c^2}\rho'(r_c) - 2\frac{l+1}{r_c}\rho''(r_c) - 2\rho'(r_c)\rho''(r_c) \quad (3.35)$$

$$\rho''''(r_c) = 2V'(r_c) - 4\frac{l+1}{r_c^3}\rho'(r_c) - 2\frac{l+1}{r_c^2}\rho''(r_c) - 2\frac{l+1}{r_c}\rho'''(r_c) - 2[\rho''(r_c)]^2 - 2\rho'(r_c)\rho'''(r_c) \quad (3.36)$$

3. la condition $V'(0) = 0$ qui se transforme de la sorte :

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \quad (3.37)$$

Comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{SC,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_1^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_1^{ps}(r)] \quad (3.38)$$

Enfin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital l est obtenu en soustrayant les contributions des électrons de valence au pseudo-potentiel écranté :

$$V_l^{Ps}(r) = V_{SC,l}^{ps}(r) - V_H\{n^{ps}(r)\} - V_{xc}n^{ps}(r) \quad (3.39)$$

Où $n_{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonction d'onde.

III.2.2 Pseudo-potentiel ultra doux

Il est très difficile de construire des pseudo-potentiels à norme conservée pour les éléments des premières rangées de la classification périodique parce que les orbitales de valence de ces éléments sont souvent très localisées. Dans certains cas, cela entraîne une perte d'efficacité de ces pseudo-potentiels pour les calculs utilisant des bases d'ondes planes.

Pour remédier à ce problème, Vanderbilt en 1990 [10] introduit le pseudo ultra doux sans pour autant respecter la règle de conservation de la norme. Dans le cadre de cette approche, les pseudo-fonctions d'onde ne sont pas égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons au-delà de r_c comme dans le cas de la conservation de la norme. Mais ces pseudos potentiels, sont plus doux à l'intérieur (dans la région du cœur), ce qui a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure qui peut être ainsi élargie afin de pouvoir optimiser la forme du pseudo potentiel, ce qui réduit la taille de la base d'onde plane.

Le pseudo potentiel ultra –doux donne de bons résultats pour la plupart des éléments p et la plupart des métaux de transition non magnétiques. Cette méthode permet d’obtenir un rayon de coupure plus faible que celui obtenu en utilisant des pseudos potentiels à norme conservée.

L’énergie totale est exprimée sous façon suivante :

$$E = \sum_{occ} \langle \phi_j | T + V^{NL} | \phi_j \rangle + \int d^3 r \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (3.40)$$

T est l’opérateur d’énergie cinétique.

V^L est la composante locale du pseudo-potentiel.

ϕ_j sont les pseudo-fonctions d’ondes.

V^{NL} est une composante non locale du pseudo-potentiel.

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^0 |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \quad (3.41)$$

La norme n’est pas conservée dans la représentation de Vanderbilt, d’où la nécessité d’une corrélation de la densité électronique. La densité de la pseudo-charge est donnée par le carré des pseudo-fonctions d’ondes et par l’augmentation dans les sphères.

$$\rho(r) = \sum_{occ} [\phi_j^* \phi_j(r) + \sum_{mn} \phi_{mn} \langle \phi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \phi_j \rangle] \quad (3.42)$$

$\phi_{mn}(r)$ indique les fonctions locales déterminées pendant la génération des Pseudo-potentiels.

En appliquant le principe variationnel aux équations (3.40), (3.41), (3.42) l’ancien déterminant s’écrit :

$$H|\phi_j\rangle = \varepsilon_j S|\phi_j\rangle \quad (3.43)$$

S représente la matrice dépendant des positions des atomes.

$$H = T + V_{xc} + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{nm} |B_n\rangle\langle B_m| \quad (3.44)$$

Et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{mn} |B_n\rangle\langle B_m| \quad (3.45)$$

Où 1 est l’opérateur identité et B est la fonction angulaire multipliée par une fonction radiale que s’annule hors la région du cœur.

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3 r Q_{nm}(r) \quad (3.46)$$

Le grand avantage des pseudo-potentiels ultra-doux (USPP) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l’énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire

pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits. Malgré cet avantage, les pseudos potentiels doux présentent un inconvénient qui vient surtout de la difficulté à les générer. Et pour certains éléments, les pseudo-potentiels ainsi générés n'assurent pas une bonne transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

III.3 Correction non linéaire de cœur [1]

Dans le formalisme du pseudo-potentiel, la densité de charge est séparée en deux composantes.

$$\rho(r) = \rho_c(r) + \rho_v(r) \quad (3.47)$$

$\rho_c(r)$ est la densité électronique de cœur implicitement contenue dans le pseudo potentiel et $\rho_v(r)$ est la densité de charge de valence.

Dans le cas où les électrons de cœur et les électrons de valence sont bien séparés, il n'aura pas d'erreurs importantes. Le potentiel est linéaire par rapport à la densité :

$$V_{xc}[\rho(r)] = V_{xc}[\rho^c(r)] + V_{xc}[\rho^v(r)] \quad (3.48)$$

Mais s'il y a un recouvrement spatial entre ces orbitales, le pseudo potentiel sera moins transférable, et des erreurs systématiques sont induites sur l'énergie totale (cas des éléments plus lourds comme les métaux de transitions).

$$E_{xc}[\rho^c(r) + \rho^v(r)] \neq E_{xc}[\rho^v(r)] + E_{xc}[\rho^c(r)] \quad (3.49)$$

Pour trouver une solution à ce problème, Louie et al [11] ont proposé pour une correction tenant compte de la non linéarité dans la région de cœur. Celle-ci consiste à extraire un nouveau pseudo-potentiel ionique défini comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}[\rho_v(r) + \rho_c(r)] \quad (3.50)$$

Avec : $V_{ion,l}^{PS}(r)$ représente le potentiel de Schrödinger ajusté pour l'orbitale l , $V_H^{PS}(r)$ le potentiel de Hartree ajusté et $V_{xc}^{PS}[\rho_v(r) + \rho_c(r)]$ le potentiel d'échange-correlation ajusté.

Par conséquent, dans le calcul d'ondes planes, il faudra calculer le terme d'échange et de corrélation, non seulement pour les électrons de valence, mais aussi pour tous les électrons.

L'Utilisation de la densité de charge du cœur alourdit les calculs. Les charges du cœur ont un effet non négligeable uniquement dans les régions où il y a un recouvrement avec les électrons de valence. On va donc travailler avec une densité partielle du cœur, identique à la vraie densité de charges de cœur Au-delà d'un rayon R_{cor} et choisi à l'intérieur de la région définie par R_{cor} , la valeur de ce rayon doit correspondre approximativement au rayon pour lequel la densité de cœur varie de 1 à 2 fois plus importante que la densité de valence, Louie et al [10] ont montré que la fonction de

Bessel sphérique J_0 convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de cœur. Celle-ci s'écrit comme suit :

$$\rho_c^{partielle}(r) = \begin{cases} A \sin(Br)/r & \text{si } r \leq r_0 \\ \rho_c(r) & \text{si } r \geq r_0 \end{cases} \quad (3.51)$$

III.4 Générer un pseudo-potentiel atomique [1]

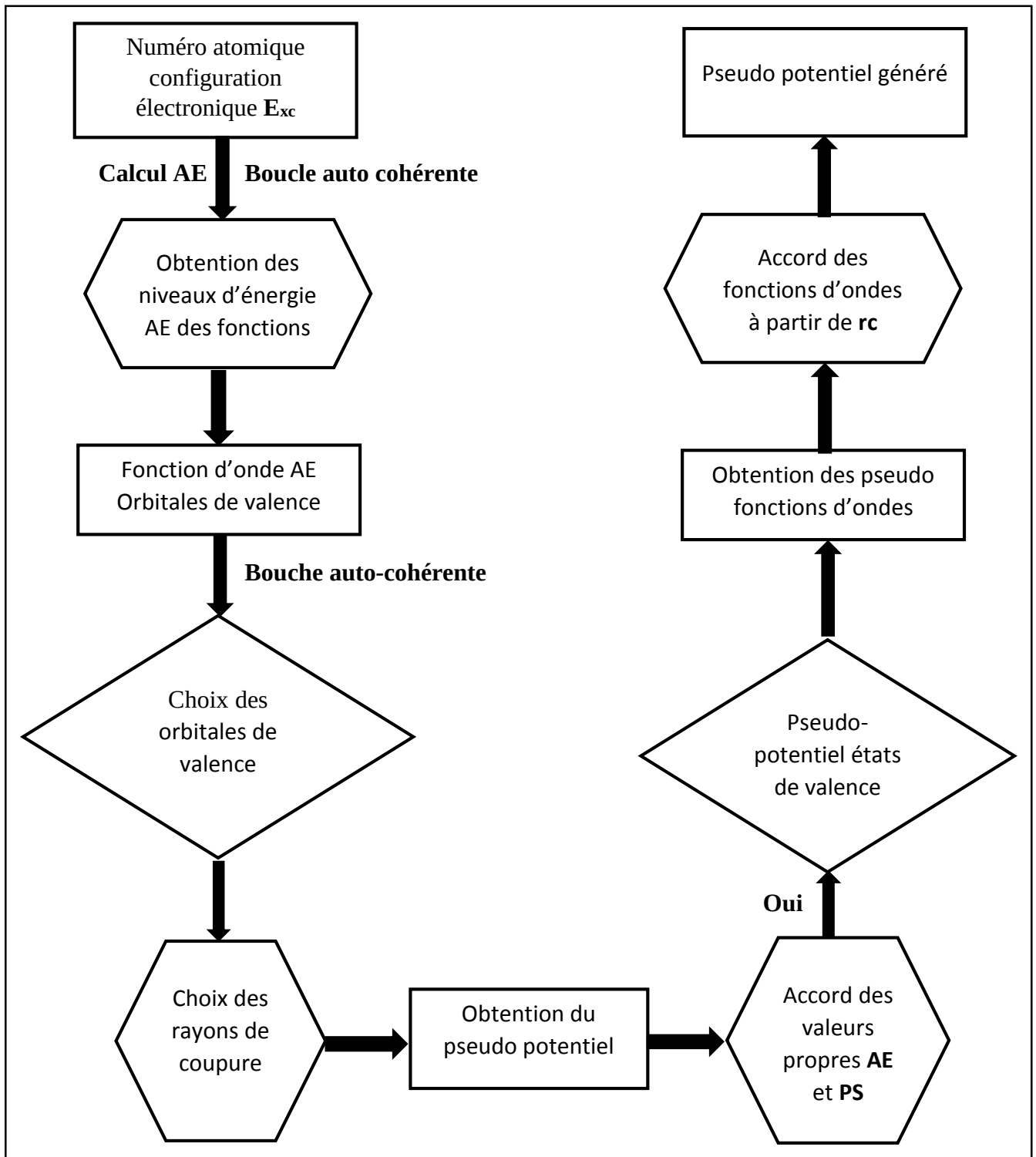


Figure III.3 : Methode de génération d'un pseudo-potentiel suivant le schéma de Troullier-Martins.

La méthode de génération d'un pseudo-potentiel est décrite à partir d'un élément (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, on obtient les valeurs propres AE de chaque orbitales atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudo potentiel ionique (dans notre cas la forme de Troullier-Matins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange–corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudo potentiel (principalement rayons les coupure) puis vérifie la précision.

- Les pseudo-fonctions d'onde des états de valence sont bien égales aux valeurs propres AE des états de valence.
- Les pseudos valeurs sont égales aux valeurs propres AE des états de valence.

Si ces deux conditions sont vérifiées, on obtient un pseudo potentiel pour l'élément choisi, et il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à le tester.

III.5 Méthodes de calculs [1]

Il existe différentes méthodes de calcul de structures électroniques (la résolution des équations de la DFT). Ces méthodes sont différentes selon la forme d'utilisation du potentiel et les fonctions d'onde prises comme fonctions de base.

III.5.1 Les bases de projection

Pour résoudre numériquement les équations de Khon et Sham, il existe plusieurs méthodes. Celle-ci sont différentes entre elles par l'ensemble des fonctions de bases utilisées pour décrire les fonctions d'onde mono-électriques.

III.5.1.1 Les bases d'onde planes

Les équations de Khon et Sham pour une particule sont :

$$H_{\text{eff}}\phi_i(r) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right)\phi_i(r) = E_i\phi_i(r) \quad (3.52)$$

Avec

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{pseudo}}(\rho(r)) + V_H(\rho(r)) + V_{xc}(\rho(r)) \quad (3.53)$$

Dans le cristal où les atomes ont des positions régulières et périodiques, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel crée par le réseau périodique des pseudo-noyaux et par tous les autres électrons. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde, pour atteindre ce but, nous nous servirons de la symétrie du cristal.

Description de cristal

Un cristal est défini par un motif cristallin et trois vecteurs ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Ce système consistera en une collection d'ions et d'électrons inscrits dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les côtés sont les vecteurs $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Cette boîte définie par la matrice $h = [\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3]$ a pour volume $\Omega = \det h$.

Le système est invariant selon n'importe quelle transition de vecteur libéré par :

$$\vec{L} = i\vec{a}_1 + j\vec{a}_2 + k\vec{a}_3 \forall (i, j, k) \in \mathbb{N}^3 \quad (3.54)$$

Le réseau de l'espace réciproque est défini :

$$2\pi(h)^{-1} = [\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3] \quad (3.55)$$

Tel que $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$

Le système est invariant dans l'espace réciproque selon n'importe quelle transition de :

vecteur définie par : $\vec{G} = i\vec{b}_1 + j\vec{b}_2 + k\vec{b}_3$

Le potentiel a la symétrie de translation du réseau, c-à-d que :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.56)$$

Où $\mathbf{R}$ est un vecteur primitif du réseau.

La densité électrique $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel effectif Kohn-Sham $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ont $\mathbf{R}$ comme vecteur de translation :

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (3.57)$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (3.58)$$

Théorème de Bloch

En 1929, Félix Bloch [12] a énoncé dans son théorème que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique peut être écrit comme le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que potentiel cristallin :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (3.59)$$

$\vec{k}$ est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB)² du potentiel périodique.

La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformation de Fourier sur une base d'onde plane de vecteurs d'ondes planes de vecteurs d'ondes $\vec{G}$ et telles que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (3.60)$$

En substituant l'équation (3.59) on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme somme d'onde planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_G a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (3.61)$$

Pour décrire cette fonction, il faut un nombre infini d'ondes de plans. En pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} qui permet de limiter la base aux Ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ est :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (3.62)$$

Plus l'énergie coupure est grande plus la base est étendue et les calculs plus coûteux en temps et en mémoire.¹

Intégration de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini mais pour un nombre infini de K. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser la symétrie du système. Parmi les méthodes de génération des points spéciaux les plus connus, on retrouve : la méthode de Monkhorst et Pack et la méthode de CHADI et COHEN. La méthode la plus utilisée actuellement est celle proposée par Monkhorst et Pack. La description du système se fera en termes de bande d'énergie. A chaque état atomique donné correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par un nombre de point ainsi que la densité électronique ρ s'écrit :

$$\rho(r) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{BZ} dK \sum_i f_{iK} |\rho_i(k)|^2 \quad (3.63)$$

En pratique, On remplace les intégrales par une sommation et on échantillonne la zone de Brillouin avec un nombre de points K choisi qui tient compte de la symétrie du cristal.

Les bandes d'énergie calculées de manière cohérente deviennent plus précises si l'équation (3.63) est échantillonnée par un grand nombre de points k. Dans le cas contraire on dit que l'échantillonnage est pauvre. Dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de point k devra être plus important pour intégrer correctement la zone de Brillouin correctement.

Equation de Khon et Sham dans une base d'ondes planes

La fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E = T_S + V_{ne} + V_H + V_{ion} \quad (3.64)$$

$$E = 2 \sum_i \int \phi_i \nabla^2 \phi_i d^3r + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] + \frac{1}{2} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (3.65)$$

En substituant l'équation (3.61) dans l'équation (3.65) et en intégrant sur r, on obtient l'équation séculaire suivant :

$$\sum_{G'} [|k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ext}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G')] c_i^K(G') = E_i c_i^K(G') \quad (3.66)$$

- Les différents potentiels sont calculés dans l'espace de Fourier. et le terme d'énergie cinétique est diagonal.
- La solution de l'équation est obtenue par la diagonalisation de l'hamiltonien dont les éléments de matrice sont donnés dans la partie entre crochets.

Résolution du problème par un calcul autocohérent [13]

L'équation de Kohn et Sham est équivalente à une équation de Schrödinger à un électron, contenant un potentiel effectif qui peut être déterminé de façon Self-consistante. Pour cela, on choisit une densité de charge électronique de départ, à partir de laquelle on calcule le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation dans l'approximation choisie. Les matrices de l'Hamiltonien pour chaque point doivent être construites et diagonalisées pour obtenir les états propres de Kohn et Sham. Ces états propres vont générer une densité de charge différente de celle de départ. Un nouveau jeu de matrices de l'Hamiltonien doit être alors construit en utilisant les nouveaux potentiels électroniques.

Les états propres de ces nouveaux Hamiltonien sont alors obtenus et ce processus peut continuer jusqu'à la satisfaction de la convergence. Un exemple de procédure de calcul de l'énergie totale est représenté sur la figure III.4 [13], ayant pour paramètre de convergence la densité électronique.

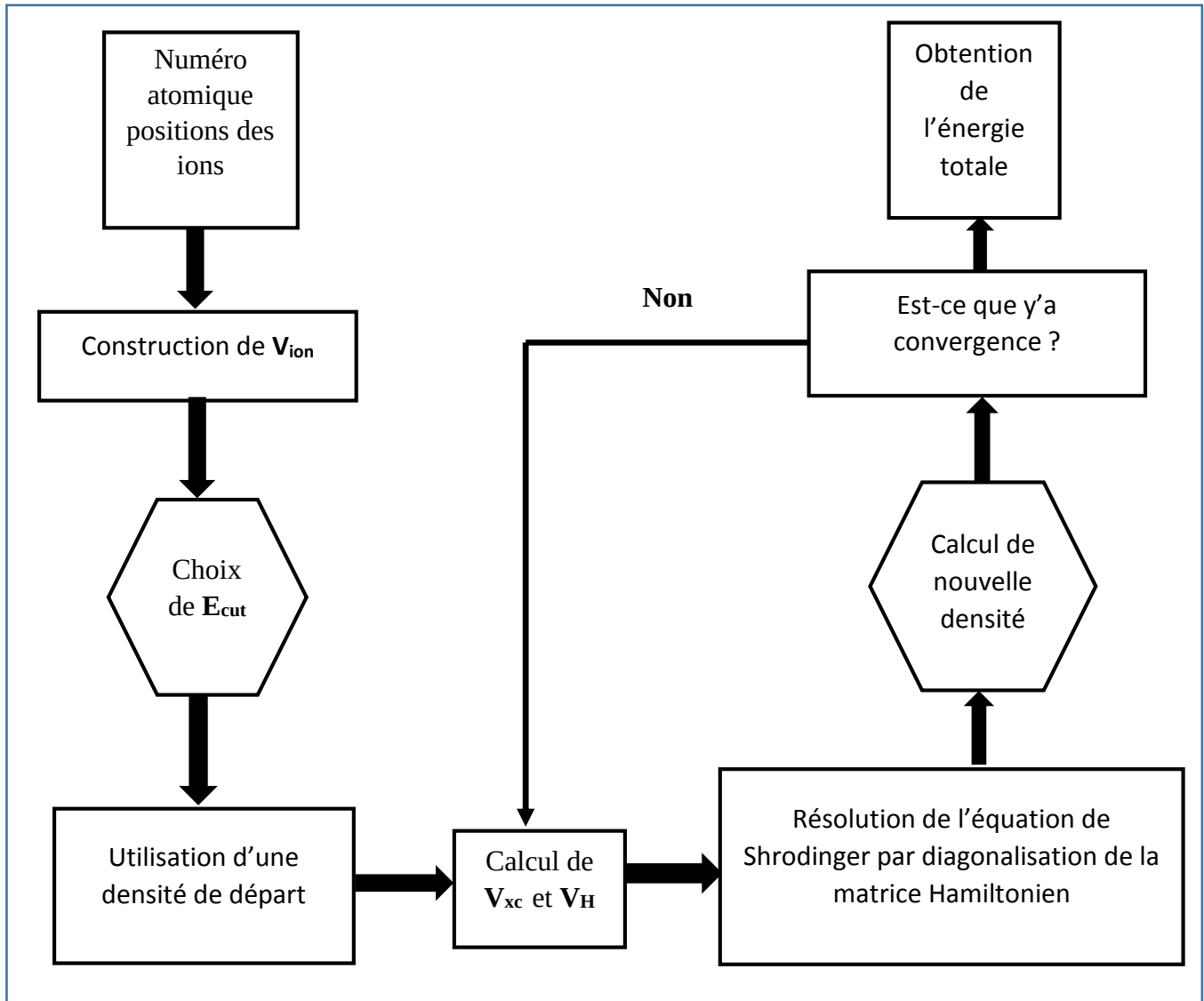


Figure III.4 : Exemple de procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide par une méthode de type ondes planes-pseudo-potentiels.

L'auto cohérence est atteinte la lorsque la densité en entrée a une précision près $\rho_{out} = \rho_{in}$

L'équation de Kohn et Sham peut être déterminée de façon auto cohérente :

- On choisi une densité de charge différente de la densité de charge électronique de départ, à partir de laquelle on calcule le potentiel d'échange –corrélacion dans l'approximation choisie.
- La matrice de l'hamiltonien doit être construite en utilisant les nouveaux potentiels électroniques.
- Les états propres du nouvel hamiltonien sont alors obtenus et ce processus peut continuer jusqu'à atteindre l'auto cohérence.

En pratique, en partant d'un potentiel de départ arbitraire V_{in}^0 on résout la $n^{ième}$ itération de la façon suivante.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{in}^n(r)\right)\phi_i(r) = E_i\phi_i(r) \quad (3.76)$$

$$\rho^n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^n(r)|^2 \quad (3.68)$$

$$V_{out}^n(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{xc}(\rho^n(r')) \quad (3.69)$$

On obtient à la sortie $V_{out}^n(r)$ à partir du potentiel $V_{in}^n(r)$, on continue à effectuer ces itérations jusqu'à atteindre la convergence (autocohérence) :

$$V_{in}^n(r) = V_{out}^n(r) = V_{scf}(r) \quad (3.70)$$

Où $V_{scf}(r)$ est le potentiel autocohérent

III.5.2 Code de calculs [13]

Tout le travail contenu dans ce mémoire a été effectué en utilisant le code Abinit [[http:// www.abinit.org](http://www.abinit.org)]. **Abinit** est un logiciel permettant de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique de systèmes composés d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité réponse DFT, et réponse linéaire (**DFPT**), en utilisant des pseudos potentiels et une base d'ondes planes. **Abinit** comprend également des options pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire, ou de générer la matrice dynamique, charge effectives de Born et les tenseurs diélectriques.

Le programme **Abinit** est un programme de premiers principes qui permet de calculer les propriétés des molécules et des solides. Une des avantages de ce code est que c'est un logiciel libre. **Abinit** est un projet distribué sous licence **GNU GPL** ([http:// www.gnu.org/copyleft/gpl.txt](http://www.gnu.org/copyleft/gpl.txt)) par lequel les sources doivent rester librement accessible à n'importe qui.

Bibliographie

- [1] Yasmina, S. *Calculs des structures électroniques et traitement des interactions à courte portée et longue portée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité*, mémoire de master, Université De Bouira, 2016.
- [2] Yu, P. Y., and Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [3] Von Barth, U., and Gelatt, C. D. "Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations." *Phys. Rev. B*, vol. 21, 1980, p. 2222.
- [4] Pickett, W. E. "Pseudopotential method in condensed matter applications." *Computer Physics Reports*, vol. 9, 1989, pp. 115-198.
- [5] Phillips, J. C., and Kleinman, L. "New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules." *Phys. Rev.*, vol. 116, 1959, p. 287.
- [6] Hamann, D. R., Schluter, M., and Chiang, C. "Norm-Conserving Pseudopotentials." *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, 1979, p. 1494.
- [7] Bachelet, G., Hamann, D., and Schluter, M. "Pseudopotentials that work: From H to Pu." *Phys. Rev. B*, vol. 26, 1982, p. 4199.
- [8] Kerker, G. P. "Non-singular atomic pseudopotentials for solid-state applications." *Journal of Physics*, vol. 13, 1980, p. 189.
- [9] Troullier, N., and Martins, J. L. "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations." *Phys. Rev. B*, vol. 43, 1991, p. 1993.
- [10] Vanderbilt, D. "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism." *Phys. Rev. B*, vol. 41, 1990, p. 7892.
- [11] Louie, S. G., et al. "Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations." *Phys. Rev. B*, vol. 26, 1982, p. 1738.
- [12] Bloch, F. "Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen." *Zeitschrift für Physik*, vol. 59, 1930, pp. 208-214.
- [13] Boualleg, M. *Étude des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composés : Na₂S, Na₂Se, Na₂Te*, thèse de Magister, Université de Guelma, 2012.

Chapitre IV :

Analyse des résultats et discussion

Dans ce chapitre, des simulations atomistiques par ordinateur basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisées pour étudier l'effet de la substitution simple et de la co-substitution sur la thermodynamique du composé NiTiH. Deux cas sont considérés, à savoir la substitution de Ti par Mg ou Zr avec des teneurs différentes ($x = 0,125, 0,25$ et $0,375$), et la substitution de Ni par Cu ou Cr ($y = 0,125$). Les substitutions simples ainsi que les co-substitutions sont considérées. De plus, l'effet de la substitution sur les propriétés énergétiques, structurales et électroniques des composés résultants par rapport à l'hydru de NiTi, est également étudié. Ce présent travail vise à prédire de nouveaux composés ternaires et/ou quaternaires avec des propriétés améliorées en tant que matériaux potentiels pour le stockage solide d'hydrogène.

Le présent chapitre est composé de trois sections, où la première section décrit les différents modèles cristallographiques utilisés ainsi que le cadre numérique adopté pour l'exécution des calculs ab-initio utilisant le formalisme DFT. La section (2) est consacrée à la présentation et la discussion des résultats obtenus suite à la substitution simple et la co-substitution dans le NiTiH. Dans la dernière section, des conclusions sont tirées.

IV.1 Modèles cristallographiques et détails de calcul

Comme le rapportent Soubeyroux et al. [1], la NiTiH a une structure cristalline tétragonale avec le groupe spatial $I/4mmm$ (N° 139). Sa maille conventionnelle a les paramètres de réseau suivants : $a = 6,216(5) \text{ \AA}$ et $c = 12,326(1) \text{ \AA}$. Dans cette maille conventionnelle, les cinq atomes de Ti, désignés par Ti_1, Ti_2, Ti_3, Ti_4 et Ti_5 , occupent respectivement les positions 4e, 4d, 4c, 2b et 2a de Wyckoff. L'atome de Ni occupe le site 16m du réseau tandis que les atomes d'hydrogène occupent les deux sites interstitiels octaédriques 16n(H1) ou 16l(H2) [1]. En raison de la distance très courte entre les deux sites octaédriques, le facteur d'occupation du site (SOF) de la position 16l est limité à la moitié. En conséquence, deux configurations possibles pour le remplissage d'hydrogène apparaissent en NiTiH ; une configuration avec $SOF(H1) = SOF(H2) = 0,5$ et une autre avec $SOF(H1) = 1$. Néanmoins, la configuration la plus stable correspond à une occupation complète du site interstitiel H1 [2]. La maille conventionnelle correspondante à NiTiH est représentée sur la figure IV.1-a. Cette maille contient alors 16 unités de formule ($Ni_{16}Ti_{16}H_{16}$) correspondant à 48 atomes.

Par la suite, afin de minimiser le temps de calcul, la matrice de transformation pour le système tétragonal centré, ci-après, est utilisé pour extraire une maille primitive (Figure IV.1 -b).

$$\begin{bmatrix} -a/2 & a/2 & c/2 \\ a/2 & -a/2 & c/2 \\ a/2 & a/2 & -c/2 \end{bmatrix}$$

La maille primitive (Figure IV.1 -b) avec seulement 24 atomes ($\text{Ni}_8\text{Ti}_8\text{H}_8$), est utilisée dans les présents calculs.

La maille primitive conserve la symétrie des positions atomiques, d'une structure cristalline tétragonal centré, du groupe spatial $I/4mm$ (N° 139), où les atomes de Ti, occupent respectivement les positions 4e, 4d, 4c, 2b et 2a de Wyckoff, l'atome de Ni occupe le site 16m du réseau et les atomes d'hydrogène occupent le site 16n(H1).

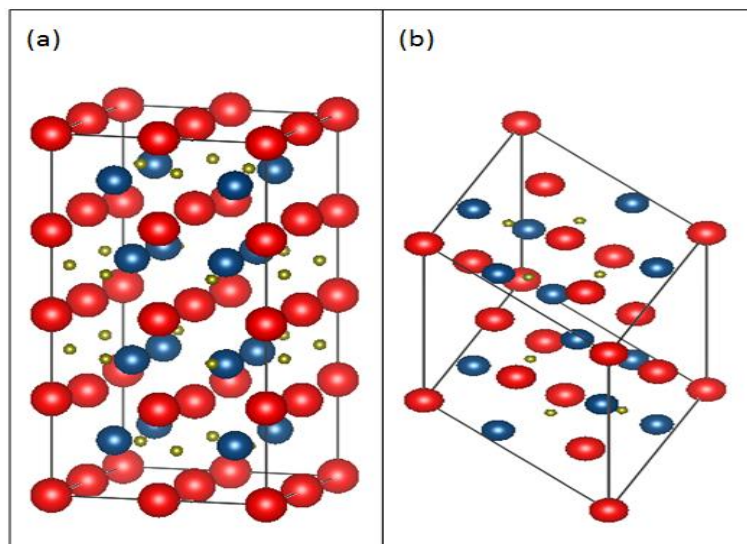


Figure IV.1 : Modeles cristalographiques de la maille conventionnelle (a) et la maille primitive (b) de NiTiH

Les paramètres cristallins de la maille primitive sont présentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Paramètres structuels de la maille primitive NiTiH

Paramètres de maille	Sites Atomique	Coordonnées fractionnaires		
		X	Y	Z
$a_{\text{prim}} = b_{\text{prim}} = c_{\text{prim}} = 7.570 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{prim}} = \beta_{\text{prim}} = 131.514(8)^\circ$ $\gamma_{\text{prim}} = 70.996(3)^\circ$	Ti1(4e)	0,267	0,267	0
	Ti2(4d)	0,75	0,25	0,5
	Ti3(4c)	0,50	0	0,5
	Ti4(2b)	0,5	0,5	0
	Ti5(2a)	0	0	0
	Ni(16m)	0.3593	0.3593	0,4378
	H(16n)	0,8686	0,6166	0,252

Dans le présent travail, les calculs ont été effectués en utilisant le logiciel ABINIT [3], qui est un code de mécanique quantique basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Ce code utilise des pseudo-potentiels et un ensemble d'ondes planes de base pour tenir compte des électrons de cœur et les fonctions d'onde de Kohn-Sham pour les électrons de valence, respectivement. Dans ce travail, les pseudos potentiels à normes conservées de Trouiller-Martins [4] sont utilisés pour traiter l'échange et les corrélations dans le cadre de l'approximation de gradient généralisé (GGA), tels que formulé par Perdew Burke Ernzerhof (PBE) [5]. La zone de Brillouin a été échantillonnée en utilisant des grilles Monkhorst-Pack uniformes non décalées [6]. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues de manière cohérente et les cycles ont convergé lorsque la différence d'énergie entre les deux dernières étapes successives est bien inférieure à $5,0 \times 10^{-6}$ eV/atome. L'occupation des niveaux d'énergie électronique a été fixée en utilisant une fonction de Fermi-Dirac.

Des calculs de tests de convergence ont été effectués sur NiTiH en ce qui concerne la taille de l'ensemble de base et la finesse de la grille des points k. Des propriétés structurales et une enthalpie de formation convergentes ont été obtenues, pour une énergie de coupure (cut-off energy) de 130 Ry et une grille de $12 \times 12 \times 12$ points k avec 150 points k de symétrie réduite. Ces paramètres ont également été adoptés pour presque tous les calculs de substitution, à l'exception du cas de la substitution du Ni où un seuil d'énergie de 110 Ry et une grille de $8 \times 8 \times 8$ points k, avec 144 points k de symétrie réduite, ont été jugés suffisants.

Les structures d'équilibre ont été obtenues par des relaxations atomiques et cellulaires où les forces et l'énergie du système ont été minimisées en utilisant l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) quasi-Newtonien [7], qui utilise une approximation itérative de la matrice Hessienne inverse (sans avoir besoin de calculer directement la matrice hessienne complète), pour minimiser les forces et l'énergie d'un système atomique ou moléculaire, et d'atteindre par conséquent une structure d'équilibre. Cela revient à trouver les positions des atomes qui minimisent simultanément les forces sur les atomes et l'énergie totale du système.

Les forces sont minimisées quand un équilibre structural où les atomes ne subissent plus de déplacements significatifs est atteint.

Les critères de convergence adoptés dans ce travail sont $5,0 \times 10^{-3}$ eV/Å et $5,0 \times 10^{-5}$ eV/ Å³ pour les forces et les contraintes, respectivement.

Il convient de noter que les calculs de la DFT sont effectués à $T = 0$ K et $P = 0$ (standard) pour tous les composés considérés. Les corrections en fonction de la température telles que l'énergie du point zéro, les polaritons et l'excitation vibratoire ont été négligées, car la contribution de certaines de ces corrections (en particulier l'énergie du point zéro) sur les résultats calculés de l'enthalpie de

formation s'est avérée auparavant mineure [8, 9] et identique dans le NiTiH hôte et dopé [10]. Par conséquent, cela n'influencera pas la hiérarchie énergétique des systèmes considérés. Ainsi, l'enthalpie de formation peut être exprimée comme la différence entre l'énergie totale du système (E_{Tot}) et la somme des énergies de ses éléments constitutifs dans leurs états standards, qui sont : Ni-FCC, Ti-HCP, Cu-FCC, Cr-BCC, Mg-HCP, Zr-HCP et H₂-molécule. L'enthalpie de formation d'un composé Ni_{1-y}A_yTi_{1-x}B_xH, peut alors être exprimée comme :

$$\Delta H_F (Ni_{1-y}A_yTi_{1-x}B_xH) = E_{Tot} (Ni_{1-y}A_yTi_{1-x}B_xH) - [(1-y) * E (Ni<fcc>) + y * E (A) + (1-x) * E (Ti <hcp>) + x * E (B) + 1/2 * E (H_2)]$$

IV.2 Résultats et discussion

Dans la présente section, les résultats obtenus concernant les propriétés énergétiques, structurales et électroniques du composé de départ NiTiH ainsi que l'influence de la substitution par des éléments, tels que Mg, Zr, Cu et Cr, sont présentés.

Tout d'abord, plusieurs propriétés de l'hydruire NiTiH ont été évaluées. Dans le tableau IV. 2 sont énumérées les valeurs calculées des paramètres de la maille conventionnelle et les coordonnées atomiques fractionnaires.

Tableau IV.2 : Paramètres structuraux de la maille conventionnelle NiTiH

Paramètres de maille (Å)		Coordonnées fractionnaires						
Experimentaux	Calculés	Sites Atomique	Experimentaux			Calculé		
			X	Y	Z	X	Y	Z
a = 6,2165[8]	6,2838	Ti1(4e)	0	0	0,267	0	0	0,2774
	6,2654[32]	Ti2(4d)	0	0,5	0,25	0	0,5	0,25
	6,26 [44]	Ti3(4c)	0	0,5	0	0	0,5	0
C = 12,326[8]	12,5486	Ti4(2b)	0	0	0,5	0	0	0,5
	11,8043[32]	Ti5(2a)	0	0	0	0	0	0
	11,81 [44]	Ni(16m)	0,2189	0,2189	0,1403	0,2156	0,2156	0,1406
		H(16n)	0	0,252	0,6166	0	0,2632	0,6161

À titre de comparaison, des données expérimentales [1] et théoriques [2,11] sont également reportées. On peut remarquer que les paramètres calculés du réseau sont légèrement surestimés d'environ 1,82% par rapport aux paramètres expérimentaux [1]. C'est généralement le cas lorsque l'on utilise des fonctionnelles d'échange et de corrélation de type GGA. Par rapport aux données

expérimentales, on note que le paramètre " a " est surestimé d'environ 1 %, comparé aux résultats des études théoriques précédentes [2,11]. Cependant, le paramètre " c " est légèrement surestimé de 1,8 %, alors que Emami et al. [2] et Bououdina et al. [11] ont sous-estimé ce paramètre d'environ 4,1 %. Cette différence peut s'expliquer par les méthodes différentes adoptées dans chaque étude, pour décrire la base des fonctions d'onde. En effet, dans cette étude, la base d'onde plane est utilisée, alors qu'Emami et al. [2] et Bououdina et al. [11] ont utilisé la méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW). Les coordonnées atomiques fractionnaires s'écartent des valeurs expérimentales d'au plus 4 % [1].

L'enthalpie de formation et le volume unitaire (volume cellulaire rapporté à une maille unitaire) de NiTiH sont également calculés, les résultats sont présentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Enthalpie de formation et volume unitaire calculés pour le NiTiH

ΔH_F (kJ/mole f.u.)	-145,247
V (Å ³)	30,969

L'enthalpie de formation calculée de -145 kJ/mole f.u. s'avère être en accord raisonnable avec la valeur obtenue par Emami et autres [2] en utilisant les calculs PAW [12] qui est -108 kJ/mole f.u. Cependant, à notre connaissance, aucune valeur expérimentale de l'enthalpie de formation de NiTiH n'a encore été rapportée.

Pour étudier l'effet de la substitution sur les sites de Ti et de Ni, sur les propriétés du NiTiH, plusieurs systèmes ont été générés en remplaçant Ti par Mg ou Zr et Ni par Cu ou Cr. Des substitutions simples ainsi que des co-substitutions ont été considérées. L'évaluation de la hiérarchie énergétique des différentes configurations ainsi que les sites de substitution préférés (site de moindre énergie) du réseau ont été réalisés par l'évaluation de leur enthalpie de formation (ΔH_F).

L'objectif principal consiste à effectuer une substitution élémentaire avec une concentration variable afin de déstabiliser le composé NiTiH ainsi que d'augmenter son volume cellulaire. Un hydrure moins stable présentera une faible barrière énergétique (énergie de décomposition), ce qui permettra de restituer plus d'atomes d'hydrogène absorbés, lors du processus de décharge. En conséquence, la capacité de décharge de l'hydrure sera augmentée.

En outre, une augmentation importante du volume cellulaire affectera de manière significative le volume des sites interstitiels, ce qui entraînera une forte augmentation de la capacité de stockage de l'hydrogène. En fait, une telle corrélation entre le volume cellulaire unitaire, la taille des interstices et la capacité de stockage de l'hydrogène a été suggérée par Lundin et autres [13] et Westlake et autres [14], et récemment confirmée expérimentalement par Cao et autres [15], Liu et autres [16] et plus récemment par Pang et autres [17]. De plus, cet effet peut même réduire la résistance à la diffusion

de l'hydrogène [18] lorsqu'il est absorbé ou restitué, et par conséquent augmenter la capacité de décharge ainsi que la capacité de décharge à haut débit [18].

IV.2. 1 Substitution unique

IV.2.1.1 Enthalpie de la formation et évolution de la géométrie

À partir d'une cellule unitaire $\text{Ni}_8\text{Ti}_8\text{H}_8$, les atomes de Ti occupant les cinq positions de Wyckoff sont remplacés un à un par un atome de Mg ou de Zr. Cela correspond aux stoechiométries $\text{NiTi}_{0,875}\text{Mg}_{0,125}\text{H}$ et $\text{NiTi}_{0,875}\text{Zr}_{0,125}\text{H}$, respectivement. Cette étape permettra de déterminer l'ordre dans lequel les éléments de substitution occupent les sites atomiques substitués au Ti et sert à obtenir des composés à teneur plus élevée en Mg ou Zr ($x = 0,25, 0,375$) ; tels que $\text{NiTi}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{H}$, $\text{NiTi}_{0,625}\text{Mg}_{0,375}\text{H}$, $\text{NiTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{H}$ et $\text{NiTi}_{0,625}\text{Zr}_{0,375}\text{H}$.

Comme il n'y a qu'une seule position de Wyckoff autorisée pour les atomes de Ni, c'est-à-dire la (16m), les substitutions de Ni par Cu ou Cr ne présentent qu'une seule teneur ($y = 0,125$), correspondant aux stoechiométries $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{TiH}$ et $\text{Ni}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{TiH}$.

IV.2.1.1.1 Substitution sur le site Ti

Le tableau IV.4 indique les valeurs de l'enthalpie de formation de plusieurs composés, lorsqu'un atome de Ti est substitué par un atome de Mg ou de Zr dans les cinq positions de Wyckoff. Pour la substitution de Ti par Mg, les valeurs calculées de l'enthalpie de formation varient de -136,7 kJ/mole f.u. pour la position 4d jusqu'à -127,7 kJ /mole f.u. pour la position 2b. L'enthalpie de formation correspondant aux positions 2a, 4c, 4e et 2b de Wyckoff s'avère très proche les unes des autres avec une différence inférieure à 1 kJ/mole f.u. La séquence de stabilité obtenue pour les cinq positions de Wyckoff est 4d, 2a, 4c, 4e et 2b, tandis que la position 4d est la plus favorable énergétiquement à la substitution de Ti par Mg. Pour la substitution de Ti par Zr, les valeurs calculées de l'enthalpie de formation varient de -165,6 à -159,9 kJ / mole f.u., qui correspondent respectivement aux positions 2b et 4e de Wyckoff. Les enthalpies de formation correspondant aux positions de Wyckoff 4e, 2a et 4d s'avèrent proches avec une différence d'environ 1,4 kJ / mole f.u. La séquence de stabilité obtenue pour les cinq positions de Wyckoff est 2b, 4c, 4d, 2a et 4e alors que la position 2b est la plus favorable énergétiquement à la substitution de Ti par Zr.

Tableau IV.4 : Enthalpies de formation et volumes unitaire calculés pour les différentes substitutions.

Composés	Site de substitution	4e	4d	4c	2b	2a
NiTi_{0.875}Mg_{0.125}H	-ΔH_F(kJ/mole f.u.)	136,1032	136,7097	136,2713	127,7305	136,6677
	V (Å³)	30,8642	30,8061	31,0031	31,3759	30,9956
NiTi_{0.875}Zr_{0.125}H	-ΔH_F(kJ/mole f.u.)	159,9585	161,5128	165,2647	165,6474	160,1554
	V (Å³)	31,6628	31,5833	31,6111	31,468	31,8897

On peut remarquer que, quelle que soit la position de Wyckoff occupée, la substitution du Ti par le Mg conduit toujours à une augmentation de l'enthalpie de formation, ce qui signifie la déstabilisation du composé NiTiH. Alors que la substitution du Ti par le Zr entraîne une diminution de l'enthalpie de formation, ce qui signifie que les composés correspondants sont plus stables par rapport à l'hydrure de base NiTiH.

D'un point de vue structurel, on constate que la substitution du Ti par le Mg entraîne une légère diminution du volume unitaire, par rapport à celui du NiTiH, lorsque le Mg occupe les sites 4d (-0,53 %) et 4e (-0,34 %) du réseau. Cependant, lorsque le Mg occupe les positions 2a, 4c ou 2b de Wyckoff, le volume unitaire augmente de 0,09 %, 0,11 % et 1,31 % respectivement.

Cependant, quel que soit le site occupé par le Ti, sa substitution par le Zr entraîne une augmentation du volume unitaire des cellules, selon l'ordre croissant suivant : 2a (2,97 %), 4e (2,24 %), 4c (2,07 %), 4d (1,98 %) et 2b (1,61 %).

De plus, il est clair que, parmi les cinq positions de Wyckoff occupées individuellement par le Mg, le composé le plus intéressant d'un point de vue de stabilité d'hydrure, est obtenu lorsque le Mg occupe le site 2b. Alors que le composé le plus intéressant est obtenu lorsque le Zr occupe les positions 2a ou 4e de Wyckoff pour la substitution du Ti par le Zr.

Par la suite, il est important d'étudier l'effet de l'augmentation de la teneur en Mg ou Zr par la substitution des atomes de Ti ($x = 0,125, 0,25$ et $0,375$). Pour chaque substituant, l'augmentation de la teneur a été obtenue en remplaçant les atomes de Ti par les atomes de substitution, en allant des sites les plus favorables énergétiquement, vers les sites atomiques les moins favorables, conformément à l'ordre énergétique déterminé précédemment.

La figure IV. 2 représente l'évolution de l'enthalpie de formation du composé obtenu par la substitution de Ti en fonction de la teneur en Mg, Zr ($x = 0,125, 0,25$ et $0,375$). Cette figure montre que l'enthalpie de formation augmente de façon linéaire, de -136,7 à -121,7 kJ/mole f.u. lorsque la teneur en Mg augmente alors qu'elle diminue de -165,6 à -201,8 kJ/mole f.u. lorsque la teneur en Zr

augmente. Cela indique que l'augmentation de la teneur en Mg favorise la déstabilisation du composé tandis que l'augmentation de la teneur en Zr favorise sa stabilisation.

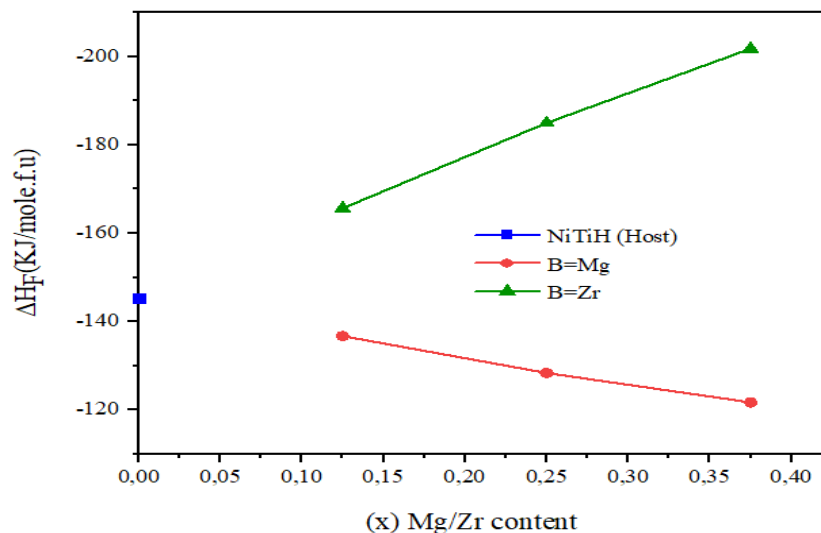


Figure IV.2 : Enthalpies de formation de $\text{NiTi}_{1-x}\text{B}_x\text{H}$ (B= Mg, Zr) en fonction de la concentration de Mg et Zr.

Comme le montre la figure IV. 3, lorsqu'un seul atome de Ti est remplacé par du Mg ($x = 0,125$), le volume unitaire de l'hydrure diminue d'environ 0,53 % par rapport au NiTiH. En augmentant davantage la teneur en Mg, le volume de la cellule augmente en conséquence. Pour la plus grande teneur en Mg considérée dans cette étude ($x = 0,375$), le volume unitaire de l'hydrure substitué est à peu près le même que le volume unitaire de NiTiH.

La substitution du Ti par le Zr entraîne une augmentation du volume unitaire d'environ 1,61 %, 3,46 % et 5,81 % respectivement pour les teneurs suivantes en Zr : 0,125, 0,25 et 0,375.

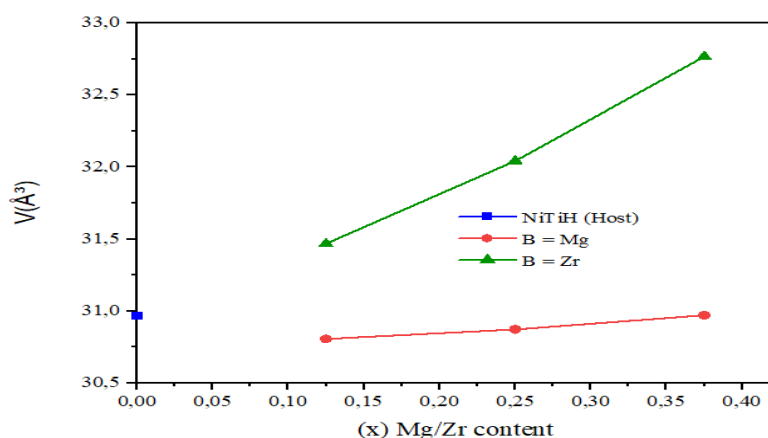


Figure IV.3 : Volumes unitaires (V) de $\text{NiTi}_{1-x}\text{B}_x\text{H}$ (B= Mg, Zr) en fonction de la concentration de Mg et Zr .

Les résultats obtenus concernant la substitution du Ti par le Zr semblent être conformes aux résultats expérimentaux reportées par Guiose et al. [19]. Les auteurs ont rapporté une augmentation de la capacité de stockage de l'hydrogène et de la pression du plateau solide - gaz lorsque le Ti est remplacé par le Zr. Ceci peut être facilement expliqué par l'augmentation du volume cellulaire et la diminution de l'enthalpie de formation, c'est-à-dire la stabilisation du composé lorsque Ti est remplacé par Zr, comme le démontrent les calculs obtenus dans la présente étude.

Les paramètres structuraux calculés des structures les plus stables, $\text{NiTi}_{0,875}\text{Mg}_{0,125(4d)}\text{H}$ et $\text{NiTi}_{0,875}\text{Zr}_{0,125(2b)}\text{H}$, tels que présentés dans le tableau IV.5, s'avèrent très proches de ceux du NiTiH . Entre-temps, un changement anisotrope est observé pour le premier composé, la constante de réseau "a" augmente de 6,2838 Å à 6,3560 Å tandis que "c" diminue de 12,5486 Å à 12,2004 Å. Cependant, pour le second composé, les deux constantes de réseau sont augmentées ;
 $a = 6,3012 \text{ Å}$, $c = 12,6805 \text{ Å}$.

Tableau IV.5 : Paramètre structuraux calculés pour $\text{NiTi}_{0,875} \text{B}_{0,125}\text{H}$ (B= Mg, Zr).

Composés	Paramètres de maille (Å)	Site atomique	X	Y	Z
$\text{NiTi}_{0,875}\text{Mg}_{0,125}\text{H}$	$a = 6,3560$ $c = 12,2004$	Ti1(4e)	0	0	0,2708
		Ti2/Mg (4d)	0	0,5	0,25
		Ti3(4c)	0	0,5	0,2604
		Ti4(2b)	0	0	0,5
		Ti5(2a)	0	0	0
		Ni(16m)	0,2202	0,2142	0,1322
		H(16n)	0	0,2645	0,6199
$\text{NiTi}_{0,875}\text{Zr}_{0,125}\text{H}$	$a = 6,3012$ $c = 12,6805$	Ti1(4e)	0	0	0,2748
		Ti2(4d)	0	0,5	0,25
		Ti3(4c)	0	0,5	0
		Ti4/Zr (2b)	0	0	0,5
		Ti5(2a)	0	0	0
		Ni(16m)	0,2153	0,2153	0,1410
		H(16n)	0	0,2647	0,6178

IV.2.1.1.2 Substitution sur le site de Ni

Le tableau IV.6 indique les valeurs de l'enthalpie de formation ainsi que les volumes unitaires des composés obtenus par substitution dans NiTiH de Ni par Cu ou Cr. Il ressort de ce tableau que la substitution de Ni par Cu favorise la déstabilisation NiTiH, car l'enthalpie de formation passe de -145,2 à -136,0 kJ/molaire f.u. Par contre, la substitution de Ni par Cr augmente la stabilité de l'hydruure en diminuant considérablement l'enthalpie de formation jusqu'à -174. 7 kJ / mole f.u. Par ailleurs, la substitution de Ni par Cu entraîne une augmentation du volume cellulaire d'environ 0,73 %, tandis que la substitution par Cr entraîne une augmentation d'environ 0,50 % du volume cellulaire.

Les paramètres structuraux calculés de $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{TiH}$ et $\text{Ni}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{TiH}$ sont présentés dans le tableau IV.7. Après le remplacement de Ni par Cr, la constante du réseau "a" augmente de 6,2838 Å à 6,3350 Å, tandis que "c" diminue de 12,5486 Å à 12,3776 Å. Cependant, les deux constantes de réseau augmentent en raison du remplacement de Ni par Cu ; on obtient alors : $a = 6,3093 \text{ Å}$ et $c = 12,5765 \text{ Å}$.

Tableau IV.6 : Enthalpies de formation et volumes unitaire calculés pour $\text{Ni}_{0,875} \text{A}_{0,125}\text{TiH}$ (A= Cu, Cr), et NiTiH.

Composés	$\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{TiH}$	$\text{Ni}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{TiH}$	NiTiH
ΔH_F (kJ/mole f.u.)	-135,974	-174,662	-145,247
V (Å ³)	31,196	31,125	30,969

Tableau IV.7 : Paramètre structurels calculés pour $\text{Ni}_{0,875}\text{A}_{0,125}\text{TiH}$ (A= Cu, Cr).

Composés	Paramètres de maille (Å)	Site Atomique	X	Y	Z
$\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{TiH}$	a = 6,3093 c = 12,5765	Ti1(4e)	0	0	0,2809
		Ti2(4d)	0	0,5	0,25
		Ti3(4c)	0	0,5	0
		Ti4(2b)	0	0	0,5
		Ti5(2a)	0	0	0
		Ni/Cu(16m)	0,2118	0,2118	0,1363
		H(16n)	0	0,2680	0,6179
$\text{Ni}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{TiH}$	a = 6,3350 c = 12,3767	Ti1(4e)	0	0	0,2738
		Ti2(4d)	0	0,5	0,25
		Ti3(4c)	0	0,5	0
		Ti4(2b)	0	0	0,5
		Ti5(2a)	0	0	0
		Ni/Cr(16m)	0,2350	0,2350	0,1250
		H(16n)	0	0,2644	0,6190

Sur la base des résultats précédents, la substitution d'une faible quantité de Cu ($x = 0,2$) augmente la capacité de décharge électrochimique du NiTiH , de 150 à 300 mAh/g en raison de la déstabilisation de l'hydruure [20]. Sur ce, il est possible de conclure qu'une différence relative telle que 10 kJ/mole f.u. de l'enthalpie de formation peut être suffisante pour assurer une déstabilisation efficace des hydrures et par conséquent une amélioration considérable de la capacité de décharge électrochimique du NiTi .

Bien que le rayon atomique de Mg soit supérieur à celui de Ti [21], la substitution de Ti par Mg entraîne une diminution du volume de la cellule lors de la substitution unique. En effet, on peut supposer que l'évolution du volume cellulaire est régie par un phénomène électronique. Lorsque la teneur en Mg augmente, le volume cellulaire augmente en conséquence, ce qui indique clairement que l'effet géométrique prévaut dans ce cas.

Cependant, dans le cas des remplacements de Ti par Zr ou de Ni par Cu ou Cr, l'évolution du volume cellulaire est plutôt régie par l'effet géométrique puisque le rayon atomique de Zr est supérieur à celui de Ti et les rayons atomiques de Cu et Cr sont supérieurs à celui de Ni [17].

Pour mieux comprendre l'effet de l'évolution du volume de la cellule sur les propriétés liées au processus de stockage de l'hydrogène, une attention particulière est accordée aux distances

interatomiques, qui séparent l'atome d'hydrogène de tous les atomes environnants. Les résultats des distances interatomiques calculées entre le site de l'atome d'hydrogène et les autres sites atomiques pour les composé NiTiH, avec ou sans substitution, sont donnés dans le tableau IV.8. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Soubeyroux et al [1].

Tableau IV.8 : Distance (Å) entre l'atome d'hydrogène et atomes adjacents

Composés	H-Ni	H-Ti1	H-Ti2	H-Ti3	H-Ti4	H-H
NiTiH	1,818	2,126	2,244	2,082	2,205	2,340
NiTi_{0,875}Mg_{0,125}H	1,789	2,145	2,181	2,108	2,229	2,319
NiTi_{0,875}Zr_{0,125}H	1,822	2,153	2,237	2,105	2,240	2,360
Ni_{0,875}Cu_{0,125}TiH	1,799	2,129	2,233	2,075	2,231	2,270
Ni_{0,875}Cr_{0,125}TiH	1,800	2,157	2,219	2,087	2,220	2,276

On peut voir que le critère de Switendick [22] est vérifié pour tous les hydrures NiTiH avec ou sans substitution, puisque les distances interatomiques H-H sont supérieures à 2,1 Å. Les distances interatomiques pour le site H-Ni sont plus petites après chaque substitution, sauf pour le remplacement du Ti par le Zr, où la distance est plus grande. Alors que les distances H-Ti sont généralement plus grandes en raison de l'effet de substitution. Cette augmentation est favorable à la cinétique d'absorption-restitution de l'hydrogène, ce que signifie que les composés obtenus présenteront de plus importantes capacités de décharge, comparés au NiTiH.

IV.2.1.2 Structure électronique

La substitution du Ti (avec les états de valence s, p et 3d) par du Mg de nature électronique différente (avec seulement les états de valence s et p), ou du Zr (métal de transition 4d), et la substitution du Ni par du Cu ou du Cr (métaux de transition 3d) entraînera nécessairement des modifications importantes des interactions électroniques au sein du NiTiH substitué, et par conséquent de ses propriétés d'hydrogénation/déshydrogénation [23]. Dans ce contexte, l'effet électronique de la substitution est étudié, et les densités d'états pour le NiTiH et tous les composés obtenus par substitution considérés ont été calculées et représentées graphiquement. Les structures électroniques calculées sont présentées dans la figure IV. 4, dans laquelle le DOS total (TDOS) et le DOS partiel (PDOS) sont présentés pour chaque composé. En raison de leur contribution majeure dans le TDOS par rapport aux autres états, seuls les PDOS des états Ti-3d, Ni-3d, Mg-3s, Zr-4d, Cu-3d, Cr-3d et H-s sont présentés.

Par rapport au DOS total, le NiTiH présente un caractère métallique puisqu'il n'y a pas d'écart entre les bandes de valence et celle de conduction. Le TDOS du NiTiH est divisé en trois parties, à

basse énergie (-9 à -5,4 eV), la structure correspond à l'interaction de l'état H-s avec les états Ti-3d et Ni-3d en contribution égale. Entre -5,4 et -0,8 eV, la principale contribution est due aux états Ni-3d avec une contribution non négligeable de l'état Ti-3d et une absence de contribution des états H. Alors que la principale contribution de l'état Ti-3d apparaît dans la plage d'énergie élevée comprise entre -0,8 et 1,5 eV, avec une contribution non négligeable de l'état Ni-3d. Les DOS de NiTiH sont similaires à ceux rapportés par Emami E et al [2].

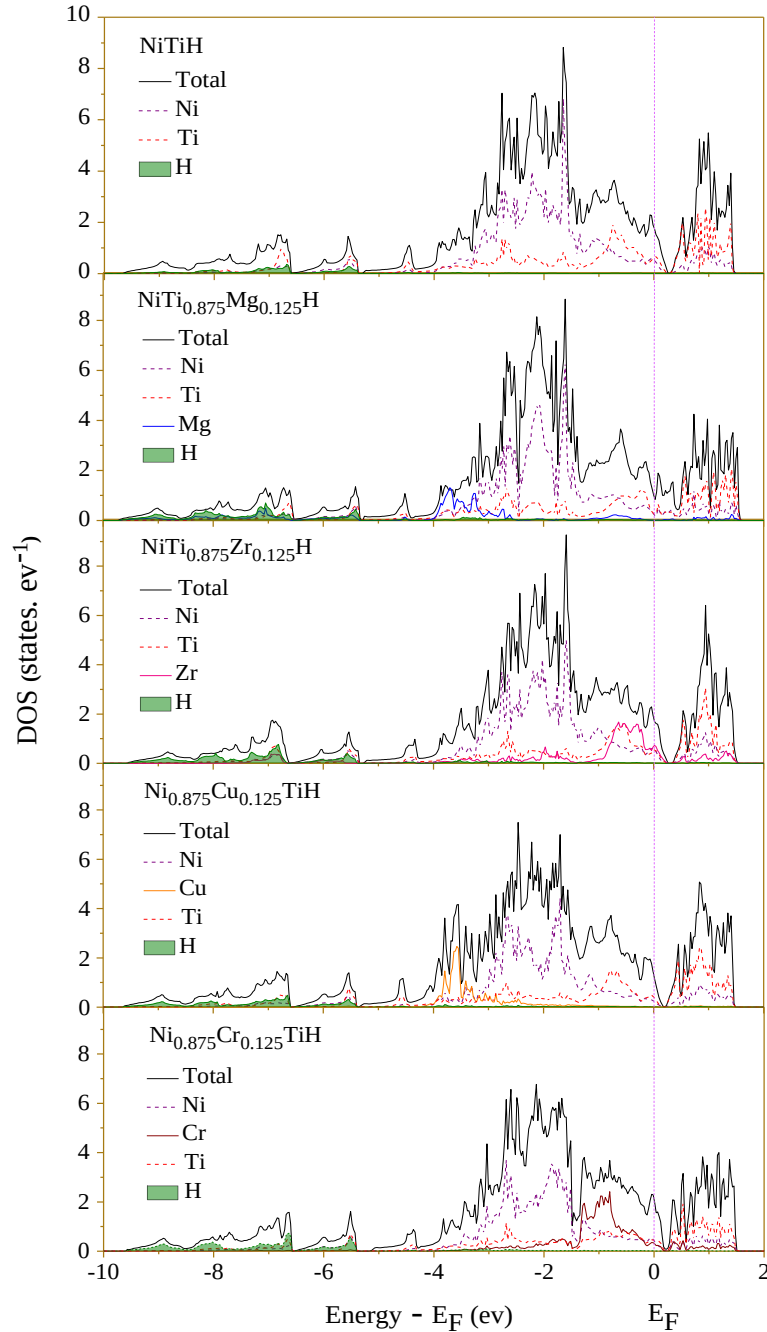


Figure IV.4 : Total et partiel DOS de NiTiH avec ou sans substitutions.

Lorsque le Ti est partiellement substitué par le Mg, le composé reste un métal et la contribution principale de l'atome de Mg est repérée à des niveaux de basse énergies, avec une hybridation sp entre

Mg (état p) et H (état s) induisant ainsi une liaison covalente. La contribution électronique du Ni n'a pas subi de changements significatifs. Le niveau de Fermi est déplacé vers une énergie plus élevée et l'intensité des états correspondant aux interactions de l'hydrogène (H-s) avec Ti-3d et Ni-3d ; le métal H diminue. Cependant, la valeur DOS au niveau de Fermi passe de 2,2 à 1,6 états eV⁻¹.

Lorsqu'un atome de Ti est remplacé par du Zr, ce dernier induit un nouveau pic qui passe de -0,7 à -0,2 eV, à une énergie plus faible où cette région est principalement dominée par l'état Ti-3d. Contrairement à l'effet de remplacement du Mg, le niveau de Fermi est déplacé vers une énergie plus faible et l'intensité de l'interaction H-métal est légèrement augmentée. Les changements observés indiquent une plus grande stabilité électronique de l'hydrure substitué au Zr, ce qui pourrait justifier sa plus grande stabilité calculée.

Lorsque Ni est substitué par Cu ($y = 0,125$), la principale contribution des états Cu-3d se situe dans la gamme des basses énergies (entre -3,8 et -3,4 eV) sans interaction entre les atomes de Cu et de H. Par rapport à NiTiH, le niveau de Fermi est déplacé vers une énergie plus élevée comme prévu, puisque le nombre d'électrons de valence de Cu est supérieur à celui de Ni. L'intensité associée à la liaison H-métal est réduite. En revanche, les pics générés par l'interaction Ti-3d et Ni-3d sont élargis et raccourcis. Aucun changement significatif ne peut être noté dans le reste des structures. La substitution du Ni par le Cu, a entraîné une augmentation du volume de la cellule. Cependant, les états Ni-3d ne sont pas étroits en raison de l'effet de la localisation 3d des atomes de Ni.

Pour le $\text{Ni}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{TiH}$, le DOS révèle la présence d'un pic à plus haute énergie, en dessous du pic de l'état Ni-3d (-1,4 à -0,7 eV), qui est généré par la présence de l'atome de Cr. Comme prévu, puisque le nombre d'électrons de valence de Cr est inférieur à celui de Ni, le niveau de Fermi est décalé vers le bas de la bande de valence. Le pic correspondant à l'interaction H-métal est plus grand que le pic de l'hôte, ce qui est en accord avec la grande stabilité obtenue de l'hydrure substitué au Cr. Il convient de noter que pour tous les composés, la substitution n'affecte pas la nature conductrice du NiTiH.

IV.2.2 Co-substitution

Afin d'améliorer encore les propriétés de stockage de l'hydrogène des composés étudiés, en vue de son éventuelle utilisation comme électrode négative dans les piles NiMH, la co-substitution est envisagée, c'est-à-dire la substitution simultanée des atomes de Ti et de Ni.

Selon les résultats obtenus concernant la substitution du Ti par le Mg, en termes d'évolution de la stabilité thermodynamique et du volume cellulaire, le candidat le plus prometteur parmi les composés considérés est le $\text{Ti}_{0,875}\text{Mg}_{0,375}\text{NiH}$. Cet hydrure est le composé le moins stable (-121,73 kJ/mole f.u.) avec un volume cellulaire comparable à celui de NiTiH. Pour la substitution

du Ti par le Zr, puisque la stabilité des hydrides augmente linéairement avec l'augmentation de la teneur en Zr, seul le $\text{NiTi}_{0,875}\text{Zr}_{0,125}\text{H}$ est retenu pour une éventuelle déstabilisation supplémentaire. Il est clair qu'il est plus approprié de remplacer le Ni par le Cu plutôt que par le Cr, puisque ce dernier augmente la stabilité de l'hydride alors que le Cu diminue la stabilité de l'hydride, donc seule cette substitution sera prise en compte dans la co-substitution.

Les co-substitutions suivantes sont considérées, Ti par Mg ($x = 0,375$) et Ni par Cu ($y = 0,125$) ainsi que Ti par Zr ($x = 0,125$) et Ni par Cu ($y = 0,125$), correspondant aux deux stœchiométries suivantes : $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,625}\text{Mg}_{0,375}\text{H}$ et $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,875}\text{Zr}_{0,125}\text{H}$.

D'après les résultats présentés dans le tableau IV. 9, on peut remarquer que le composé $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,625}\text{Mg}_{0,375}\text{H}$ a l'enthalpie de formation la plus élevée (-115.5 kJ/mole f.u.), ce qui correspond donc à l'hydride le moins stable parmi tous les systèmes considérés.

Tableau IV.9 : Enthalpies de formation et volumes unitaires calculés pour $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{H}$ (B= Mg, Zr) et NiTiH .

Composé	$\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,625}\text{Mg}_{0,375}\text{H}$	$\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,875}\text{Zr}_{0,125}\text{H}$	NiTiH
ΔH_F (kJ/mole f.u.)	-115,540	-156,868	-145,247
V ($\text{\AA}^3$)	31,235	31,713	30,969

D'autre part, on peut noter que la co-substitution permet d'augmenter encore le volume cellulaire par rapport au composé obtenu avec une simple substitution ; soit 0,9% par rapport à NiTiH . Le tableau IV.10 illustre les paramètres structuraux calculés pour les composés considérés. On peut observer que la co-substitution réduit l'enthalpie de formation de -165,65 kJ/mole f.u. pour $\text{NiTi}_{0,875}\text{Zr}_{0,125}\text{H}$ à -156,86 kJ/mole f.u. pour $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,875}\text{Zr}_{0,125}\text{H}$ mais ce composant reste moins intéressant, car il est plus stable par rapport au NiTiH (-145,2 kJ/mole f.u.). De même, il a été constaté que le volume cellulaire augmente également en raison de la co-substitution.

Tableau IV.10 : Paramètres structuraux calculés pour $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{H}$ (B= Mg, Zr).

Composés	Paramètres de maille (Å)	Site atomique	X	Y	Z
$\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,625}\text{Mg}_{0,375}\text{H}$	a = 6,4026 c = 12,2162	Ti1(4e)	0	0	0,2706
		Ti2/Mg(4d)	0	0,5	0,25
		Ti3/Mg(4c)	0	0,5	0
		Ti4(2b)	0	0	0,5
		Ti5/Mg(2a)	0	0	0
		Ni/Cu(16m)	0,2215	0,2128	0,1264
		H(16n)	0	0,2662	0,6213
$\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,875}\text{Zr}_{0,125}\text{H}$	a = 6,3081 c = 12,7255	Ti1(4e)	0	0	0,2777
		Ti2(4d)	0	0,5	0,25
		Ti3(4c)	0	0,5	0
		Ti4(2b)	0	0	0,5
		Ti5(2a)	0	0	0
		Ni/Cu (16m)	0,2120	0,2120	0,1362
		H(16n)	0	0,2707	0,6192

IV.3 Conclusion

La simple substitution du Ti par le Mg ($x = 0,125$) dans le NiTiH réduit la stabilité de l'hydrure qui est encore améliorée avec une teneur plus élevée en Mg ($x = 0,25, 0,375$). La substitution du Ti par le Zr entraîne l'effet inverse ; en augmentant la teneur en Zr, les composés correspondants sont plus stables. Par contre, la substitution du Ni par le Cu déstabilise le NiTiH et augmente le volume des cellules, tandis que le Cr augmente à la fois la stabilité et le volume des cellules. Une substitution simultanée des atomes de Ti et de Ni a été étudiée. Parmi les composés considérés, $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,625}\text{Mg}_{0,375}$ correspond à la composition optimale identifiée, avec des propriétés améliorées qui en font un matériau potentiel de stockage de l'hydrogène, et est de ce fait recommandé pour des études futures. Par rapport au NiTi , on s'attend à ce que ce composé restitue une plus grande fraction des atomes d'hydrogène absorbés lors de mesures solide-gaz ou électrochimique

Bibliographie

- [1] Soubeyroux, J.L., and D. Fruchart. "Structural study of the hydrides NiTiH_x ($x=1.0$ and 1.4)."
Journal of Alloys and Compounds, vol. 196, 1993, pp. 127-132.
- [2] Emami, H., et al. "Electronic and structural influence of Ni by Pd substitution on the hydrogenation properties of TiNi." *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 198, 2013, pp. 475-484.
- [3] Gonze, X., et al. "Recent developments in the ABINIT software package." *Computer Physics Communications*, vol. 205, 2016, pp. 106-131.
- [4] Jones, R.O., and O. Gunnarson. "The density functional formalism, its application and prospects." *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, 1989, pp. 689-746.
- [5] Perdew, J.P., K. Burkner, and M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple." *Physical Review Letters*, vol. 78, 1997, pp. 1396-1402.
- [6] Monkhorst, H.J., and J.D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical Review B*, vol. 13, 1976, pp. 5188-5192.
- [7] Byrd, R.H., et al. "A limited memory Algorithm for bound constrained optimization." *SIAM Journal on Scientific Computing*, vol. 16, 1995, pp. 1190-1208.
- [8] Ke, X., and I. Tanaka. "Decomposition reactions for NaAlH_4 , Na_3AlH_6 , and NaH : First-principles study." *Physical Review B*, vol. 71, 2005, p. 24117.
- [9] Klaveness, A., et al. "A semi-empirical approach to accurate standard enthalpies of formation for solid hydrides." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 469, no. 1-2, 2009, pp. 617-622.
- [10] Broedersz, C.P., et al. "Highly destabilized Mg-Ti-Ni-H system investigated by density functional theory and hydrogenography." *Physical Review B*, vol. 77, 2008, pp. 02420401-10.
- [11] Bououdina, M., et al. "Lithium storage in amorphous TiNi hydride: Electrode for rechargeable lithium-ion batteries." *Materials Chemistry and Physics*, vol. 141, 2013, pp. 348-354.
- [12] Blöchl, P.E. "Projector augmented-wave method." *Physical Review B*, vol. 50, 1994, p. 17953.
- [13] Lundin, C.E., F.E. Lynch, and C.B. Magee. "A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds." *Journal of Less-Common Metals*, vol. 56, no. 1, 1977, pp. 19-37.
- [14] Westlake, D.G. "Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations." *Journal of Less-Common Metals*, vol. 90, 1983, pp. 251-273.
- [15] Cao, Z., et al. "Composition design of Ti-Cr-Mn-Fe alloys for hybrid high-pressure metal hydride tanks." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 639, 2015, pp. 452-457.

- [16] Liu, P., et al. "Hydrogen storage properties of $(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})_{1.05}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}\text{V}_{0.1}\text{M}_{0.1}$ (M=Ni, Fe, Cu) alloys easily activated at room temperature." *Progress in Natural Science*, vol. 27, 2017, pp. 652-657.
- [17] Pang, H., et al. "Achieving the dehydriding reversibility and elevating the equilibrium pressure of YFe_2 alloy by partial substitution with Zr." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 31, 2018, pp. 14541-49.
- [18] Rousselot, S., D. Guay, and L. Roué. "Comparative study on the structure and electrochemical hydriding properties of MgTi , $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}$ and $\text{MgTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ alloys prepared by high energy ball milling." *Journal of Power Sources*, vol. 196, 2011, pp. 1561-68.
- [19] Guiose, B., et al. "Solid–gas and electrochemical hydrogenation properties of pseudo-binary (Ti, Zr)Ni intermetallic compounds." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, 2008, pp. 5795-800.
- [20] Emami, H., F. Cuevas, and M. Latroche. "Ti(Ni,Cu) pseudobinary compounds as efficient negative electrodes for Ni–MH batteries." *Journal of Power Sources*, vol. 265, 2014, pp. 182-191.
- [21] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, 2004.
- [22] Rao, B., and P. Jena. "Switendick criterion for stable hydrides." *Physical Review B*, vol. 31, 1985, pp. 6726-6733.
- [23] Szajek, A., et al. "Electrochemical and electronic properties of nanocrystalline $\text{TiNi}_{1-x}\text{M}_x$ (M = Mg, Mn, Zr; x = 0, 0.125, 0.25) ternary alloys." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 403, 2005, pp. 323-328.

Conclusion générale

Dans ce travail, des simulations atomistiques par ordinateur basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisées pour étudier l'effet de la substitution simple et de la co-substitution sur les propriétés intrinsèques du composé NiTiH. Deux cas sont considérés, à savoir la substitution de Ti par Mg ou Zr avec des teneurs différentes ($x = 0,125, 0,25$ et $0,375$), ainsi que la substitution de Ni par Cu ou Cr ($y = 0,125$). Les substitutions simples ainsi que les co-substitutions sont considérées. De plus, l'effet de la substitution sur les propriétés énergétiques, structurales et électroniques des composés résultants, comparés à l'hydruure de NiTi, est également étudié, dans le but de prédire de nouveaux composés ternaires et/ou quaternaires avec des propriétés améliorées en tant que matériaux potentiels de stockage d'hydrogène.

La simple substitution du Ti par le Mg ($x = 0,125$) dans le NiTiH réduit la stabilité de l'hydruure. Elle évolue proportionnellement avec la teneur en Mg ($x = 0,25, 0,375$). La substitution du Ti par le Zr entraîne l'effet inverse ; en augmentant la teneur en Zr, les composés correspondants sont plus stables. Par contre, la substitution du Ni par le Cu déstabilise le NiTiH et augmente le volume des cellules, tandis que le Cr augmente à la fois la stabilité et le volume des cellules. Une substitution simultanée des atomes de Ti et de Ni a été étudiée. Parmi les composés considérés, $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,625}\text{Mg}_{0,375}$ correspond à la composition optimale identifiée, avec des propriétés améliorées qui en font un matériau potentiel de stockage de l'hydrogène, et est de ce fait recommandé pour des études futures. Par rapport au NiTi, on s'attend à ce que ce composé restitue une plus grande fraction des atomes d'hydrogène absorbés lors de mesures solide-gaz ou électrochimiques.

Élaborations de l'échantillon promoteur à base de poudres de TiNi

Les poudres métalliques correspondant au composé optimale déterminé par calcul *ab-initio* : $\text{Ni}_{0,875}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,625}\text{Mg}_{0,375}$, ont été élaborée par trempe super rapide suivi d'un recuit de cristallisation à $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pour chaque échantillon, un mélange stœchiométrique des poudres a été préparé et placé dans un creuset en alliage de cuivre dans un four de fusion à arc sous une atmosphère remplie de gaz d'Argon.

Chaque échantillon a été chauffé à une température de $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$, jusqu'à la fusion de toutes les poudres insérées dans le creuset, et retourné et refondu au moins 3 fois pour homogénéiser sa composition.

Les échantillons ont été refroidis par trompe super-rapide, en les mettant directement dans l'azote liquide, dont la température est d'environ $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$, jusqu'à leurs solidifications après quelques minutes. Le matériau ainsi obtenu est à l'état amorphe.

Les échantillons ainsi obtenus sont par la suite broyés jusqu'à l'obtention des poudres amorphes.

Les échantillons ainsi obtenus ont suivi un recuit de recristallisation. Le but de ce traitement est de permettre la nano-cristallisation des particules, ainsi que la relaxation des contraintes thermiques, dues essentiellement à la trempe super-rapide. Pour cela, la température de recuit doit être choisie au voisinage de la température de transition vitreuse des échantillons préparés, afin d'éviter le grossissement des tailles des grains. Nous n'avons pas réussi à déterminer la température de transition vitreuse moyennant une analyse thermique différentielle (ATD), vue que le signal obtenue est linéaire. Selon les données retrouvées dans la littérature, nous avons choisi les températures 650°C et 800°C. Le traitement est effectué dans un four à moufle suivant les étapes suivantes : une montée en température, un maintien pendant 30 minutes, puis refroidissement à l'air libre.

Perspectives

Afin de mettre en valeurs les efforts consentis dans le cadre de ce travail de recherche, nous suggérons pour perspective, de réaliser les essais électrochimiques permettant la caractérisation de leurs propriétés d'hydrogénation.

Pour ce faire, nous proposons de mélanger par Mécano-synthèse, dans une atmosphère hydrogéné (10bar), pendant 30 mn, les poudres obtenues avec 10% en poids de graphite, et les compacter par la suite, pour constituer des électrodes négatives d'accumulateurs NiMH.

ABSTRACT

The thermodynamics of hydride formation stands out as a pivotal property when assessing the potential for the further adoption of a metal-hydrogen system. To this end, extensive research is concentrated on utilizing first-principle calculations as a prognostic tool in the examination of hydride stability. In this context, initial-density functional calculations were employed to project the impact of co-substitution in NiTiH, where Ti is replaced by Mg and Zr ($x = 0.125, 0.25, \text{ and } 0.375$), and Ni is replaced by Cu and Cr ($y = 0.125$). Explorations encompassed structural, thermodynamic stability, and electronic properties. Substituting Ti with Mg or Zr in relation to their content resulted in the computation of the formation enthalpy, which was then compared to the host NiTiH. It was observed that hydride stability diminishes with increasing Mg content and escalates with rising Zr content. The replacement of Ni with Cu destabilizes the hydride, whereas substituting Ni with Cr enhances its stability. Simultaneously substituting Ti with Mg ($x = 0.375$) and Ni with Cu ($y = 0.125$) induces substantial destabilization and an augmentation in the cell volume of the hydride. The $\text{Ni}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.625}\text{Mg}_{0.375}$ compound emerges as possessing the most suitable characteristics among the considered compositions, thus making it a potential material for hydrogen storage. The synthesis of the $\text{Ni}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.625}\text{Mg}_{0.375}$ compound involves super-fast quenching followed by recrystallization annealing

RESUME

La thermodynamique de la formation d'hydrures est l'une des propriétés les plus importantes du système métal-hydrogène et détermine son potentiel de développement. Pour cette raison, de nombreuses recherches se concentrent sur l'utilisation des calculs de premier principe comme outil prédictif dans l'étude de la stabilité des hydrures. Dans ce travail, des calculs de la fonctionnelle de la densité de premier principe ont été effectués pour prédire l'effet de la co-substitution dans NiTiH, Ti par Mg et Zr ($x = 0,125, 0,25 \text{ et } 0,375$), ainsi que Ni par Cu et Cr ($y = 0,125$). La structure, la stabilité thermodynamique et les propriétés électroniques ont été étudiées. L'enthalpie de formation lorsque Ti est substitué par Mg ou Zr en fonction de leur teneur est calculée et comparée à l'hôte NiTiH ; on constate que la stabilité de l'hydrure diminue lorsque la teneur en Mg augmente tandis qu'elle augmente lorsque la teneur en Zr augmente. La substitution de Ni par Cu déstabilise l'hydrure, tandis que la stabilité de l'hydrure est améliorée lorsque Ni est substitué par Cr. La substitution simultanée de Ti par Mg ($x = 0,375$) et de Ni par Cu ($y = 0,125$) entraîne une déstabilisation considérable et une augmentation du volume cellulaire de l'hydrure. Le composé $\text{Ni}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.625}\text{Mg}_{0.375}$ présente des caractéristiques optimales parmi les compositions considérées, et peut donc être considéré comme un matériau potentiel pour le stockage de l'hydrogène. Le composé $\text{Ni}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.625}\text{Mg}_{0.375}$ est synthétisé par trempe super rapide, et suivi d'un recuit de recristallisation.

خلاصة

تعد الديناميكا الحرارية لتكوين الهيدريد واحدة من أهم خصائص النظام هيدروجين-معدن، توضح إمكانية امتصاصه بشكل أكبر. لهذا السبب يركز الكثير من البحوث على استخدام حسابات المبدأ الأول كأداة تنبؤية في دراسة استقرار الهيدريد. في هذا البحث، تم إجراء الحسابات الوظيفية للكثافة ذات المبادئ الأولى للتنبؤ بتأثير استبدال المشترك في NiTiH بحيث تم استبدال Ti بواسطة Mg و Zr ($x = 0,125, 0,25 \text{ et } 0,375$)، وكذلك استبدال Ni بواسطة Cu و Cr ($y = 0,125$). تم دراسة الاستقرار الهيكلي والديناميكي الحراري والخواص الإلكترونية. تم حساب المحتوى الحراري للتكوين عند استبدال Ti إما بـ Mg أو Zr فيما يتعلق بمحتواهما ومقارنته بالمضيف NiTiH؛ وجد أن ثبات الهيدريد يتناقص مع زيادة محتوى الماغنسيوم بينما يزداد عندما يزيد محتوى الزركون. يؤدي استبدال Ni بواسطة Cu إلى زعزعة استقرار الهيدريد بينما يتم تعزيز استقرار الهيدريد عندما يتم استبدال Ni بـ Cr. الاستبدال المتزامن لـ Ti بواسطة Mg ($x = 0.375$) و Ni بواسطة Cu ($y = 0.125$) يؤدي إلى زعزعة الاستقرار بشكل كبير وزيادة في حجم خلية الهيدريد. تم تحديد المركب المقابل $\text{Ni}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.625}\text{Mg}_{0.375}$ بالخصائص المثالية بين التركيبات المدروسة، وبالتالي يمكن اعتباره مادة محتملة لتخزين الهيدروجين. تم تصنيع المركب المقابل $\text{Ni}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.625}\text{Mg}_{0.375}$ عن طريق التبريد فائق السرعة، يليه التلدين بإعادة البلورة.