

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# *Thèse de Doctorat*

*Présentée par :*

*Mme. MERABET NACERA*

*Spécialité: Sciences physiques*

*Option: Matériaux*

*Intitulée*

*Etude ab-initio de l'effet de l'insertion de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques, chimiques et magnétiques dans le Cobalt Co*

*Soutenue le 07/04/2021*

*Devant le jury composé de :*

<i>Président :</i>	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Sidi-Bel Abbès</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>KHACHAI Houari</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Sidi-Bel Abbès</i>
	<i>BALTACHE Hadj</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Mascara</i>
	<i>BAGHDAD Rachid</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Tiaret</i>
<i>Directeur de thèse :</i>	<i>RIANE Rabah</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Tiaret</i>
<i>Co-encadreur :</i>	<i>ZAOUI Ali</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Sidi-Bel Abbès</i>

*Année universitaire 2020-2021*

## Résumé :

Dans cette thèse, nous avons effectué le calcul des propriétés structurales, électroniques, chimiques et magnétique du cobalt  $Co$  et ses sous-hydrures  $Co_xH_{(x=1,2 \text{ et } 3)}$  en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. Le potentiel d'échange et de corrélation est paramétrisé par les approximations LSDA et GGA.

Nos calculs montrent que l'insertion des atomes d'hydrogène en faible concentration dans la matrice du cobalt entraîne l'expansion du volume  $V(A^3)$  et l'augmentation du module de compressibilité  $B(GPa)$  de dernière. Cette insertion d'hydrogène dans le Cobalt affecte aussi les propriétés magnétique de la matrice du Cobalt, en réduisant son moment magnétique.

En conclusion on peut dire que l'insertion des atomes de l'hydrogène dans le Cobalt a un effet magnéto volumique tout en gardant la nature métallique et les états ferromagnétiques des sous hydrures de Cobalt formées.

## Mots Clés :

**Sous-Hydrures de Cobalt, DFT, FP-LAPW, Propriétés Structurales, Propriétés Electroniques, DOS, Ferromagnétisme.**

## **Abstract:**

In this thesis, we performed the calculation of the structural, electronic, chemical and magnetic properties of cobalt Co and its sub-hydrides  $Co_xH_{(x=1,2 \text{ and } 3)}$  using the method of plane waves increased and linearized in the framework of the density functional theory. The exchange and correlation potential is parameterized by the LSDA and GGA approximations.

Our calculations show that the insertion of hydrogen atoms in low concentration in the cobalt matrix leads to the expansion of the volume  $V$  ( $\text{\AA}^3$ ) and the increase of the pressure module  $B$  (GPa) of last. This insertion of hydrogen into Cobalt also affects the magnetic properties of the Cobalt matrix, reducing its magnetic moment.

In conclusion, we can say that the insertion of hydrogen atoms in Cobalt has a magneto-volume effect while keeping the metallic nature and the ferromagnetic states of the Cobalt sub hydrides formed.

## **Keywords:**

**Cobalt Sub-Hydrides, DFT, FP-LAPW, Structural Properties, Electronic Properties, DOS, Ferromagnetism.**

## ملخص:

في هذه الأطروحة، قمنا بحساب الخواص الهيكلية، الإلكترونية، الكيميائية والمغناطيسية للكوبالت وهيدراتها الفرعية باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة والخطية في إطار نظرية الكثافة الوظيفية. يتم تحديد إمكانات التبادل والارتباط من خلال تقديرات GGA و LSDA.

تشير حساباتنا إلى أن إدخال ذرات الهيدروجين بتركيز منخفض في مصفوفة الكوبالت يؤدي إلى توسيع الحجم ( $V$  (A<sup>3</sup>) وزيادة معامل الضغط ( $B$  (GPa) لهذه الأخيرة. يؤثر إدخال الهيدروجين أيضاً على الخصائص المغناطيسية لمصفوفة الكوبالت، مما يقلل من عزمها المغناطيسي .

في الختام، يمكننا القول أن إدخال ذرات الهيدروجين في الكوبالت له تأثير حتمي مغناطيسي مع الحفاظ على الطبيعة المعدنية والحالات الفيرومغناطيسية لهيدرات الكوبالت الفرعية المتكونة.

## الكلمات المفتاحية:

الهيدريدات الفرعية للكوبالت، DFT، FP-LAPW، الخصائص الهيكلية، الخصائص الإلكترونية، كثافة الحالات، الفيرومغناطيسية.



# Dédicace

*A la mémoire de mon père*

*A ma très chère mère*

*A mon marie, et mes enfant Chaimaa, Mohamed et*

*Bouchra*

*A mes frères et mes sœurs*

# Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse le Professeur Rabah RIANE de m'avoir accordé leur confiance pour travailler à leur côté, et de me donner l'occasion de développer mes compétences dans un environnement de recherche très actif, et pour leur remarques et leur commentaires qui m'ont permis d'améliorer cette thèse.

Je remercie aussi le Professeur ABDICHE Ahmed pour les conseils qu'il m'a prodigué au cours de ces années, et pour leur patience au cours de nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues. En dehors de leur apport scientifique, je n'oublierai pas aussi de les remercier pour leurs qualités humaines.

Mes remerciements vont aussi au Professeur ZAOUI Ali qui nous a fourni toute l'aide en termes d'affiliation à son laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également aux Professeurs KHACHAI Houari, BALTACHE Hadj, BAGHDAD Rachid pour avoir accepté de juger le contenu de cette thèse. Je les remercie aussi pour le temps et l'attention qu'ils y ont consacrés pour la lecture attentive de cette thèse. Je remercie sincèrement le Professeur ABBAR Boucif pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie aussi tous les collègues de l'université de Sidi Bel Abbès ainsi de l'université de Tiaret qui m'ont aidé d'une façon directe ou indirecte, continue ou ponctuelle. Je remercie aussi les membres de ma famille pour leur amour, leur encouragement et leur soutien inconditionnel tout au long de mes années d'étude qui m'ont menés jusqu'au doctorat. Je garde aussi une pensée émue à la mémoire de mon père qui est rêvé tous sa vie de me voir dans cette position. Je remercie profondément mon marie de faire partie de ma vie, son présence et son encouragement.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont soutenu, de près ou de loin, la réalisation de ce travail.

# Table des matières

Résumé.....	I
Abstract .....	II
ملخص .....	III
Dédicace.....	IV
Remerciements.....	V
Table des matières.....	VI
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux .....	VIII
Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE I : Généralités sur les hydrures des métaux de transition</b>	
I.1. Introduction .....	5
I.2. Les Métaux de transition.....	5
I.2.1. Présentation .....	5
I.2.2. Configuration électronique .....	6
I.2.3. Propriétés physiques et chimiques des éléments du bloc 3d.....	6
I.3. Généralités sur les hydrures.....	8
I.3.1. Propriétés de l'hydrogène .....	8
I.3.2. Le stockage de l'Hydrogène.....	9
I.3.3 Les hydrures .....	10
I.3.3.1. Formation des hydrures .....	11
I.3.3.2. La Réaction d'un métal avec l'hydrogène.....	13
I.3.3.3. Processus de formation des hydrures métalliques.....	14
I.3.3.4. Les enthalpies de formation des hydrures .....	18
I.3.3.5 Les différents types d'hydrures métalliques.....	19
I.3.3.5.1. Les composés intermétalliques de type AB <sub>5</sub> .....	21

I.3.3.5.2. Les composés de type AB.....	22
I.3.3.5.3. Les composés de type AB <sub>2</sub> .....	22
I.3.3.6. Résumé des alliages hydrures .....	23
I.4. Modification des propriétés physiques après insertion d'hydrogène .....	23
Références.....	25
<b>CHAPITRE II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b>	
II.1. Introduction.....	28
II.2. Équation de Schrödinger .....	28
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	29
II.2.2 Approximation de Hartree .....	30
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	32
II.2.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater.....	33
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	33
II.3.1. La densité électronique.....	34
II.3.2 Les théorème de Hohenberg-Kohn.....	34
II.3.3. Equations de Kohn et Sham.....	36
II.4. La fonction d'échange-corrélation.....	38
II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	39
II.4.2. Approximation du gradient généralisé(GGA).....	40
II.4.2.1 Approximation WC-GGA.....	41
Références.....	42
<b>CHAPITRE III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées</b>	
III.1. Introduction.....	46
III.2. La méthode APW .....	46
III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	49
III.3.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW) .....	47
III.3.2. Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	50
III.3.3. Détermination des fonctions de base .....	50
III.3.3.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	51

III.3.3.2. Les fonctions radiales relativistes.....	52
III.4. Résolution de l'équation de Poisson.....	54
III. 5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	55
III.5.1. Les fenêtres d'énergies multiples .....	55
III.5.2. Développement en orbital local.....	56
III.6. Code de calculs Wien2k .....	57
III.6.1. Étapes à suivre pour faire précéder les simulations à l'aide de WIEN2k.....	57
Références.....	60
 <b>Chapitre IV : Résultats et Discussions</b>	
IV. A. Propriétés Structurales, Electroniques et Magnétiques du Cobalt et ses sous hydrures.....	62
IV.A. 1. Introduction.....	62
IV.A.2. Détail de calcul.....	62
IV.A.3. Stabilité structurale de Cobalt et ses sous hydrures.....	63
IV.A.4. Enthalpie de formation des systèmes.....	66
IV.A.5. propriétés structurales.....	68
IV.A.5.1 Calcul de l'énergie totale et la stabilité de phase.....	69
IV.A.5.1.a Optimisation de volume.....	70
IV.A.5.1.b Optimisation de rapport $c/a$ .....	71
IV.A.6. Les propriétés électroniques.....	73
IV.A.6.1. Structure de bande .....	75
IV.A.6.2. Densité des états.....	77
IV.A.7. Les propriétés chimiques.....	79
IV.A.8. Moments magnétiques.....	80
IV. B .Effet de Pression sur les Propriétés Structurales, Elastiques, Electroniques et magnétiques du Cobalt et ses Hydrures.....	81
IV. B.1 .Propriétés élastiques et mécaniques à pression ambiante.....	81
IV. B.1.1. Propriétés élastique.....	81
IV. B.2. Propriétés mécaniques.....	82

IV. B.2. Propriétés Structurales, Elastiques, Electroniques et Magnétiques à différentes pressions.....	86
IV. B.2.1. Paramètres de réseau.....	86
IV. B.2.2. Propriétés électroniques.....	88
IV. B .3. Propriétés magnétiques.....	92
IV. B .4. Constantes élastiques.....	93
IV. B. 5. Propriétés mécaniques.....	96
Références.....	99
Conclusion Generale.....	102

# Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Le tableau périodique des éléments. Les métaux de transition sont montrés en couleur mauve.....	6
<b>Figure I.2</b> : Diagramme de phases de l'hydrogène.....	10
<b>Figure I.3</b> : Distorsion de la maille du métal par insertion de l'hydrogène.....	13
<b>Figure I.4</b> : Dissociation de l'hydrogène en surface, diffusion dans le métal et formation de l'hydrure métallique.....	14
<b>Figure I.5</b> : Processus de chargement/déchargement de l'H <sub>2</sub> .....	15
<b>Figure I.6</b> : Isothermes de pression concentration de l'absorption d'H <sub>2</sub> dans un métal.....	16
<b>Figure I.7</b> : Transition de phase métal –hydrure.....	17
<b>Figure I.8</b> : La stabilité des hydrures d'éléments purs.....	18
<b>Figure I.9</b> : Courbe de Van't Hoff de différents hydrures.....	20
<b>Figure I.10</b> : Structure du composé <i>LaNi<sub>5</sub></i> .....	21
<b>Figure II.1</b> : Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohm – Sham.....	38
<b>Figure III.1</b> : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).....	46
<b>Figure III.2</b> : Procédure de la méthode APW.....	48
<b>Figure III.3</b> : Exemple de de fenêtre avec un état semi-cœur .....	56
<b>Figure III.4</b> : L'organigramme des programmes du code <i>Wien2k</i> .....	58

<b>FigureIV.A.1</b> : Énergie en fonction du volume de la cellule unitaire pour $Co(a)$ , $CoH_{0.33}(b)$ , $CoH_{0.5}(c)$ et $CoH(d)$ dans l'approximation GGA. Les insertions montrent les valeurs d'ajustement de Murnaghan EOS.....	65
<b>Figure IV.A.2:</b> Energie en fonction du volume pour Co (a), $Co_3H$ (b), $Co_2H$ (c) et CoH (d) en approximation GGA DFT.....	70
<b>FigureIV.A.3</b> : Energie en fonction du volume pour Co (a), $Co_3H$ (b), $Co_2H$ (c) et CoH (d) en LSDA DFT .....	71
<b>Figure IV.A.4</b> : Variation de l'énergie totale de Co (a), $Co_3H$ (b), $Co_2H$ (c) et CoH (d) en fonction des ratios $c/a$ par l'approximation GGA.....	72
<b>Figure IV.A.5</b> : Variation de l'énergie totale de Co (a), $Co_3H$ (b), $Co_2H$ (c) et CoH (d) en fonction des ratios $c/a$ par l'approximation LSDA.....	73
<b>FigureIV.A.6</b> : Structures de bandes électroniques pour les spins minoritaires (down) et majoritaires (up) de $Co$ , $Co_3H$ , $Co_2H$ et $CoH$ dans l'approximation GGA.....	75
<b>FigureIV.A.7</b> : Densité d'état totale et partielle pour le spin minoritaire (down) et le spin majoritaires (up) pour Co (a), $Co_3H$ (b), $Co_2H$ (c) et CoH (d) par l'approximation GGA.....	77
<b>Figure IV.A.8</b> : la structure hexagonal de Co, CoH , $Co_2H$ et $Co_3H$ .....	78
<b>FigureIV.A.9:</b> La courbe de variation du moment magnétique de spin en fonction de concentration x pour les systèmes $CoH_x$ dans l'approximation GGA.....	80
<b>Figure IV. B. 1:</b> La variation des paramètres a [(a) et (c)] et c [(b) et (d)] respectivement pour Co et CoH en fonction de la pression.....	87
<b>Figure IV. B .2.</b> La structure de la bande pour la pression pour les spins majoritaires (vers le haut) et les spins minoritaires (vers le bas) de Co aux pressions 0GPa [(a) et (b)] 10 GPa [(c) et (d)] et 20GPa [(e) et ( f)] respectivement.....	88
<b>Figure IV. B. 3.</b> La structure de la bande pour la pression pour les spins majoritaires (vers le haut) et les spins minoritaires (vers le bas) de CoH aux pressions 0GPa [(a) et (b)] 10 GPa [(c) et (d)] et 20GPa [(e) et ( f)] respectivement.....	89
<b>Figure IV.B. 4.</b> La densité d'états de Co à 0GPa (a), 10GPa (b) et 20 GPa (c).....	90
<b>Figure IV. B.5.</b> La densité d'états de CoH à 0GPa (a), 10GPa (b) et 20 GPa (c).....	92



<b>Figure IV. B. 6.</b> La variation du moment magnétique de spin de Co et CoH en fonction de la pression.....	93
<b>Figure IV. B .7.</b> La variation des constantes élastiques $C_{ij}$ de Co et CoH en fonction de la pression.....	96
<b>Figure IV. B. 8.</b> La variation des propriétés mécaniques (B, G et Y) du Co et du CoH en fonction de la pression.....	97
<b>Figure IV. B. 9.</b> La variation du rapport B / G et $\nu$ pour Co et CoH en fonction de la pression.....	98

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène .....	9
<b>Tableau I.2 :</b> Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.....	12
<b>Tableau I.3 :</b> liste des composés métalliques intéressants pour stockage de l'H <sub>2</sub> .....	21
<b>Tableau I.4 :</b> Principales caractéristiques des différentes familles d'hydrures.....	23
<b>Tableau IV.A.1 :</b> L'énergie minimale E <sub>0</sub> de Co, Co <sub>3</sub> H, Co <sub>2</sub> H et CoH en comparant avec les résultats théoriques disponibles.....	64
<b>Tableau IV.A.2 :</b> Enthalpie de formation des systèmes CoH <sub>x(x=0,0.33,0.5,1)</sub> .....	66
<b>Tableau IV.A.3 :</b> les groupes d'espace et les positions de Wyckoff pour les systèmes CoH <sub>x(x=0,0.33,0.5,1)</sub> .....	67
<b>Tableau IV.A.4 :</b> Le paramètre de réseau a, le rapport c / a, le module de masse B <sub>0</sub> et la dérivée de pression du module de masse B 'pour Co, Co <sub>3</sub> H, Co <sub>2</sub> H et CoH.....	69
<b>Tableau IV.A.5 :</b> La longueur de la bande chimique de CoH, CoH <sub>0.5</sub> et CoH <sub>0.33</sub> .....	78
<b>Tableau IV.A.6 :</b> L'effet de l'insertion d'hydrogène dans le moment magnétique de systèmes CoH <sub>x</sub> .....	79
<b>Tableau. IV.B.1.</b> Constantes élastiques calculées (C <sub>ij</sub> en GPa) de cobalt- <i>hcp</i> et ses sous-hydrures en comparaison avec les données expérimentales et théoriques disponibles.....	82
<b>Tableau IV. B.2.</b> les valeurs de module en vrac , le module de cisaillement, le module d'Young, le coefficient de Poisson, la vitesse des ondes élastiques transversales, la vitesse longitudinale de l'onde élastique, la vitesse moyenne des ondes et la température de Debye pour les solutions solides Co, Co <sub>3</sub> H, Co <sub>2</sub> H et CoH.....	85

**Tableau IV.B.3:** moment magnetique deSpin ( $\mu_B$ ) de Co et CoH sous pression avec des données théoriques et expérimentales.....92

**Tableau IV. B .4:** Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) de Co, CoH sous pression avec des données théoriques et expérimentales.....94

# **Introduction Générale**

À l'heure actuelle, la recherche de sources d'énergie renouvelables est devenue nécessaire et inévitable pour répondre aux besoins de la population mondiale, où l'hydrogène présente plusieurs caractéristiques intéressantes qui pourraient en faire l'un des vecteurs énergétiques du futur, puisque sa densité énergétique est trois fois supérieure à celle du diesel. Mais le problème c'est de savoir comment le stocker efficacement et à moindre coût.

Plusieurs modes de stockage d'hydrogène ont été trouvés tels que la compression, la liquéfaction et l'adsorption dans les métaux. Les recherches présentées dans cette thèse ont pour but d'étudier le stockage de l'hydrogène dans les métaux de transition.

Au cours des dernières décennies, la capacité principale des métaux de transition à se former en présence de solutions solides d'hydrogène a attiré une attention particulière de nombreux chercheurs en tant que théories et expériences de stockage d'hydrogène.

Dans le domaine scientifique et technologique, les hydrures métalliques revêtent une grande importance car leurs études expérimentales et théoriques éclairent la compréhension de la liaison chimique dans les hydrures simples, améliorant ainsi la conception des matériaux de stockage de l'hydrogène [1]. En outre, ils sont également importants dans le domaine géophysique [2-3]. Ces hydrures ont connu un grand intérêt depuis la découverte du premier métal de transition-hydrogène par Kubas et al. [4-5].

Les hydrures métalliques sont formés par réaction solide-gaz, à partir de métaux ou de composés intermétalliques capables de former des liaisons réversibles avec l'hydrogène. L'importance des liaisons de transition métal-H a conduit à des études théoriques et expérimentales dans les domaines de la science des surfaces [6], de la catalyse [7-10] et de la chimie organique [11].

Le cobalt est un métal de transition, peut stocker de l'hydrogène, ce qui a été bien accueilli par certains scientifiques et fabricants dans ce domaine. Il se cristallise en deux modifications : *hcp* à des températures inférieures à 450 ° C et *fcc* à plus haute température.

Récemment, les propriétés structurales et électroniques des hydrures de cobalt ont suscité un grand intérêt [12-15], et il est prouvé que l'hydrure de cobalt et les sous-hydrures de cobalt sont des métaux et sont de type ferromagnétique.

De nombreuses recherches sur le cobalt confirment que le *hcp* Co est la forme stable aux conditions ambiantes [12, 16 -17]. Et sous une pression de 105 GPa, une transition de phase a été observée de la *hcp* Co magnétique à une phase *β-fcc* (probablement non magnétique) [18].

Le stockage de l'hydrogène dans le cobalt, nécessite la connaissance et la compréhension des propriétés physico-chimiques de cet hydrure.

Ces propriétés physiques se résument dans la structure cristalline, la stabilité de la phase et les structures électroniques et magnétiques. En plus comprendre le comportement de l'hydrogène dans la matrice hôte qui joue un rôle important pour l'étude des hydrures, afin de comprendre les changements de propriétés physiques fournis par H.

Le but de cette thèse est de faire une étude comparative des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques de cobalt et ses sous  $Co_2H$  et  $Co_3H$  en plus de son hydrure CoH afin de connaître l'effet de l'insertion de l'hydrogène sur les propriétés physico-chimiques de la matrice de Cobalt .

Cette étude a été réalisé à par' la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre thèse est devisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre, présente une recherche bibliographique détaillée sur les hydrures de métaux de transition et les mécanismes de leurs formations.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les bases de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Le troisième chapitre, rappelle le principe de la méthode de calcul à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

Le quatrième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

**Références:**

- [1] S. Matar, J. Progress in Solid State, 38, 1-4 (2010) 1-37.
- [2] E.I Isaev, N. V. Shorodimova, R. Ahuja, Y. K. Vekilov, B. Johansson, J. Natl. Acad. Sci. 104, 22 (2007) 9168-9171.
- [3] B. Baranowski, R. Wisniewski. J. Sci. Ser. Sci. Chim, 14 (1966) 273-276.
- [4] G. J. Kubas, J. Am. Chem. Soc. 124, 14 (2002) 3799-3800.
- [5] G. J. Kubas, R. Ryan, B. Swanson, P. Vergamini, H. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. 106, 2 (1984) 451-452.
- [6] M. Wojciechowska, J. Haber, S. Lomnicki, J. Stoch, J. Mol. Catal. A 141(1999)155.
- [7] C.N.R. Rao, Annu. Rev. Phys. Chem. 40 (1989) 291.
- [8] R. West, A.F. Hill, M.J. Fink, Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press, USA, 2008.
- [9] B. Lipshutz, W. Chrisman, K. Noson, J. Organomet, Chem. 624 (2001) 367-371.
- [10] Y. Ren, X. Xu, K. Sun, J. Xu, Tetrahedron Asymmetry, 16 (2005) 4010.
- [11] A. Veillard. Chem. Rev. 91, 5, (1991) 743–766. <https://doi.org/10.1021/cr00005a006>.
- [12] M.P. Belov, E.I. Isaev, Y.K. Vekilov, J of Alloys and Compounds, 509 (2011) 857-859.
- [13] R. Riane, A. Abdiche, L. Hamerelaine, M. Guemmou, N. Ouaini, S.F. Matar, J.So.S.Sc, 22 (2013)77-81.
- [14] I.E. Gordon, R.J. Le Roy, P.F. Bernath, J. of Molecular Spectroscopy, 237 (2006)11–18,
- [15] E.A. Uribe, M.C. Daza, J.L. Villaveces, Chemical Physics Letters, 490, 4-6 (2010) 143–147.
- [16] V.K. Fedotov , V.E. Antonov , T.E. Antonova , E.L. Bokhenkov , B. Dorner , G. Grosse , F.E.Wagnerc, Journal of Alloys and Compounds, 291 (1999) 1–7.
- [17] C.Paduani, S. S. Communication, 152, 1(2012)) 28-33,
- [18] C.S. Yoo, H. Cynn, P. Soderlind, V.V. Iota, Phys. Rev. Lett, 84 (2000) 4132–4135.

# **Chapitre I :**

# **Généralités sur**

# **les hydrures des**

# **métaux de**

# **transition**



## **I.1. Introduction :**

Les énergies alternatives aux ressources énergétiques fossiles sont devenues un véritable enjeu économique ces dernières années. La raréfaction des réserves, reconnues de plus en plus largement, et les modifications environnementales qui découlent de leur utilisation massive sont les principales contraintes qui obligent gouvernements et industriels à repenser le système énergétique.

L'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie est un objectif prometteur à même d'assurer l'abondance de cet élément nécessaire pour toutes activités : industrie, transport, refroidissement, chauffage, divers appareils de la vie quotidienne.

Parmi les méthodes de stockage de l'hydrogène, le stockage sous forme solide où mettant en jeu des mécanismes d'absorption ou d'adsorption de l'hydrogène par un matériau pour obtenir un hydrure. Les métaux de transition occupent une place de premier rang, parmi les métaux réagissant avec l'hydrogène, ceci en tenant compte des liaisons entre les états du métal de transition et les états de l'hydrogène.

## **I.2. Les Métaux de transition**

### **I.2.1. Présentation :**

Les éléments de transition sont représentés par Les 38 éléments chimiques [1] de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112. Ils constituent essentiellement le bloc d. La figure (I.1) présente le tableau périodique avec en accentuation par la couleur mauve les éléments de transition.

Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques remarquables utilisés dans la vie quotidienne (fer, cuivre, zinc ...). La chimie des éléments de transition s'avère très riche puisqu'elle englobe la chimie de coordination et la chimie du solide. Très fortement électropositifs, les éléments de transition sont des réducteurs puissants qui réagissent facilement avec la plupart des agents chimiques. Leur oxydation mène à plusieurs stades de stabilité variable. Le fer est, parmi eux, le plus abondant et le plus utilisé.

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Période 1	1 H																	2 He
Période 2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
Période 3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
Période 4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
Période 5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
Période 6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Période 7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub		114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo
Lanthanides	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
Actinides	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

**Figure I.1 :** Le tableau périodique des éléments. Les métaux de transition sont montrés en couleur mauve.

### I.2.2. Configuration électronique :

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d, qui remplissent progressivement une sous-couche électronique d en dessous d'une sous couche s saturée, conformément à la règle de Klechkowski (qui décrit le remplissage des sous-couches atomiques). Leurs configurations électroniques sont le plus souvent  $3d^n 4s^2$ ,  $4d^n 5s^2$  et  $5d^n 6s^2$  d'où ils sont regroupés en trois catégories :

- Métaux 3d d'éléments : Fe, Co, Ni, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ti
- Métaux 4d d'éléments: Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd
- Métaux 5d d'éléments : La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg

### I.2.3. Propriétés physiques et chimiques des éléments du bloc 3d:

Les métaux de transition ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le mercure est ainsi liquide au-dessus de  $-38,8\text{ }^\circ\text{C}$  et le copernicium serait peut-être même gazeux à température ambiante. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Les métaux de transition possèdent des caractéristiques intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne. Ces propriétés

proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Tous les métaux du bloc 3d sont ductiles, brillants. Ils sont caractérisés par un éclat métallique argenté sauf le cuivre qui est de couleur rouge brun. En plus :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- Ils forment des composés colorés.

Excepté l'élément de la première colonne (Sc), la plupart des métaux d'éléments 3d sont peu réactifs vis à vis de l'eau à température ordinaire. Au contact de l'atmosphère, ils se recouvrent d'une fine pellicule d'oxyde qui protège le métal d'attaque chimique dans les conditions standards.

Leur caractéristique la plus importante est la gamme étendue de leur degré d'oxydation. Les états d'oxydation +3 pour Sc et +2 pour Zn qui rend la sous couche d du Sc vide et de Zn complète ; ce qui est la cause principale de leur exclusion d'être des métaux de transition [1].

Dans l'atome isolé qui possède une sous-couche électronique incomplète (la sous couche 3d des métaux de transition et la sous-couche 4f des métaux de terres rares), le moment magnétique atomique provient de la contribution orbitale de moment magnétique  $\mu_L$  et de la contribution de spin de moment magnétique  $\mu_S$ .

Les ions des éléments de transition possèdent des propriétés magnétiques tout à fait remarquables qui tiennent à leur structure électronique en revanche les métaux de transitions forment de nombreux ions et complexe colorés à cause de leur structure électronique [2], leur couleurs peuvent même varier suivant les états d'oxydation d'un même ion. Ainsi que la formation de complexes peut jouer un rôle important dans la couleur d'un composé possédant un métal de transition.

Parmi les métaux de transition 3d, le fer, le cobalt et le nickel présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique en dessous de la température de Curie TC.

Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique.

### I.3. Généralités sur les hydrures :

L'épuisement progressif des sources d'énergie traditionnelles et l'augmentation néfaste de l'effet de serre, engendré par les combustibles fossiles, ont poussé les scientifiques à avoir recours à de nouvelles énergies (nucléaires et renouvelables), non polluantes. Il s'avère que l'hydrogène, l'élément le plus abondant dans l'univers, est le candidat incontesté pour jouer un rôle déterminant dans le développement d'un nouveau système énergétique à long terme. Mais son utilisation comme carburant est confrontée à plusieurs obstacles technologiques qui nécessitent d'être surmontés.

Le stockage est l'un des plus importants verrous qui ont limité le domaine d'application d'hydrogène. Les techniques de stockages classiques tels que les réservoirs à gaz sous pression ou les réservoirs cryogéniques liquéfié ont prouvé leur impuissance à satisfaire la demande de la société en termes de développement durable. Par conséquent, les chercheurs essaient de mettre au point de nouveaux dispositifs en prenant bien sûr en compte les aspects coût, environnement, fiabilité et rendement énergétique. Parmi les méthodes novatrices qui ont le potentiel de devenir les plus favorables au stockage de l'hydrogène on cite les hydrures métalliques.

#### I.3.1. Propriétés de l'hydrogène :

L'hydrogène est un élément chimique simple, léger (plus que l'air), stable, peu réactif à température ambiante, il est facile à transporter, il peut être produit en quantités presque illimitées, ces caractéristiques font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur.

Même si l'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers, il n'existe quasiment pas sous sa forme moléculaire sur la Terre. Il se retrouve lié à d'autres éléments tels que le carbone ou l'oxygène ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,...). Il est nécessaire de le séparer de ces éléments pour l'obtenir à l'état libre. Trois grandes filières de production sont envisageables : l'oxydation de gaz ou de produits organiques d'origine fossile, l'électrolyse de l'eau et la production directe à partir de la biomasse ou par l'utilisation des bactéries.

L'hydrogène est un métal (cristallise et forme des liaisons métalliques) solide à basse température ( $< 14^\circ\text{K}$ ). Il est d'ailleurs situé dans la colonne des métaux alcalins dans la classification périodique. Toutefois, comme à l'état naturel il est gazeux, il n'est pas considéré en chimie comme métallique.

**Tableau I.1** : Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène [3].

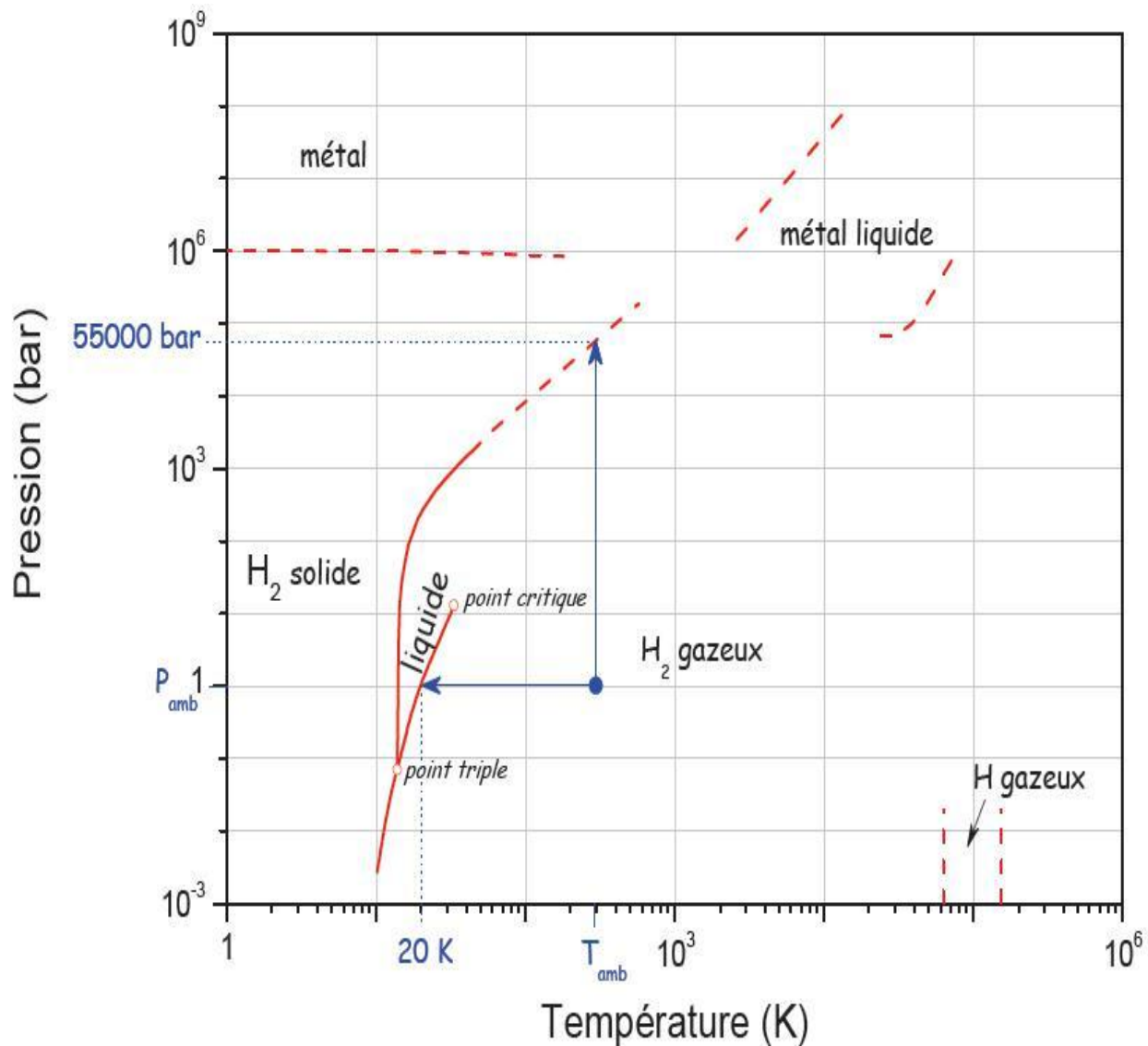
Numéro atomique	<b>1</b>
Masse Molaire:	<b>1.007825 g.mol<sup>-1</sup></b>
Electronégativité de Pauling :	<b>2.1</b>
Masse volumique	<b>0,0899.10<sup>-3</sup> g.cm<sup>-3</sup> à 20 °C</b>
Température de Fusion :	<b>- 259,2 °C</b>
Température d'ébullition :	<b>- 252,8 °C</b>
Rayon atomique (Van der Waals)	<b>0,12 nm</b>
Rayon ionique	<b>0,208 (-1) nm</b>
Isotopes :	<b>Le Deutérium et le Tritium</b>
Configuration électronique :	<b>1s<sup>1</sup></b>
Energie de première ionisation :	<b>1311 kJ.mol<sup>-1</sup></b>
Découverte :	<b>En 1671 par Boyle.</b> <b>Cavendish étudie ses propriétés.</b> <b>Lavoisier lui donne son nom.</b>
Abondance :	<b>C'est l'élément le plus abondant de l'univers</b> <b>et troisième élément le plus abondant sur</b> <b>le globe terrestre.</b>

### I.3.2. Le stockage de l'Hydrogène :

Le stockage de l'hydrogène désigne la mise en réserve de l'élément chimique Hydrogène en vue de sa mise à disposition. La problématique du stockage de l'hydrogène est l'une des questions et défis technologiques et scientifiques les plus importants. Pourquoi est-il si problématique ? Parce que dans les conditions normales, l'hydrogène est sous forme gazeuse et a une densité de 0.09 kg/m<sup>3</sup>. Il convient donc de le rendre plus dense pour pouvoir le stocker et le transporter dans des volumes raisonnables. Afin de comprendre les problèmes liés au stockage, le diagramme de phases de l'hydrogène est présenté dans **la figure I.2.**

Les méthodes de stockage de l'hydrogène sous forme solide sont des techniques mettant en jeu des mécanismes d'absorption ou d'adsorption de l'hydrogène par un matériau. Un exemple

est la formation d'hydrures métalliques solides par réaction de l'hydrogène avec certains alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux. Les matériaux parmi les plus prometteurs sont les composés à base de magnésium et les alانات.



**Figure I.2 :** Diagramme de phases de l'hydrogène [4].

Seulement une faible masse d'hydrogène peut être stockée dans ces matériaux, c'est pour l'instant l'inconvénient de cette technologie. En effet, les meilleurs matériaux permettent à ce jour d'obtenir un rapport poids d'hydrogène au poids total du réservoir ne dépassant pas 2 à 3%.

Dans la suite de ce mémoire, nous nous intéresserons uniquement au stockage d'hydrogène sous forme solide "hydrures", et particulièrement les hydrures et sous-hydrures de cobalt.

### I.3.3 Les hydrures :

Un hydrure est un composé chimique de l'hydrogène avec d'autres éléments. A l'origine le terme « hydrure » était strictement réservé à des composés contenant des métaux mais la définition a été étendue à des composés où l'hydrogène a un lien direct avec un autre élément, où l'hydrogène est l'élément électronégatif.

Environ 50 des métaux du tableau périodique des éléments chimiques peuvent absorber des quantités importantes d'hydrogène [5], donc il est possible de choisir le matériau dans lequel seront imbriqués les atomes d'hydrogène. A titre d'exemple, le nombre d'atomes d'hydrogène/cm<sup>3</sup> dans le dihydrure de vanadium est  $11.4 \times 10^{22}$  soit l'équivalent du double dans l'hydrogène solide à 4.2 °K [6] et la densité volumique de l'hydrogène emmagasiné dans les métaux est de 60% plus élevée que celle de l'hydrogène liquide [7].

L'inconvénient est qu'en général ces hydrures de métaux sont lourds et couteux par rapport à la quantité d'hydrogène emmagasinée et leurs structures cristallines est généralement complexe, enfin le potentiel d'insertion dépend de certains facteurs comme la taille et la forme du trou d'insertion, la nature chimique des atomes environnants et les distances entre les atomes d'hydrogènes et leurs voisins.

#### I.3.3.1. Formation des hydrures :

Le premier hydrure métallique a été découvert en 1866 par Thomas Graham qui s'est aperçu qu'un réservoir à dihydrogène en palladium, étanche à température ambiante, voyait la pression de gaz diminuer lorsqu'il était chauffé [8], par formation d'un hydrure de palladium.

Depuis, de très nombreux métaux et composés intermétalliques pouvant absorber (et éventuellement désorber) de l'hydrogène ont été mis en évidence [9].



**Tableau I.2 :** Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.

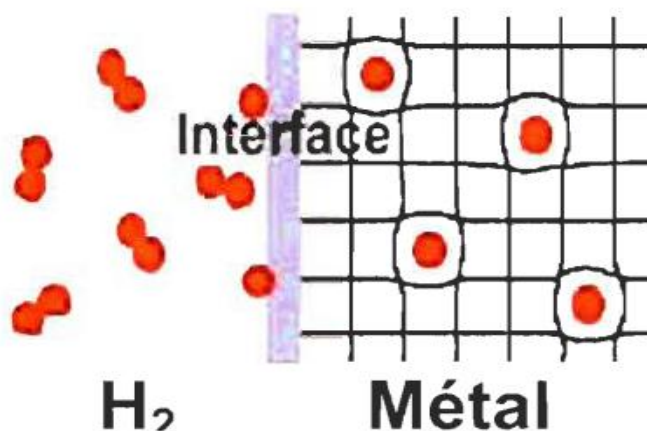
Ioniques		Métalliques								Covalents			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>H</b> 2,1													
<b>Li</b> 0,98	<b>Be</b> 1,57											<b>B</b> 2,04	<b>C</b> 2,55
LiH	(BeH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> cov <sub>7</sub>											<b>Al</b> 1,61	<b>Si</b> 1,9
<b>Na</b> 0,93	<b>Mg</b> 1,31											(AlH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	SiH <sub>4</sub>
NaH	MgH <sub>2</sub>												
<b>K</b> 0,82	<b>Ca</b> 1	<b>Sc</b> 1,36	<b>Ti</b> 1,54	<b>V</b> 1,63	<b>Cr</b> 1,66	<b>Mn</b> 1,55	<b>Fe</b> 1,83	<b>Co</b> 1,88	<b>Ni</b> 1,91	<b>Cu</b> 1,9	<b>Zn</b> 1,65	<b>Ga</b> 1,81	<b>Ge</b> 2,01
KH	CaH <sub>2</sub>	ScH <sub>2</sub>	TiH <sub>2</sub>	VH VH <sub>2</sub>	CrH CrH <sub>2</sub>	-	-	-	NiH	CuH	(ZnH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(GaH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	GeH <sub>4</sub>
<b>Rb</b> 0,82	<b>Sr</b> 0,95	<b>Y</b> 1,22	<b>Zr</b> 1,33	<b>Nb</b> 1,6	<b>Mo</b> 2,16	<b>Tc</b> 1,9	<b>Ru</b> 2,2	<b>Rh</b> 2,28	<b>Pd</b> 2,2	<b>Ag</b> 1,93	<b>Cd</b> 1,69	<b>In</b> 1,78	<b>Sn</b> 1,96
RbH	SrH <sub>2</sub>	YH <sub>2-3</sub>	ZrH <sub>2</sub>	NbH NbH <sub>2</sub>	-	-	-	-	PdH	-	(CdH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(InH) <sub>n</sub> (InH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	SnH <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
<b>Cs</b> 0,79	<b>Ba</b> 0,89	<b>La</b> 1,1	<b>Hf</b> 1,3	<b>Ta</b> 1,5	<b>W</b> 2,36	<b>Re</b> 1,9	<b>Os</b> 2,2	<b>Ir</b> 2,2	<b>Pt</b> 2,28	<b>Au</b> 2,54	<b>Hg</b> 2	<b>Tl</b> 2,04	<b>Pb</b> 2,33
CsH	BaH <sub>2</sub>	LaH <sub>2-3</sub>	HfH <sub>2</sub>	TaH	-	-	-	-	-	-	(HgH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(TlH) <sub>n</sub> (TlH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	PbH <sub>4</sub>
		<b>Ac</b> 1,1											
		AcH <sub>2</sub>											
<b>Ce</b> 1,12	<b>Pr</b> 1,13	<b>Nd</b> 1,14	<b>Pm</b> 1,13	<b>Sm</b> 1,17	<b>Eu</b> 1,2	<b>Gd</b> 1,2	<b>Tb</b> 1,1	<b>Dy</b> 1,22	<b>Ho</b> 1,23	<b>Er</b> 1,24	<b>Tm</b> 1,25	<b>Yb</b> 1,1	<b>Lu</b> 1,27
CeH <sub>2-3</sub>	PrH <sub>2-3</sub>	NdH <sub>2-3</sub>		SmH <sub>2-3</sub>	EuH <sub>2</sub>	GdH <sub>2-3</sub>	TbH <sub>2-3</sub>	DyH <sub>2-3</sub>	HoH <sub>2-3</sub>	ErH <sub>2-3</sub>	TmH <sub>2-3</sub>	YbH <sub>2-3</sub>	LuH <sub>2-3</sub>
<b>Th</b> 1,3	<b>Pa</b> 1,5	<b>U</b> 1,38	<b>Np</b> 1,36	<b>Pu</b> 1,28	<b>Am</b> 1,3								
ThH <sub>2</sub> Th <sub>4</sub> H <sub>15</sub>	PaH <sub>2</sub>	UH <sub>3</sub>	NpH <sub>2-3</sub>	PuH <sub>2-3</sub>	AmH <sub>2-3</sub>								

Le terme hydrure est utilisé car, comme le montre le tableau I.2, l'hydrogène a une électronégativité (au sens de Pauling) supérieure à celle des métaux dans lesquels il s'insère. Il a donc tendance à attirer les électrons du métal et à prendre une charge apparente négative. Selon la différence d'électronégativité, la liaison métal-hydrogène est plus ou moins forte. Libowitz et Gibb [10-11] ont classé les hydrures en trois grandes familles en fonction de la force de cette liaison :

- les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille. Ces hydrures sont fortement exothermiques et très stables, des exemples d'hydrures ioniques sont LiH et CaH<sub>2</sub>, dans ces composés les atomes du métal existent comme des cations M<sup>+</sup> et l'hydrogène comme anion H<sup>-</sup>



- les hydrures covalents pour les éléments des groupes 11 à 14 pour lesquels la différence d'électronégativité est faible. Ces hydrures sont formés par l'hydrogène et des éléments non-métaux, dans ce cas les éléments d'électronégativité similaire partagent une paire d'électrons. En général, les hydrures covalents ont un point de fusion très faible, alors la majorité est liquide ou gazeuse à la température ambiante, ceux qui sont solides sont thermiquement instables. Comme hydrures covalents, on trouve molécule de l'eau  $H_2O$ ,  $H_2S$  et  $SiH_4$ , méthane, *etc.*
- les hydrures métalliques pour les éléments des groupes 3 à 10 ainsi que pour les lanthanides et les actinides. Dans les hydrures métalliques, l'hydrogène se comporte comme un métal. En occupant les sites interstitiels disponibles dans la structure cristalline du métal, l'interaction de l'hydrogène avec les atomes qui l'entourent engendre une distorsion dans la structure de l'alliage. Une expansion du volume de la maille du cristal est estimée égale dans le plus part des hydrures à environ 10 % vol. à 20 % vol [12] (voir **Figure I.3**).



**Figure I.3** : Distorsion de la maille du métal par insertion de l'hydrogène.

### I.3.3.2. La Réaction d'un métal avec l'hydrogène :

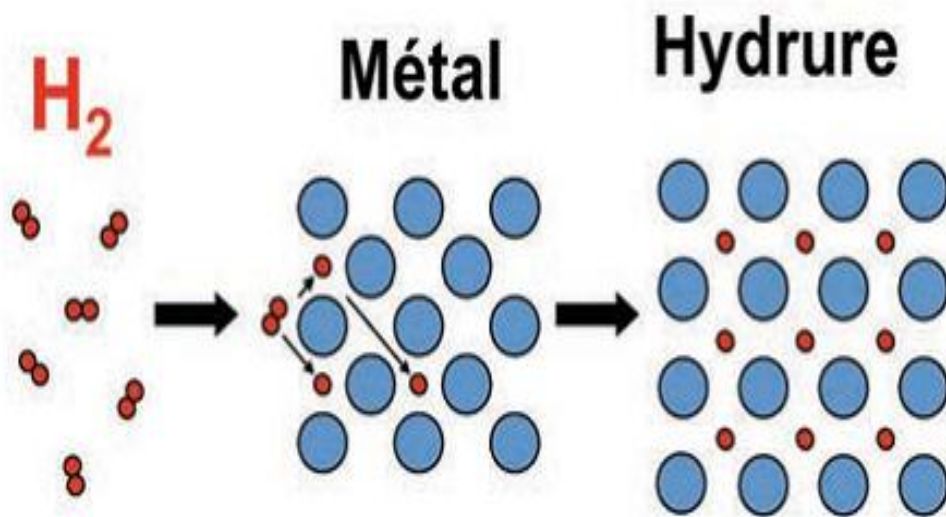
Certains métaux ou alliages ont la propriété de réagir spontanément avec l'hydrogène. Dans le cas qui nous intéresse, le type de liaisons mis en jeu avec l'hydrogène n'est ni ionique ni covalent : le métal ou l'alliage conserve son caractère métallique. La réaction est exothermique et s'écrit schématiquement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



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

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

Les hydrures métalliques sont formés par réaction solide-gaz, à partir de certains métaux ou composés intermétalliques susceptibles de former des liaisons réversibles avec l'hydrogène. La figure I.4 présente de manière schématique le processus réactionnel, qui fait intervenir une première étape de dissociation des molécules d'hydrogène en surface, puis une seconde étape de diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal. La formation d'un hydrure est une réaction fortement exothermique.



**Figure I.4 :** Dissociation de l'hydrogène en surface, diffusion dans le métal et formation de l'hydrure métallique.

### I.3.3.3. Processus de formation des hydrures métalliques :

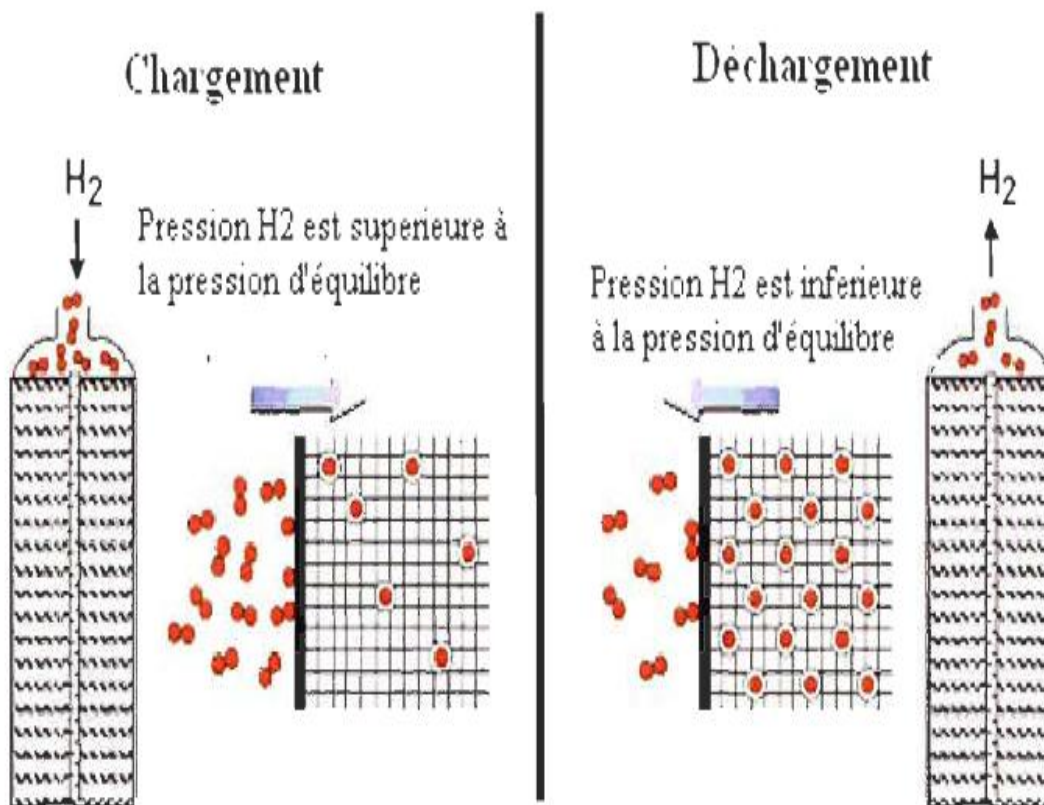
Le processus d'hydruration d'un composé intermétallique est une réaction exothermique. Il est décrit par une combinaison directe du composé intermétallique et l'hydrogène, selon les étapes suivantes :

- 1) Transport du gaz d'hydrogène entre les pores ;

- 2) Adsorption des molécules d'hydrogène sur la surface ;
- 3) Chimi-sorption et dissociation des molécules d'hydrogène en atomes ;
- 4) Diffusion des atomes d'hydrogène dans la phase solide ;
- 5) Formation de l'hydrure.

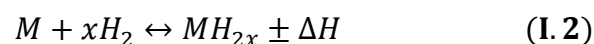
Ces différentes étapes peuvent être traitées comme successives ou simultanées. Pour ce qui est du processus de désorption, il peut être décrit simplement comme étant l'inverse du mécanisme d'absorption qui vient d'être décrit.

La **Figure I.5** représente ce processus de chargement/déchargement de l'hydrogène dans un réservoir à hydrure, le composé métallique ou alliage contenu dans le réservoir est généralement sous forme de poudre, plus ou moins compactée.



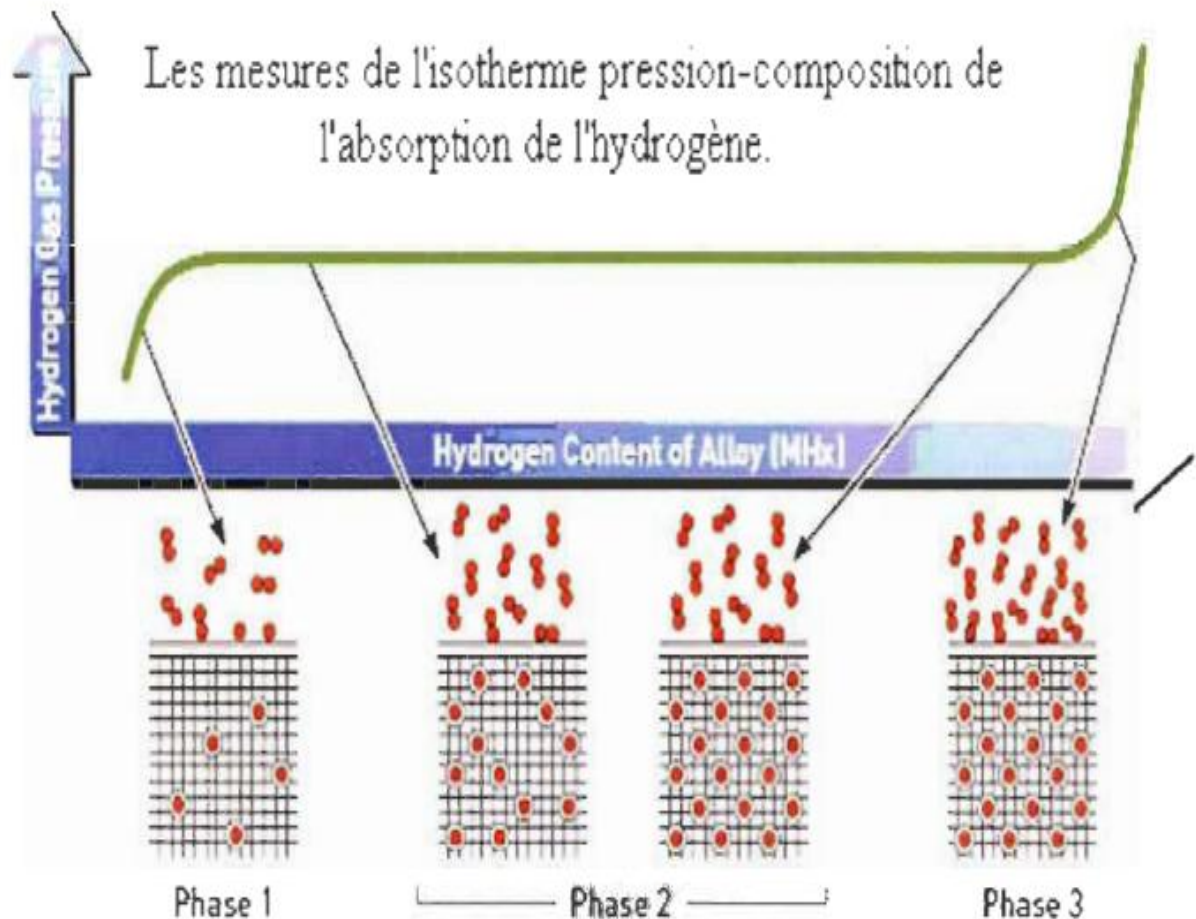
**Figure I.5** : Processus de chargement/déchargement de l'H<sub>2</sub> [13]

La réaction réversible décrivant ce processus est la suivante :



L'équation (I.2) montre que le métal ou l'intermétallique (M) peut réagir avec l'hydrogène pour former un hydrure et que l'hydrure peut se dissocier pour reformer le métal et l'hydrogène gazeux, selon les conditions de température et de pression.

Pour mieux comprendre cette réaction, on utilise souvent les diagrammes de PCT (Pression-Concentration-Température). Ce sont des outils thermodynamiques reliant la pression d'équilibre d' $H_2$ , la composition (quantité d'hydrogène absorbée) et la température. La Figure I.6 présente un exemple de courbe (PCT).

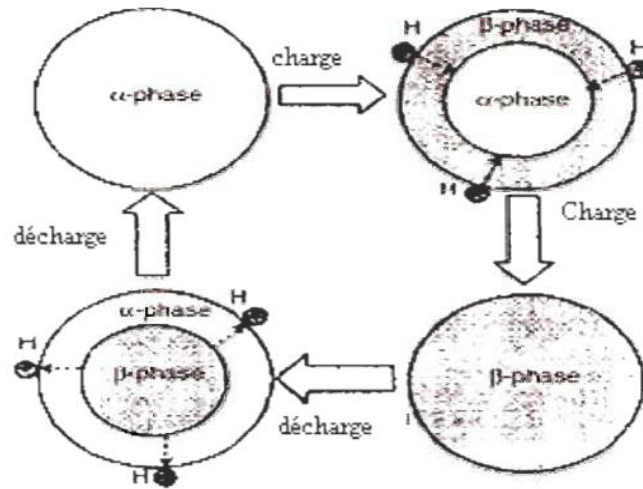


**Figure I.6 :** Isothermes de pression concentration de l'absorption d' $H_2$  dans un métal [13].

Trois phases se distinguent sur cette courbe :

- Une phase  $\alpha$  représentée par Phase 1 sur la courbe, cette phase est caractérisée par la dissolution de l'hydrogène solide dans la matrice du matériau.
- Une phase  $\beta$  représentée à droite de la courbe par Phase 3, cette phase est caractérisée par la dissolution de l'hydrogène dans l'hydrure métallique.
- La région entre les deux phases est une région de coexistence des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  ou encore domaine de non-miscibilité entre l'hydrogène et le métal. Elle est représentée sur la courbe par Phase 2. Dans cette région, la phase  $\alpha$  se transforme progressivement en

phase  $\beta$ , durant l'absorption et l'inverse se produit durant la désorption. Le schéma de la **Figure I.7** illustre cette transformation.



**Figure I.7** : Transition de phase métal –hydrure

Au cours de ce processus de transformation, entre les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , la pression de l'hydrogène appelée pression d'équilibre ( $P_{eq}$ ) reste constante alors que la concentration de l'hydrogène dans le métal varie considérablement. La capacité massique réversible de l'hydrogène dans le métal est évaluée à travers la courbe (PCT), elle correspond à la longueur de la phase de coexistence de la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ .

La variation de la pression d'équilibre  $P_{eq}$  en fonction de la température  $T$  est décrite par l'équation de Van't Hoff:

$$\ln \left[ \frac{P_{eq}}{P_{eq}^0} \right] = \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (I.3)$$

Où,  $P_{eq}^0$  étant la pression d'équilibre de l'hydrogène à température ambiante (20°C). Cette relation entre la pression d'équilibre et la température est d'une nécessité impérieuse, il nous permet d'évaluer la variation de l'enthalpie  $\Delta H$  et de l'entropie  $\Delta S$  de l'hydrure. La variation d'entropie est approximativement la même pour tous les systèmes métal - hydrogène, du fait qu'il dépend principalement du changement de phase que subissent les molécules du gaz d'hydrogène lorsqu'elles sont intercalées dans la structure du métal sous forme solide.

La variation d'enthalpie  $\Delta H$  représente la quantité de chaleur générée par le système (poudre) durant l'absorption, il caractérise le degré du lien dans la structure du matériau, plus  $\Delta H$



est grand plus l'hydrure composé est stable. La connaissance de cette variable (l'enthalpie de formation de l'hydrure) est d'une utilité majeure, il nous permet de mieux gérer l'échange de chaleur durant l'absorption et la désorption de l'hydrogène. En fait, la quantité de chaleur nécessaire pour décharger l'hydrogène d'un réservoir est la même que celle générée par le système durant le chargement.

Plusieurs modèles empiriques ont été capables d'estimer la stabilité (calculer  $\Delta H$ ) et la concentration en hydrogène dans l'hydrure intermétallique. En fait, la quantité maximale d'hydrogène dans une phase hydrure est donnée par le nombre de sites interstitiels disponibles dans un composé intermétallique. Cependant, l'interaction de l'hydrogène avec la structure électronique du métal est souvent plus complexe. La structure électronique du métal change durant la transition de phase et les calculs théoriques de la stabilité de l'hydrure deviennent plus compliqués.

#### I.4.3. Les enthalpies de formation des hydrures :

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

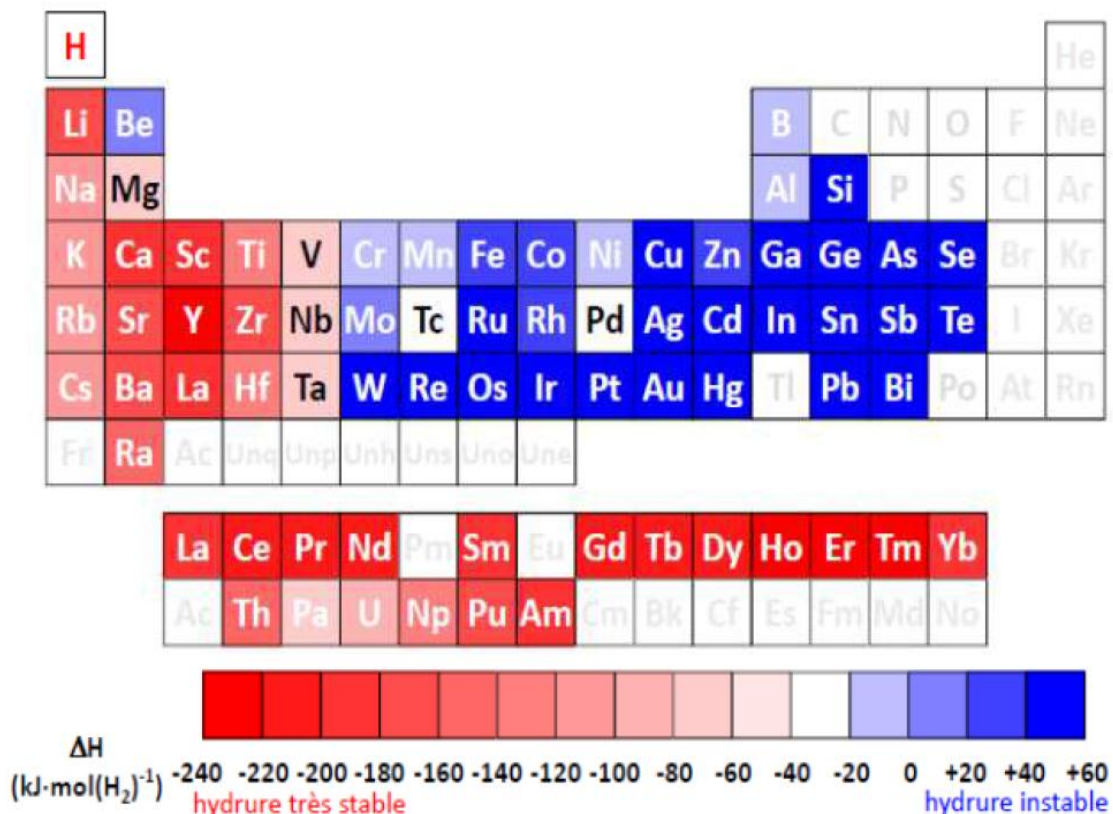


Figure I.8 : La stabilité des hydrures d'éléments purs.

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

- les éléments dits de type A, symbolisés en rouge, forment des hydrures très stables à température et pression ambiantes, et il faudrait une pression extrêmement faible et/ou une température élevée pour les désorber. Parmi les éléments de type A, on compte : les terres rares, les actinides, Sc, Y, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf et dans une moindre mesure Mg.
- Les éléments dits de type B (en bleu) n'absorbent pas l'hydrogène à température et pression ambiantes. Pour qu'ils absorbent, il faut appliquer des pressions énormes. On citera entre autres : Mn, Fe, Co, Ni, Cr
- le vanadium présente des propriétés particulières, puisqu'il absorbe à très basses pressions un atome d'hydrogène, et absorbe un deuxième à des pressions proches de la pression atmosphérique. Le palladium absorbe également l'hydrogène dans des conditions proches de l'ambiante. On observe que des composés constitués d'un mélange d'éléments de types A et B ont des propriétés intermédiaires et peuvent, s'ils sont choisis judicieusement, absorber et désorber l'hydrogène dans des conditions proches des conditions ambiantes.

### I.3.3.5 Les différents types d'hydrures métalliques :

L'hydrogène est un élément très réactif ; il réagit avec la majorité des métaux et composés métalliques ; la réaction se produit cependant, à des conditions de pression et température souvent élevées. **La Figure I.9** montre le domaine d'absorption pour une partie des éléments chimiques.

On remarque qu'il n'y a que le vanadium, qui a une pression et une température de décomposition proche de la pression ambiante, et que le reste des éléments chimiques ne remplit pas cette condition. L'utilisation de ces hydrures dans des conditions convenables pour des applications industrielles ne sera possible que dans la mesure où l'on peut adapter leurs propriétés physico-chimiques à la demande.

Généralement, on choisit des éléments qui ont une meilleure affinité à l'hydrogène (hydrures stables), on les combine avec des éléments ayant une faible affinité à l'hydrogène (hydrures instables), le composé résultant forme un hydrure intermédiaire de propriétés thermodynamiques meilleures. Plusieurs familles de composés intermétalliques sont formées de cette façon, l'exemple le mieux connu est la combinaison du lanthane avec le nickel.

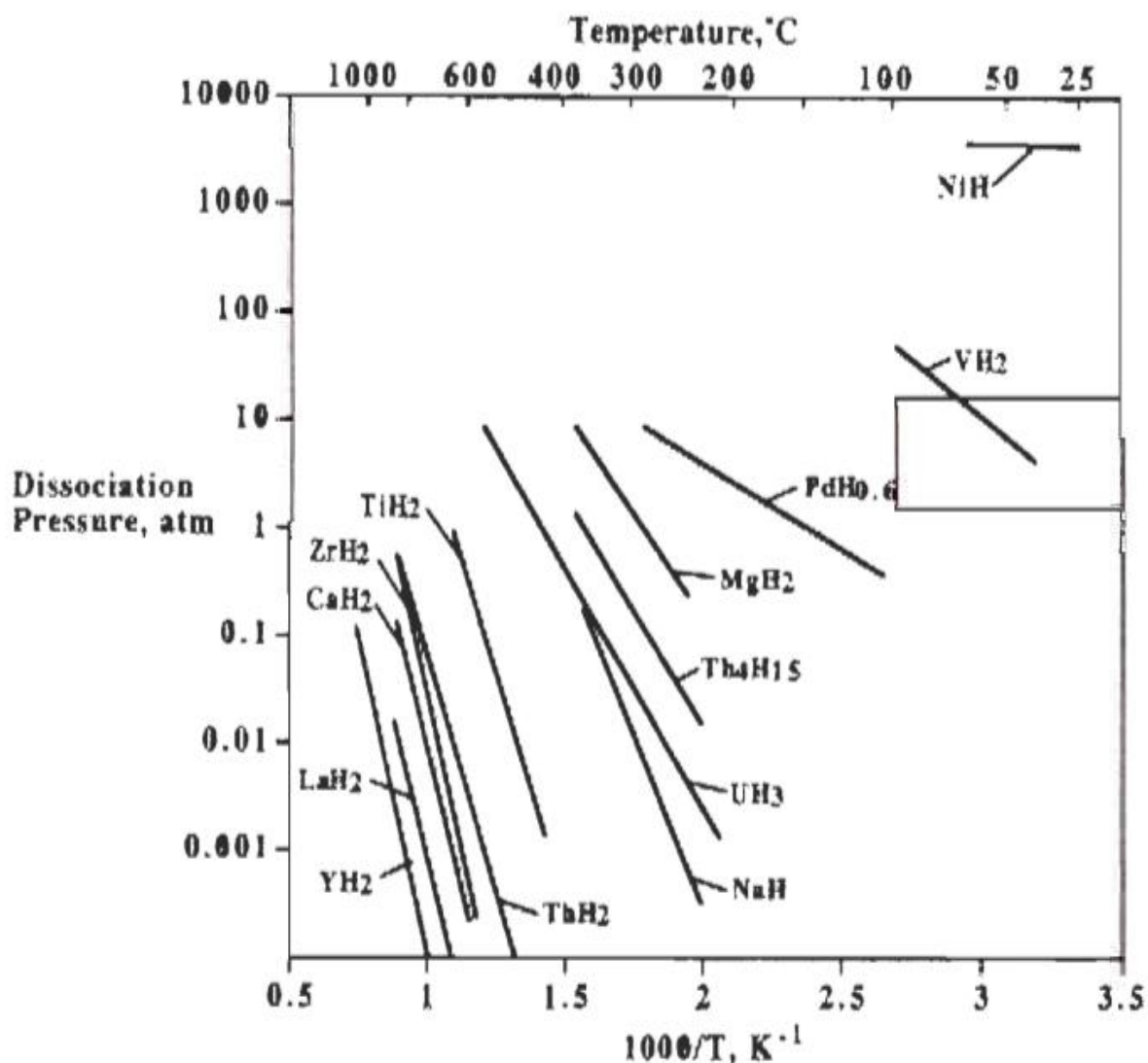


Figure I.9 : Courbe de Van't Hoff de différents hydrures [14]

L'hydrure lanthane ( $\text{LaH}_2$ ) se forme à une température de  $25^\circ\text{C}$  (à une pression calculée d'après la courbe de van't Hoff de  $P_d = 3.10^{-29}$  atm), et une enthalpie de formation  $\Delta H_f = -208$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   $\text{H}_2$  [14]. L'hydrure nickel ( $\text{NiH}$ ) se forme à une température de  $25^\circ\text{C}$  et une pression d'équilibre  $P_d = 3400$  atm et  $\Delta H_f = -8.8$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   $\text{H}_2$ . Alors que, l'hydrure lanthane nickel ( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ) se forme à la température de  $25^\circ\text{C}$  (température ambiante) et une pression d'équilibre proche de l'atmosphère  $P_d = 1.6$  atm et  $\Delta H_f = -30.9$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   $\text{H}_2$  [14]. Cette possibilité d'associer deux éléments qui s'hydrure de façons extrêmement différentes a permis de former des hydrures réversibles. Dans le Tableau I.3, on liste une partie de ces composés intermétalliques.

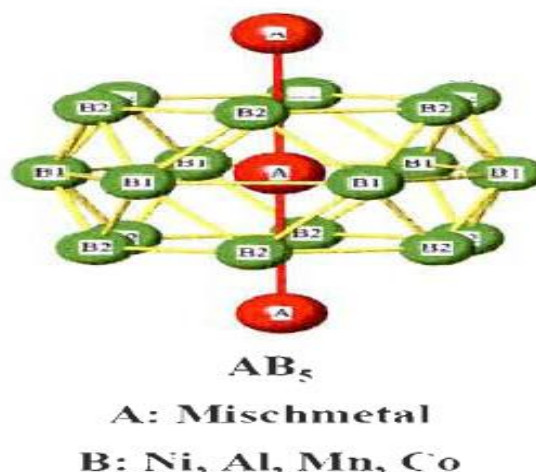


**Tableau I.3** : liste des composés métalliques intéressants pour stockage de l'H<sub>2</sub>

Composé intermétallique	Exemple	Structure
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	hexagonale
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> , ZrMn <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>	Hexagonale ou cubique
AB <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> , YFe <sub>3</sub>	Hexagonale
A <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , Th <sub>2</sub> Fe <sub>7</sub>	Hexagonale
AB	TiFe, ZrNi	Cubique, type CsCl ou CrB
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni, Ti <sub>2</sub> Ni	cubique

### I.3.3.5.1. Les composés intermétalliques de type AB<sub>5</sub> :

L'exemple le plus important de cette classe est *LaNi<sub>5</sub>*. Il peut aisément être substitué par tous les éléments de terres rares en toute portion sur le site A et le manganèse, le fer, le cuivre, l'aluminium sur le site B dans des portions assez importantes (voir Figure I.10). Ceci permet de faire varier la pression d'équilibre de formation de la phase hydrure dans les gammes allant de 10<sup>-3</sup> atm à plus de 10 atm à une température ambiante.

**Figure I.10** : Structure du composé *LaNi<sub>5</sub>*

L'élément misch métal dans la **Figure I.10**, représente un alliage composé d'éléments de terres rares avec des concentrations variées. Le principal problème qu'a posé ce type de matériau

a été sa médiocre cyclabilité (50 cycles à 80 % de capacité massique de l'H<sub>2</sub> dans le composé  $LaNi_5$ ) [15]. Cependant, plusieurs travaux ont permis de trouver des explications et des solutions à ce phénomène.

En effet, la faible cyclabilité de l'alliage  $LaNi_5$  est due principalement à l'expansion et à la contraction du matériau sous l'effet d'absorption et désorption de l'hydrogène. La substitution du lanthane par le néodyme (Nd) et du nickel par le cobalt (Co) a permis une amélioration considérable de la cyclabilité du composé métallique [15].

Cependant, ces types de composés AB<sub>5</sub> ont une capacité massique limitée (exemple ~ 1.4 % pour  $LaNi_5H_6$ ). Pour cette raison, nous devons tourner vers d'autres familles qui présentent des capacités théoriques plus importantes bien que leurs mises en œuvre, soit moins aisées.

#### **I.3.3.5.2. Les composés de type AB**

Les composés de type AB absorbant l'hydrogène sont TiFe, TiNi, ZrCo, ZrNi ... Leur capacité atomique en réaction solide gaz est comprise entre 2 et 3 atomes d'hydrogène par mole. Ce sont des composés qui cristallisent dans des structures CsCl (cubique) ou CrB (orthorhombique). Mis à part TiFe, ils sont caractérisés par une grande stabilité. Divers modèles thermodynamiques ont été envisagées pour adapter leurs propriétés par substitution, utilisant des relations pression d'équilibre - volume de maille [15].

#### **I.3.3.5.3. Les composés de type AB<sub>2</sub>**

La recherche de performances accrues en termes de capacité de stockage a naturellement conduit à l'étude des matériaux mettant en jeu des éléments plus légers que le lanthane ou les terres rares. La famille de type AB<sub>2</sub> fondée principalement sur les composés à base de zirconium ( $ZrV_2$ ,  $ZrM_2$ ,  $ZrCr_2$ ), répond à ces objectifs puisqu'ils présentent en réaction solide gaz des capacités plus élevés (25 %) que celles composées des hydrures à base du lanthane et nickel [15].

Cependant, la production des alliages AB<sub>2</sub> par fusion standard est plus difficile que les composés AB<sub>5</sub>, car les éléments principaux tels que le titane, zirconium et le chrome ont un point de fusion très élevé. La température de fusion de ces éléments est respectivement 1670 °C, 1855°C et 1863°C. Leur fabrication par évaporation nécessite des creusets coûteux en oxyde d'aluminium. [14].

### I.3.3.6. Résumé des alliages hydrures :

Le **Tableau I.4** présente un sommaire des propriétés thermodynamiques et chimiques des principaux composés intermétalliques. Ce sommaire est principalement basé sur les résultats expérimentaux. [14].

**Tableau I.4** : Principales caractéristiques des différentes familles d'hydrures

Propriété	AB <sub>5</sub>	AB <sub>2</sub>	AB
Capacité réversible	0	0/+	0/+
Impuretés	+	0	-
Synthèse	+	-	-
Activation	+	0	-/0
Cinétique	+	+	0
Coût	0	+	+

Signification des signes : - = problématique ; 0 = moyenne ; + = bonne

Les alliages AB<sub>5</sub>, AB<sub>2</sub> et AB ont les meilleures propriétés thermodynamiques à la température ambiante alors que les composés AB<sub>2</sub> et AB offrent la meilleure combinaison capacité en hydrogène et faible prix des matériaux premiers. Pour résumer cette section sur les composés intermétalliques, il paraît que les composés conventionnels sont arrivés à la limite de leur capacité en hydrogène et de leurs propriétés thermodynamiques. Il est cependant nécessaire d'explorer de nouvelles formes de matériaux, à l'instar des hydrures complexes avec le vanadium et le carbone qui sont des matériaux prometteurs offrant un bon potentiel pour le stockage solide de l'hydrogène. En fait, ces derniers représentent des systèmes légers et possèdent une grande densité massique d'hydrogène.

### I.4. Modification des propriétés physiques après insertion d'hydrogène :

Lors de l'absorption de l'hydrogène, les atomes d'hydrogène se placent dans des sites interstitiels de la maille. La capacité maximale de l'hydrure est alors liée au nombre, à la répartition et à la taille des sites interstitiels. Pour des raisons de géométrie et d'environnement électronique, ce sont généralement les sites tétraédriques qui sont occupés [4].

En outre, l'augmentation des distances interatomiques consécutive à l'augmentation du volume de maille, mais aussi du changement dans la structure électronique lors de l'insertion d'hydrogène. Par exemple, l'hydruration modifie les propriétés :

- **mécaniques** : un hydrure possède rarement les mêmes propriétés mécaniques que le métal dont il est issu. Un phénomène visible est la décrépitation de certains métaux lors de l'insertion d'hydrogène : les contraintes mécaniques engendrées par celle-ci sont telles que le bloc de métal peut être pulvérisé. De nombreuses études mécaniques sur les hydrures ont été publiées ces dernières années. Par exemple, Leisure et al. [16] ont montré que le module de cisaillement élastique de  $TaV_2H_x$  augmente avec  $x$ , tandis que Fabre et al. [17] ont montré une diminution de 10 % du module d'Young par hydruration du palladium.
- **thermiques** : la conductivité thermique  $K$  d'un intermétallique est intimement liée à la configuration du nuage électronique ( $K = \frac{1}{3} n v_f l$  où  $n$  est la concentration en électrons,  $l$  le libre parcours moyen des électrons et  $v_f$  leur vitesse au niveau de Fermi). Elle sera donc modifiée après hydruration. Par exemple, Uno et al. ont mis en évidence une légère diminution de la conductivité thermique lors de l'hydruration du zirconium [18]. La modification de cette conductivité est un paramètre important dans l'étude du dimensionnement des réservoirs à hydrogène car la formation des hydrures métalliques est exothermique et une bonne évacuation de la chaleur est donc nécessaire [19].
- **optiques** : l'insertion d'hydrogène modifie aussi l'indice de réfraction d'un métal. Cette propriété va permettre d'utiliser de nombreuses méthodes spectroscopiques pour caractériser les hydrures [20]. Remhof et al. l'ont utilisé pour déterminer les caractéristiques de la diffusion de l'hydrogène dans une couche d'yttrium car  $Y$ ,  $YH_2$  et  $YH_3$  ont des indices de réfraction différents [21].

**Références**

- [1] M. Gerloch, E. C. Constable : Métaux de transition, Transition metal chemistry. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo (2000) 211 p.
- [2] Thèse de doctorat : Anne LE NESTOUR. Corrélation structure-propriétés d'absorption UVVIS-IR associés aux états de valences du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et wurtzite (2006).
- [3] Lenntech : Purification et traitement de l'eau.
- [4] Thèse doctorat de Blaise Massicot : Etude du système Fe–Ti–V et de ses applications au stockage de l'hydrogène. Université de Paris XII-Val De Marne (2009).
- [5] Thèse de doctorat: Ponniah Vajeeston .Theoretical Modeling of Hydrides. University of Oslo Norway (2004).
- [6] A.J. Maeland. Recent Advances in Hydride Chemistry. Edited by R. Poli , North-Holland, Amsterdam (2001).
- [7] J.J. Reilly, G.D. Sandrock: Hydrogen Storage in metals Hydrides, Scientific American, 242, (1980) 5118.
- [8] T. Graham, Roy. Soc., 156 (1866) 399-499.
- [9] "Hydride Information Center", site de Sandia National Laboratories [En ligne]. <http://hydpark.ca.sandia.gov> (page consultée le 28 mai 2004).
- [10] G.G. Libowitz: "The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides", Ed. W.A. Benjamin, Inc, New York (1965).
- [11] T.R.P. Gibb Jr., "Primary Solid Hydrides, Progress in Inorg. Chem.", Ed. Interscience Publishers, Inc, New York (1965).
- [12] L. K. Heung "Using metal hydride to store hydrogen" Full Cells 2003, third annual BCC conference, March 31-April1, 2003.
- [13] Website: [www.Ovonic-hydrogen.com](http://www.Ovonic-hydrogen.com) (A solid approach to portable hydrogen storage)
- [14] G. Sandrock, journal of alloys and compounds 293(1999).
- [15] C. Janot, B. Ilschner, Traité des matériaux, 19-Matériaux émergents. Press Universitaires polytechniques Rom(2001).

- [16] R.G. Leisure, K. Foster, J.E. Hightower, D.S. Agosta, *J. Alloys Compd.*, 356-357(2003) 283-289.
- [17] A. Fabre, E. Finot, J. Demoment, S. Contreras, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003)372-376.
- [18] M. Uno, K. Yamada, T. Maruyama, H. Muta, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, 366(2004) 101-106.
- [19] F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, *Int. J. Hyd. Energy*, 29 (2004) 635.
- [20] J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, R.D. Parks, *Rep. Prog. Phys.*, 44 (1981) 1.
- [21] A. Remhof, R.J. Wijngaarden, R. Griessen, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003) 300-304.

# **Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité**

## II.1. Introduction

La mécanique quantique est apparue au début du 20e siècle, lorsque les lois de la mécanique classique créées par Isaac Newton ne décrivent plus le comportement de petites particules telles que les électrons et les noyaux [1]. Elle a permis de calculer et donc de comprendre les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires.

La théorie quantique solide vise à étudier les propriétés physiques des solides à partir de leurs composants microscopiques. Il s'agit de prédire les propriétés de ces matériaux à partir de leur composition microscopique et les interactions entre les particules élémentaires qu'ils forment.

Les techniques de caractérisation rendent le comportement des électrons et des noyaux clair par différentes expériences, il est donc possible d'étudier un atome déposé sur un substrat ou les effets quantiques du nombre limité d'électrons dominant, ainsi que les interactions entre un nombre énorme d'électrons conduisant aux propriétés des solides.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de *Schrödinger* en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés.

## II.2. Équation de Schrödinger

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux et électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de *Schrödinger*, cette équation permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Dans le cas non-relativiste, pour un système composé de  $N_e$  électrons liés, de coordonnées d'espace  $\vec{r}_i$ , et de  $N_N$  noyaux de charge  $Z_N$ , de masse  $m_N$  et de coordonnées d'espace  $\vec{R}_N$ , l'équation de *Schrödinger* s'écrit sous la forme:

$$H\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (\text{II. 1})$$

Où  $H$  est l'hamiltonien du système,  $\Psi_n$  la fonction d'onde associée au niveau d'énergie  $E_n$ , avec  $n$  un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système. Le développement de l'hamiltonien  $H$  du système s'écrit :



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

Où :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \text{ L'énergie cinétique du } i^{\text{ème}} \text{ électron}$$

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \text{ L'énergie cinétique du } N^{\text{ième}} \text{ noyau}$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Les interactions électrostatiques électrons-électrons}$$

$$V_{nn} = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N'<N} \frac{Z_N * Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} : \text{Les interactions électrostatiques noyaux-noyaux}$$

$$V_{ne} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} : \text{Les interactions électrostatiques noyaux-électrons}$$

La solution de l'équation de *Schrödinger* d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à  $(N_e + N_N)$  corps. . Cette équation est encore très complexe pour les solutions analytiques est traitée avec précision, ce qui est presque impossible. Dans ce cas, il est nécessaire d'envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

### II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation a été élaborée par Born et Oppenheimer en 1927 [2]. Elle consiste à prendre en compte l'énorme différence de masse qui existe entre le noyau et l'électron, et d'autre part la vitesse de mouvement entre les deux. En autre terme, pour une position  $(\vec{R})$  donnée des noyaux, seule la contribution électronique  $E_{e1}(\vec{R})$  à l'énergie totale  $E_n$  est nécessaire pour déterminer les propriétés du système, qui nous conduisent à étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est-à-dire, résoudre deux équations de type *Schrödinger*: l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. C'est l'approximation, dite *adiabatique*. Dans cette approximation, on recherche une solution de la fonction  $\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\})$  sous la forme :

$$\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\} \cdot \chi\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{II. 3})$$

Où :

$\chi\{\vec{R}_N\}$  est la fonction d'onde nucléaire,

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

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N * Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (\text{II.4})$$

On fait apparaître un opérateur électronique  $H_{\text{él}}$  de la forme :

$$H_{\text{él}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N * Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

On remarque cependant que le terme  $\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  est un terme biélectronique, ce qui pose une difficulté supplémentaire pour le traitement du système électronique. On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace (II.3) dans l'équation de *Schrödinger*, on obtient :

$$H_{\text{él}} \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{\text{él}} \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.6})$$

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

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi\{\vec{R}_N\} = E_{\text{nucl}} \chi\{\vec{R}_N\} \quad (\text{II.7})$$

Où  $E_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\})$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (II.6), et  $E_{\text{nucl}}$  l'énergie des noyaux. L'approximation de *Born-Oppenheimer* néglige donc les transitions électroniques du mouvement des noyaux. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien électronique  $H_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\})$ , où les  $\{\vec{R}_N\}$  sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème de  $N_e$  particules (électrons) insolubles directement par la résolution de l'équation de *Schrödinger*.

### II.2.2 Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (II.6) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de  $N_e$  corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système

électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\})$  (nous avons omis volontairement la dépendance paramétrique  $\vec{R}_N$  sur les coordonnées nucléaires) comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\phi(\{\vec{r}_i\})$

$$\phi(\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_{N_e}\}) = \phi_1(\{\vec{r}_1\})\phi_2(\{\vec{r}_2\}) \dots \phi_{N_e}(\{\vec{r}_{N_e}\}) \quad (\text{II. 8})$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux. L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de *Hartree* [3], s'écrit sous la forme :

$$h_i \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 9})$$

Où l'hamiltonien  $h$  à un électron s'écrit :

$$h_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 10})$$

$V_{ext}(\vec{r})$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et électrons noyaux dans le système, et  $V_i(\vec{r})$  est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II. 11})$$

La densité d'électrons dans l'équation (II.11) est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 12})$$

Où la somme est faite sur les  $N_e$  états mono-électroniques occupés. En substituant les équations (II.10), (II.11) et (II.12) dans (II.9), on trouve les équations de *Hartree* pour un système mono-électronique :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r})\right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 13})$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par l'équation (II.11), qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon

l'équation (II.12). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée *approximation du champ auto-cohérent*.

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

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 14})$$

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

### II.2.3 Approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [4] a montré que les solutions de l'hamiltonien (II.10) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II. 15})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ . Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « déterminant de Slater » La fonction  $\phi$  conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 16})$$

Où  $\sigma$  représente le spin. Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [5].

Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction) s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes. En principe l'AHF pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

#### II.2.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater :

Slater [6] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 17})$$

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

#### II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Une autre méthode récente permet de prendre en compte la corrélation électronique et peut être utilisée sur de gros systèmes tels que les complexes de métaux de transition. Ces méthodes sont mono-déterminantales, elles consistent à décrire le système en fonction de sa densité mono-électronique, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (méthodes DFT) [7, 8].

L'idée originale de la théorie de la densité fonctionnelle est apparue dans les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] en 1927, bien que ses estimations ne soient pas adaptées aux calculs

de la structure électronique, cette approche illustre le fonctionnement de DFT. Dans leurs premiers travaux, Thomas et Fermi ont rejeté les interactions entre les électrons, considérant ce système comme un gaz homogène et une énergie cinétique comme densité fonctionnelle (locale). Les auteurs ont ignoré les effets des interconnexions qui surviennent entre les électrons, mais ce déséquilibre a été corrigé par Dirac [11] en 1930, qui a introduit le rapprochement des échanges locaux. La théorie de la densité fonctionnelle a suscité peu de curiosité aujourd'hui, sauf dans le contexte de la théorie de **Cohen et Sham** [12], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. La grande importance de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de **Schrödinger** complexe. L'approche de Thomas- Fermi, par exemple, a été appliquée aux équations d'état des éléments. Cependant, elle manque les bases de la chimie et de la physique, ce qui le rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

### II.3.1. La densité électronique

On utilise le terme densité électronique pour désigner des sites qui sont plus riches ou pauvres en électron. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace, alors que  $\Psi$  est définie dans l'espace de configuration à  $3N$  dimensions.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II. 18})$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{II. 19})$$

### II.3.2 Les théorème de Hohenberg-Kohn

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de *Schrödinger* appliquée à des centaines voire des milliers d'atomes. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, où *Thomas et Fermi* montrèrent que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [9, 10]. L'idée de *Hohenberg et Kohn* en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [13].

**Théorème 1 :** « la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  ».

Soit un Hamiltonien  $H_1$  associé à un potentiel extérieur donné  $V_1$ , à cet Hamiltonien correspond l'état fondamental  $E_1$  du système décrit par la fonction d'onde  $\psi_1$  et la densité  $\rho$ . Soit l'état fondamental  $E_2$ , décrit par la fonction d'onde  $\psi_2$  associée à l'Hamiltonien  $H_2$ , dépendant du potentiel  $V_2$ , auquel correspond la même densité  $\rho$ .

Si  $E_1$  est l'état fondamental du système  $\psi_1$ , alors  $\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$ .

Donc :

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = E_2 + \int (V_1 - V_2) \rho(r) dr \quad (\text{II. 20})$$

On fait de même en partant de l'état fondamental  $E_2$ , on aboutit à :

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle = E_2 < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = E_1 + \int (V_2 - V_1) \rho(r) dr \quad (\text{II. 21})$$

En additionnant les deux inégalités (II. 20) et (II. 21), on obtient l'inégalité :

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (\text{II. 22})$$

Ce qui prouve par l'absurde qu'il y a bijection entre la densité et le potentiel et qu'à une densité donnée on associe un et un seul état, ainsi la densité d'un système dans son état fondamental suffit pour connaître son énergie.

**Théorème 2 :** « il existe une fonctionnelle universelle de la densité  $F[\rho]$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \left\langle \psi_0^{[\rho]} \left| T_e + V_{ee} \right| \psi_0^{[\rho]} \right\rangle = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II. 23})$$

Où  $T_e[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron et  $\psi_0^{[\rho]}$  est la fonction d'onde de l'état fondamental non dégénéré. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (\text{II. 24})$$

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la

fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle.

### II.3.3. Equations de Kohn et Sham

Kohn et sham [12] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de  $N$  électrons interagissant à un système fictif de  $N$  électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues. Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 25})$$

Où  $T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  désigne le terme de Hartree,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation, et  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de Kohn et sham de se référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes.

Les équations de Kohn et Sham sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 26})$$

Où le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 27})$$

- La seconde équation utilise le potentiel est  $V_{eff}$  imé dans les  $N$  équations de *Schrödinger* afin d'obtenir les  $\varphi_i$  :



$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 28})$$

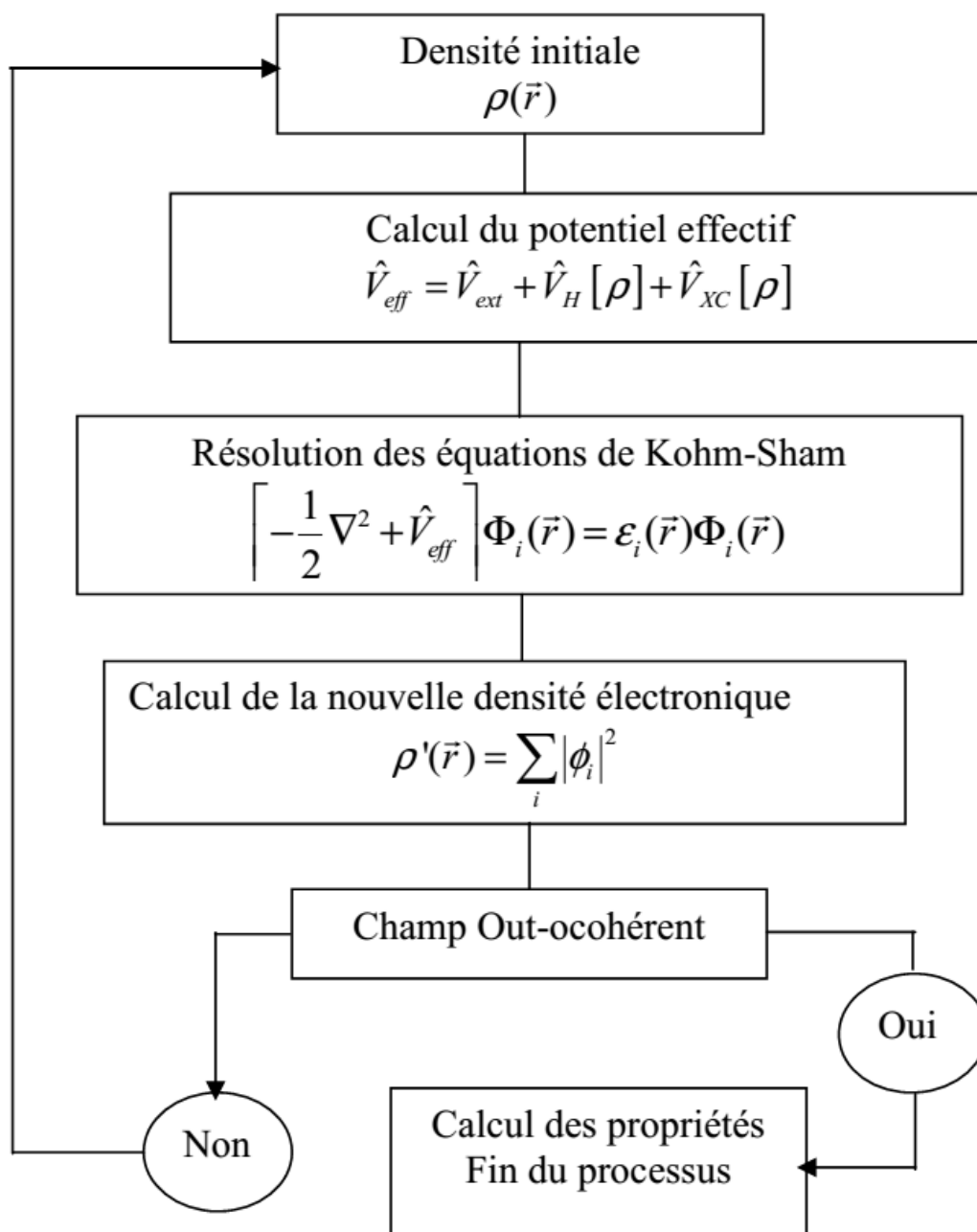
avec  $i = 1, \dots, N$

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des  $N$  fonctions d'onde  $\varphi_i$  obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 29})$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente. En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$  est obtenu pour lequel l'équation (II. 25) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

Le Schéma représenté dans **la figure (II.1)** décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham, commençant par la description de la densité initiale  $\rho(\vec{r})$  et déterminant par le calcul des propriétés désirées.



**Figure II.1** : Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn – Sham.

#### II.4. La fonction d'échange-corrélation

Le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA)

[14-15]. Cette interaction de nature électrostatique (coulombienne), traduit la répulsion entre les électrons. Donc pour résoudre ce problème, on suppose que les électrons ont des configurations spatiales distinctes, ce qui diminue leurs énergies d'interaction.

La connaissance du terme d'échange et de corrélation est nécessaire pour la résolution du système électronique. Malheureusement, n'est pas connu exactement, c'est pour cela qu'on fait appel à l'approximation de la densité locale. Kohn et Sham [16] ont démontré que le problème à plusieurs particules, ramené à un problème à un corps, peut être résolu d'une manière self-consistante (itérations successives). D'ailleurs, c'est dans ce sens que l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz électronique est calculée par le concept de la densité de charge locale (LDA) [16-17].

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme  $V_{xc}$  :

#### II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [18] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $\vec{r}$  dépendant faiblement des variations de la densité  $\rho(\vec{r})$  autour de ce point  $\vec{r}$  [19, 20]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 30})$$

où  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 31})$$

Enfin, le terme  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (II.30) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 32})$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de *Dirac* » et donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 33})$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ , quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [21], Vosko-Wilk-Nussair [22], Perdew-Zunger [23] à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monte-Carlo VQMC) effectué par Ceperley et Alder [24].

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] \quad (\text{II. 34})$$

$$\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow \quad (\text{II. 35})$$

où  $\rho_\uparrow$  et  $\rho_\downarrow$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin haut ( $\uparrow$ ) et bas ( $\downarrow$ ). La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles *LSDA* ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [25-27]. Les formes analytiques de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]$  ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

#### II.4.2. Approximation du gradient généralisé(GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la (*LDA*) reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison, le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 36})$$

Où  $\varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

En revanche, il existe plusieurs paramétrisations pour la (GGA) dont celles de Perdew et al (1991) [28] et Perdew et al (1996) [29] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [30] et Perdew [31]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Wu et Kohn (WC) d'où la construction est transparente et libre de paramètres.

#### II.4.2.1 Approximation WC-GGA

Récemment, Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [32] ont proposé une nouvelle approximation (GGA) de la fonctionnelle d'énergie-échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [29]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport (LDA) et PBE pour les paramètres de réseau et module de compressibilité de solides. L'approximation (WC) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation GGA. La (WC) est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

**Références**

- [1] L. Cambi, L. Szegö. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen. Chem. Ges. 64, 10 (1931) 2591-2598.
- [2] D. Born, R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Der. Phys. 389, 20 (1927) 457-484.
- [3] D.R. Hartree. Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. 24, 1 (1928) 89-110.
- [4] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126-148.
- [5] E.P. Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 678-685.
- [6] J.C. Slater. A Simplification of the Hartree-Fock Method. Phys. Rev. 81, 3 (1951) 385.
- [7] F. Jensen, Introduction to computational chemistry. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley and Sons, New York (2007).
- [8] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2<sup>nd</sup> ed. Wiley VCH, Weinheim, Germany, (2001).
- [9] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Camb. Phil. Roy. Soc. 23 (1927) 542-548.
- [10] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome," Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 (1927) 602-607.
- [11] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26 (1930) 376-385.
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Phys. Rev. 140, 4A (1965)1133.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. B, 136, 3B (1964) 864.
- [14] G. Ortiz. Gradient-corrected pseudopotential calculations in semiconductors. Phys. Rev. B; 45, 19 (1992) 11328 -11332.

- [15] C. Bowen, G. Supiyama, B. J. Alder, Static dielectric response of the electron gas. *Phys. Rev. B*, 50, 20 (1994).
- [16] D.J. Singh, L. Nordstrom. *Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method*; Springer US; 2<sup>nd</sup> ed (2006).
- [17] K. Schwarz, P. Blaha, Description of an LAPW DF Program (WIEN95). *Lecture notes in chemistry*, 67 (1996) 139-153.
- [18] R. M. Dreizler, J. da Provincia, *Density Functional Methods In Physics*, Plenum, New York (1985).
- [19] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*. 38, 6 (1988) 3098-3101.
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh, C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46, 11 (1992) 6671-6688.
- [21] E. P. Wigner. On the Interaction of Electrons in Metals. *Phy. Rev*, 46, 11 (1934) 1002-1011.
- [22] S. H. Vosko, L. Wilk , M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* 58, 8 (1980), 1200-1211.
- [23] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 23, 10 (1981) 5048-5080.
- [24] D. M. Ceperly, B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45, 7 (1980) 566-569.
- [25] U. V. Barth, L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case *J. Phys. C*. 5, 13 (1972) 1629-1642.
- [26] O. Gunnarson, B.I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B* 13, 10 (1976) 4274 - 4298.
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45, 23 (1993)13244-13249.

[28] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, (1992) 6671-6687.

[29] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 18 (1996) 3865.

[30] J. P. Perdew, Y. Wang. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* 33, 12 (1986) 8800.

[31] J. P. Perdew, Y. Wang. *Electronic Structure of Solids' 91*, edited by P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin (1991) p.11.

[32] Z. Wu, R. E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B*, 73, 23 (2006) 235116.



# **Chapitre III :**

# **La méthode des**

# **ondes planes**

# **augmentées**

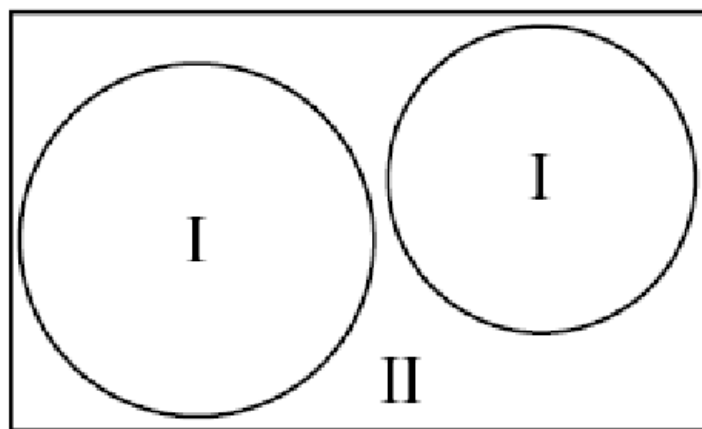
# **linéarisées**

### III.1. Introduction :

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP – LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

### III.2. La méthode APW :

Slater [2] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions : des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$  et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (**Figure III. 1**). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.



**Figure III.1 :** Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r \in II \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in I \end{cases} \quad (\text{III. 1})$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère  $MT$ ,  $\Omega$  le volume de la maille,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmonique sphérique  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III. 2})$$

$V(r)$  représente le potentiel *Muffin-Tin* et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [3] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III. 3})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III. 3) et en l'intégrant par partie. Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III. 4})$$

$R$  est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère. Donc les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont

représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R)$  au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_l(R)$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote. Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [4] et Andersen [2].

La figure (III.2) présente la procédure pour visualiser les racines de l'équation caractéristique et pour toute la méthode APW [5].

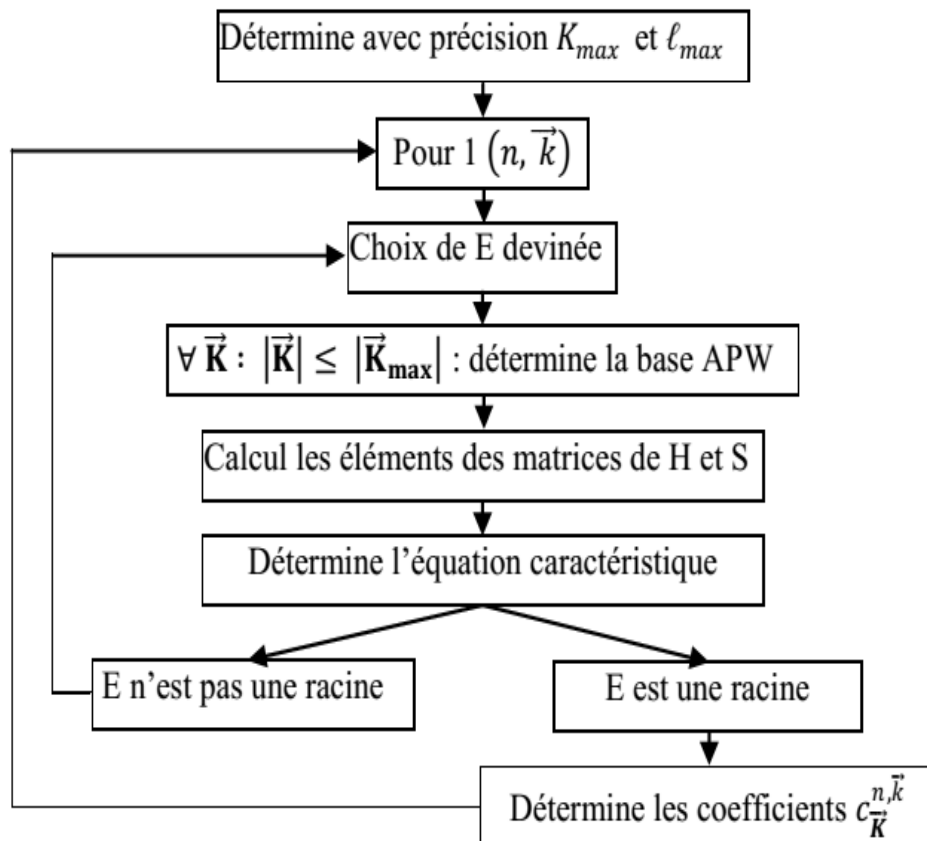


Figure III.2 : Procédure de la méthode APW [5].

### III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

#### III.3.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2,6]. Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie  $E_l$  est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{III. 5})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{III. 6})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III. 7})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , ils sont de la même nature que  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U(r) = U_l(\varepsilon, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{III. 8})$$

Où :  $O((\varepsilon - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre  $(\varepsilon - E_l)^2$ ,  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

### III.3.2. Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement.

On constate rapidement que si le paramètre  $E_l$  est égal à la valeur  $\varepsilon$  nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW). Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$ , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre  $E_l$ , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $[U_l(r)Y_{lm}(r)]$  et  $[\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)]$  aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire  $l$ , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de  $E_l$ .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

### III.3.3. Détermination des fonctions de base :

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie  $E_l$  et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

- 1) La détermination des fonctions radiales  $U_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_{lm}(r)$ .
- 2) La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

### III.3.3.1 Les fonctions radiales non relativistes :

Les fonctions radiales non relativistes sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire  $E_l$ . On a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III. 9})$$

où  $V(r)$  est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour  $l = 0$ . En appliquant la condition aux limites  $rU_l(0) = 0$ , la dérivée de l'équation (II-9) par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III. 10})$$

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III. 11})$$

$U_l$  est une solution de l'équation inhomogène (II-10) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{III. 12})$$

L'orthogonalisation de  $U_l(r)$  et de  $\dot{U}_l(r)$  nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{III. 13})$$

La fonction  $\dot{U}_l(r)$  est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III. 14})$$

Cette condition de normalisation peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III. 15})$$

Avec  $U'_l(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$  et  $\dot{U}_l(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$

Cette équation sert à déterminer les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  numériquement et la fonction  $U_l$  peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{III. 16})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l$  qui est  $\|\dot{U}_l\|$ , permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation. Les erreurs de linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition  $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$  est vérifiée, où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $\varepsilon$  l'énergie des bandes.

Dans le cas contraire, on adopte d'autres options à savoir :

- a) Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres, et on les traite séparément.
- b) Utiliser un développement des orbitales locales (la méthode quadratique).
- c) Réduire la taille de la sphère, c'est à dire, réduire la norme  $\dot{U}_l(r)$ .

### III.3.3.2. Les fonctions radiales relativistes :

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [7], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace  $k$ . Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (III.10) et (III.11) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Koelling et Harmon [8], Rosicky et al [9], Wood et Boring [10], Takeda [11] et Macdonald et al [12] ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit :

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} \mathcal{G}_k \chi_{k\mu} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{III. 17})$$



où  $k$  est le nombre quantique relativiste,  $\chi_{k\mu}$  représente les deux composantes spin-orbite.

Les fonctions  $g_k$  et  $f_k$  doivent satisfaire les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} = f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (\text{III. 18})$$

$$\frac{dg_k}{dr} = g'_k = -\frac{(k+1)}{r}g_k + 2Mc f_k \quad (\text{III. 19})$$

Où  $c$ 'est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{III. 20})$$

Koelling et Harmon [8] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{III. 21})$$

A l'énergie  $E$ , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels  $l$  et  $m$  comme :

$$\Phi_{lms} = \left[ \frac{g_l Y_{lm} \chi_s}{\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma L \right) Y_{lm} \chi_s} \right] \quad (\text{III. 22})$$

où  $\chi_s$  est la composante spin-orbite non relativiste. En posant  $P_l = r g_l$  et  $Q_l = r c \Phi_l$ , les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III. 23})$$

et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{III. 24})$$

Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III. 25})$$

Le terme de l'interaction spin-orbite  $-\left(\frac{V'}{4M^2c^2}\right)(k+1)P$  doit être ajouté à l'équation (III.24).

La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$P'_l = 2(MQ_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}P'_l \quad (\text{III. 26})$$

$$Q'_l = \frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l)\right]\dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2Mr^2} + 1\right]P_l \quad (\text{III. 27})$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\dot{Q}_l$ . Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace  $U^2$  dans l'équation (III. 27) est  $g^2 + f^2$ .

#### III.4. Résolution de l'équation de Poisson :

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme de Hartree et le potentiel nucléaire). A l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien. On a :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{III. 28})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque, pour faire cela Hamann [14] et Weinert [15] ont proposé une méthode de résolution dite « pseudo-charge », elle est essentiellement basé sur les deux observations suivantes :

1. La densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur.
2. Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi des charges dans la région de cœur. La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G})e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{III. 29})$$

Le développement de la fonction de Bessel  $J_e$  permet de calculer les ondes planes  $e^{i\vec{G}\vec{r}}$ .

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{j_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III. 30})$$

Alors :

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{III. 31})$$

Où  $r$  est la coordonnée radiale.  $r_\alpha$  est la position de la sphère.

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{III. 32})$$

En intégrant l'équation (III. 32), on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PM}(r) K_v(r) \quad (\text{III. 33})$$

Où  $V_{PW}$  : le potentiel interstitiel.

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III. 34})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_0^{R_x} dr' r'^{l-1} \rho_v(r') + \frac{r'}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{III. 35})$$

Où  $\rho_v(r)$  : sont les parties radiales de la densité de charge.

### III. 5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

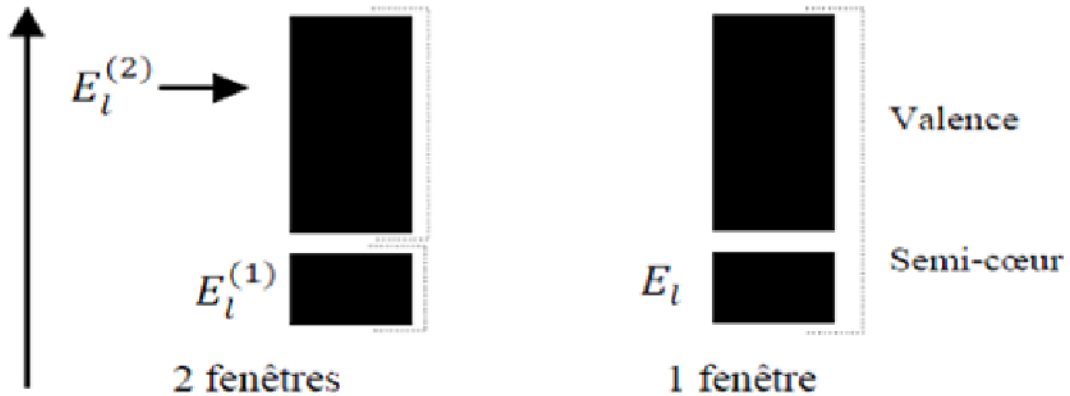
L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

#### III.5.1. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$

[15-19]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure III. 3** : Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtres pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FPLAPW indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l(\vec{r})$  et  $\dot{U}_l(\vec{r})$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



**Figure III.3** : Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur

### III.5.2. Développement en orbital local :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [20], Smrcka [21], Petru [22] Shaughnessy [23] et Singh [24] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{2,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{1,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{III. 35})$$

Où  $C_{lm}$  : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

### III.6. Code de calculs Wien2k :

Une implémentation réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, un code développé par Blaha, Schwartz et Luiz [25]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [26,27], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [28], les oxydes non ferromagnétiques [29] et même les molécules [30]. Le code Wien2k est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III.4).

**NN** : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de *Brouillin*.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Générer le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calculer les valeurs et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calculer les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calculer les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélanger les densités d'entrée et de sortie.

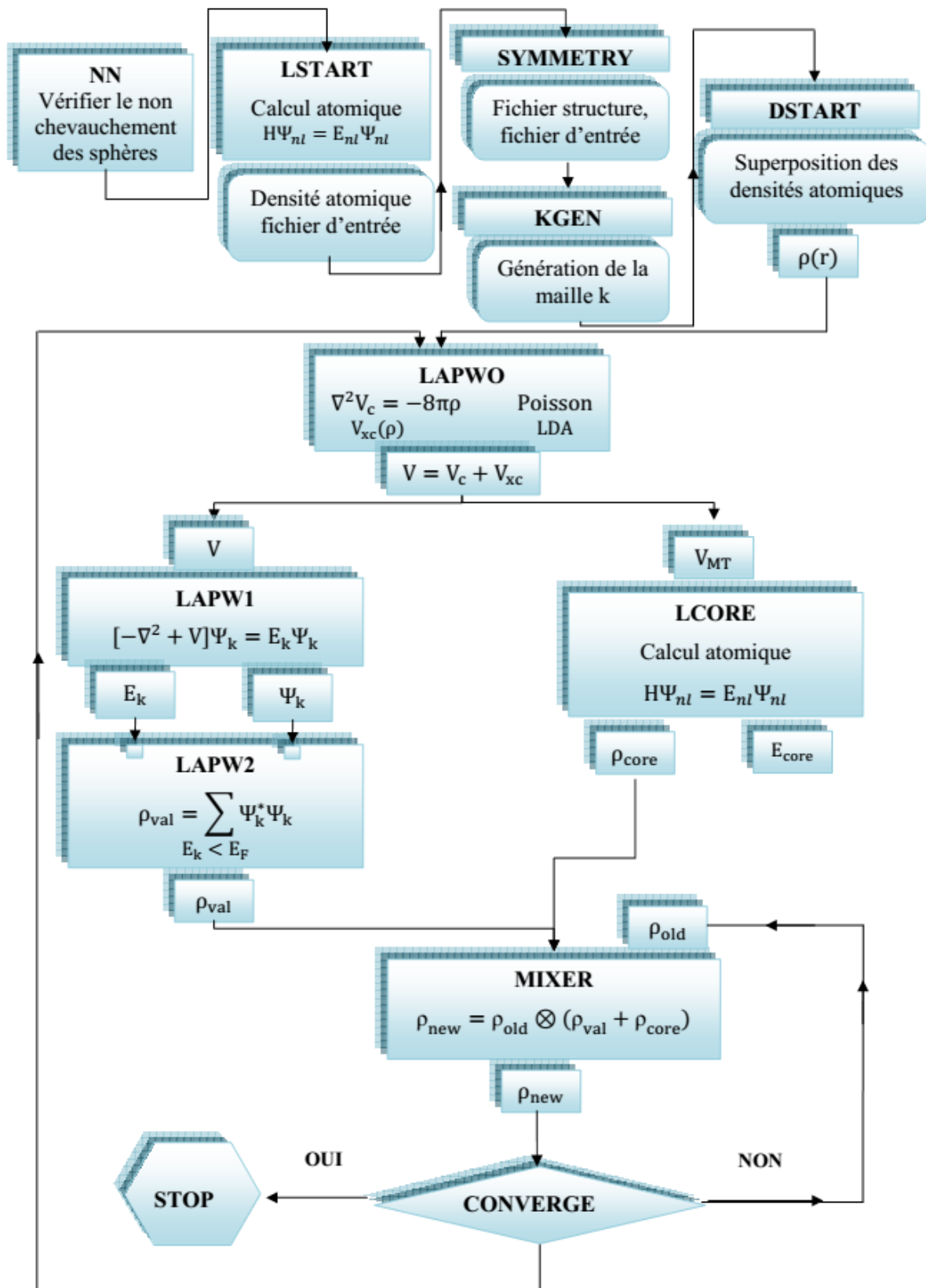


Figure III.4 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

**Références :**

- [1] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, Phys. Rev. B. 12, 8(1975) 3060.
- [2] J.C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Phys. Rev. 51, 10(1937) 846.
- [3] O.K. Andersen, O. Jepsen, Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory. Phys. Rev. Lett. 53, 27 (1984) 2571-2574.
- [4] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, J. Phys. F. 5, 11 (1975) 2041.
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-Methods: A Step-by-Step Introduction. (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2004, ISBN 90- 807215-1-4 (to be found at <http://www.wien2k.at/reg user/textbooks>).
- [6] J.C. Slater, Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method. Advances in Quantum Chemistry. 1 (1964) 35-58.
- [7] P. Novak, Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [8] D.D. Koelling, B.N. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, J. Phys. C, 10, 16 (1977) 3107.
- [9] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B, 9, 2971 (1976).
- [10] J.H. Wood, A.M. Boring, Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems, Phys. Rev. B. 18, 6 (1978) 2701.
- [11] T. Takeda, J. Phys. F. 9, (1979) 815.
- [12] A.H. Macdonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling, A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions, J. Phys. C. 13, 14(1980) 2675.
- [13] D. R. Hamann, Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials. Phys. Rev. Lett. 42, 10 (1979) 662.
- [14] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, J. Math. Phys. 22 (1981) 2433.
- [15] L. F. Mattheiss, D. R. Hamann, Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W. Phys. Rev. B 33(1986)823.

- [16] E. Wigner, On the Interaction of Electrons in Metals, *Phys. Rev.* 46, 11 (1934)1002.
- [17] W. Kohn, Variational Methods in Nuclear Collision Problems *Phys. Rev.* 74, 12 (1948)1763.
- [18] D. J. Singh, Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd, *Phys. Rev. B* 44, 14 (1991)7451.
- [19] S. Goedecker, K. Maschke, Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 42, 14 (1990) 8858.
- [20] T. Takeda, J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. *J. Phys. F.* 9, 4 (1979) 661.
- [21] L. Smrcka, Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions. *Czech. J. Phys. B* 34, (1984) 694-704.
- [22] J. Petru, L. Smrcka, Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations. *Czech. J. Phys. B.* 35(1985) 62-71.
- [23] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* 14, (1987)1671.
- [24] D. J. Singh, (Planewaves pseudopotentials and the LAPW method) Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [27] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of  $^{57}\text{Fe}$ . *Phys. Rev. Lett.* 75, 9 (1995) 3545-3548.
- [28] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Charge Distribution and Electric-Field Gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 2051-2062.
- [29] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz. Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. *Am. Mineralogist*, 81,5-6 (1996) 545-549.
- [30] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Frustrated H-Induced Instability of Mo (110). *Phys. Rev. Lett.* 74, 8 (1995)1387-1390.



# Chapitre IV :

# Résultats et

# Discussions

## IV. A .Propriétés Structurales, Electroniques et Magnétiques du Cobalt et ses sous hydrures

### IV.A. 1. Introduction

La présente étude a pour objectif la détermination et la critique des propriétés structurales, électroniques, chimiques et magnétiques de cobalt  $Co$ , son hydrure  $CoH$  et ses sous hydrures ( $Co_2H, Co_3H$ ). Les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et le code WIEN2k.

Nous avons commencé par déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la matrice du Cobalt, ensuite nous avons centré notre étude sur l'effet de l'insertion de l'hydrogène pour différentes concentrations dans la matrice du Cobalt. Cette insertion donne l'hydrure de Cobalt ( $CoH$ ) et les sous hydrures de Cobalt ( $Co_2H, Co_3H$ ).

### IV.A.2. Détail de calcul

Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs non- relativistes avec la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité [1], implémentée dans le code de WIEN2K [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans l'approximation du gradient généralisée de Perdew Burke Ernzerhof (GGA-PBE) [3] et l'approximation de densité locale de la densité spin du Perdew et du Wang (LSDA) [4]. Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (Sphères de muffin-tin) et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Dans la région de muffin tin, le développement radial en  $l$  du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu' à la valeur  $l_{\max} = 10$ . Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure a  $K_{\max} \cdot R_{mt} = 7$  (où  $R_{mt}$  est le rayon moyen des Sphères de muffin tin). Dans ces calculs, nous avons traité les états  $Co(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2)$ ,  $H(1s^1)$  comme des états de cœurs et le reste, c'est à dire  $Co(3p^6 3d^7 4s^2)$  comme étant des états de valence. Les états  $3d-Co$  ont été traités comme étant des états de valence à cause de leur importance et de leur influence sur l'énergie.

Pour les différentes structures du Cobalt Co et ses sous hydrures  $Co_2H$  et  $Co_3H$ , nous avons utilisé des rayons de muffin – tin  $R_{mt}$ , de 1.75 et 1.1 Bohr, respectivement pour le Cobalt (Co) et l'hydrogène (H).

Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental, donc le procédé d'itération est répété jusqu'à ce que le calcul d'énergie totale du cristal converge à moins de 1mRyd, en moyenne, 7 itération sont suffisantes pour atteindre la convergence. Les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation de Murnaghan [5].

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

La constante du paramètre de maille à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a)$ , le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IVA. 2})$$

#### IV.A.3. Stabilité structurale du Cobalt et ses sous hydrures

Les métaux de transition tels que le fer, le cobalt et le nickel ont la propriété de réagir spontanément avec l'hydrogène, où le type de liaison impliquée avec l'hydrogène n'est ni ionique ni covalent : le métal conserve son caractère métallique. La réaction est exothermique et s'écrit schématiquement :



Dans notre cas, nous nous intéresserons au cobalt et à ses sous-hydrures afin d'étudier l'effet de l'insertion de l'hydrogène sur les propriétés physique de la matrice du Cobalt.

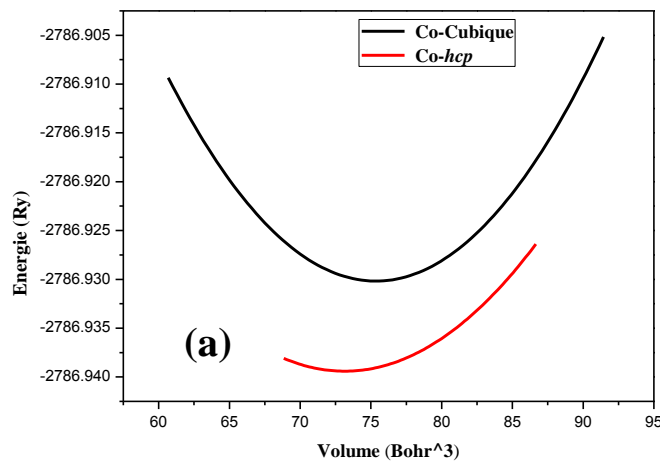
Nous avons commencé par détermination de la stabilité structurale du Cobalt Co et ses sous hydrures  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$ , en calculant leurs énergies de l'état fondamental  $E_0$ .

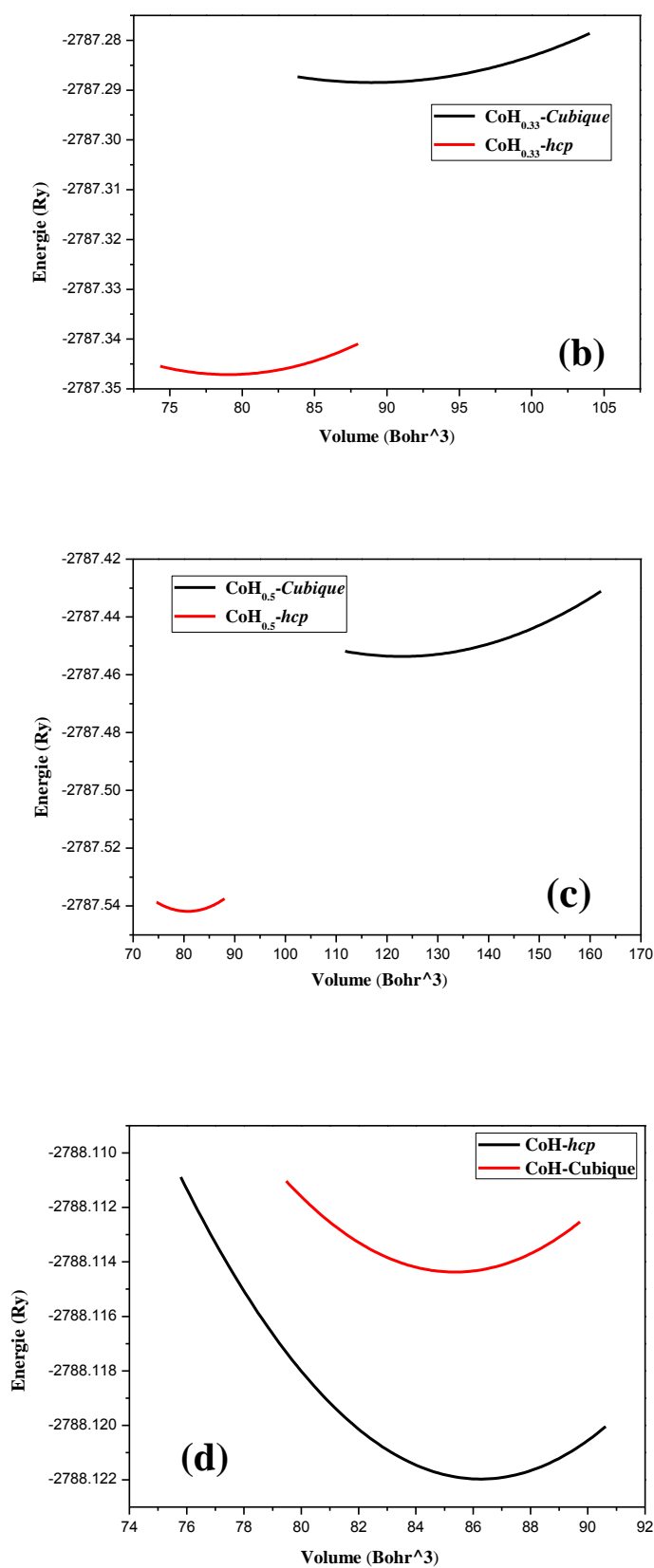
Le calcul de cet état fondamental, se fait par l'optimisation du volume des deux phases possibles dans lesquelles se cristallisent ses systèmes à savoir cubique et hexagonale compact.

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par les approximations la densité de spin locale (LSDA) et de gradient généralisé (GGA). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau. **IV.A.1**

**Tableau. IV.A.1** : L'énergie minimale  $E_0$  de  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  en comparant avec les résultats théoriques disponibles.

		Cubique			Hexagonale ( <i>hcp</i> )		
		Group d'espace	$E_0$ (Ry)		Group d'espace	$E_0$ (Ry)	
			Notre travail	autre travail		Notre travail	autre travail
<b>Co</b>	<b>GGA</b>	<i>fm</i> – 3 <i>m</i> (225)	-2786.93	-2786.95[7]	<i>P63/mmc</i> (194)	-2786.94	-2786.736[8]
	<b>LSDA</b>		-2782.25	-		-2782.29	-2782.108 [8]
<b>Co<sub>3</sub>H</b>	<b>GGA</b>	<i>Pm</i> – 3 <i>m</i> (221)	-2787.29	-	<i>P63mc</i> (186)	-2787.35	-
	<b>LSDA</b>		-2782.63	-		-2782.67	-
<b>Co<sub>2</sub>H</b>	<b>GGA</b>	<i>P4</i> – <i>mmm</i> (123)	-2787.45	-	<i>P</i> – 3 <i>m</i> 1 (164)	-2787.54	-
	<b>LSDA</b>		-2782.77	-		-2782.89	-
<b>CoH</b>	<b>GGA</b>	<i>fm</i> – 3 <i>m</i> (225)	-2788.11	-2788.12[7]	<i>P63/mmc</i> (194)	-2788.12	-
	<b>LSDA</b>		-2783.47	-		-2783.47	-





**Figure IV.A.1.** L'énergie en fonction du volume de la cellule unitaire pour  $Co(a)$ ,  $CoH_{0.33}(b)$ ,  $CoH_{0.5}(c)$  et  $CoH(d)$  calculée avec l'approximation GGA.

D'après les résultats obtenus dans le tableau **IV.A.1**, nous pouvons conclure que les systèmes étudiés se cristallisent dans la structure hexagonal compact *hcp* dont l'énergie de l'état fondamental est plus faible que celle de la structure cristalline cubique.

Pour plus d'illustrations, nous avons représentés l'énergie en fonction du volume de la cellule unitaire avec les deux approximations utilisées, pour les quatre configurations en deux phases (*Cubique* et *hcp*) dans la figure **IV.A.1**. Cette représentation donne la position minimale de l'équation d'état (EOS) [9]. Nos résultats sont bons accord avec d'autres travaux théoriques [7-8].

Dans cette étude, on constate que l'énergie minimale augmente avec l'augmentation de la concentration en hydrogène dans la cellule unitaire du système  $CoH_x$ . Cette conclusion est remarquable pour les deux approximations utilisées.

Ces résultats ont constitué le point de départ de notre recherche pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, chimiques et magnétiques de ces matériaux.

#### IV.A.4. Energie de formation des systèmes

L'énergie de formations du système  $CoH_x$  ( $x = 0.33, 0.5, 1$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta E(CoH_x) = E_{TOT}(CoH_x) - \left[ E_{TOT}(Co) + \frac{x}{2} E_{TOT}(H_2) \right] \quad (\text{IV. A. 4})$$

Nous classons dans le tableau **IV.A.2** les valeurs d'énergie de formation de  $CoH_{0.33}$ ,  $CoH_{0.5}$  et  $CoH$  dans les deux phases Hexagonal et Cubique, calculées par les deux approximations GGA et LSDA.

**Tableau IV. A. 2 :** Energie de formation des systèmes  $CoH_{x(x=0.33,0.5,1)}$

$x$	$CoH_x$	L'énergie $\Delta E$ (eV/atom)			
		Phase <i>hcp</i>		Phase <i>cubique</i>	
		GGA	LSDA	GGA	LSDA
0.33	$CoH_{0.33}$	-0.093	-0.063	-0.04	-0.07
0.5	$CoH_{0.5}$	-0.12	-0.12	-0.04	-0.05
1	$CoH$	-0.22	-0.22	-0.22	-0.28

Nous constatons que pour tous les systèmes  $CoH_x$  étudiés dans ce travail, l'énergie de formation  $\Delta H$  est négative pour les deux phases *cubique* et *hcp*, ce qui signifie que les systèmes  $CoH_{0,33}$ ,  $CoH_{0,5}$  et  $CoH$  se forment dans les conditions normales de pression et température.

Comme on a vu dans les paragraphes précédents (IV.A.3 et IV.A.4), les systèmes  $Co$ ,  $CoH_{0,33}$ ,  $CoH_{0,5}$  et  $CoH$  sont cristallisés successivement dans les groupes d'espace  $P63/mmc$  (194),  $P63mc$  (186),  $P_3m1$  (164) et  $P63/mmc$  (194). Où les positions de Wyckoff sont classées dans le **Tableau IV.A.3**

Afin d'optimiser le volume  $V$  et le rapport  $\frac{c}{a}$  on a, premièrement, fait un test de convergences du paramètre de coupure  $R_{mt} \times K_{max}$  et du nombre de points  $k$ , les résultats nous conduit à choisir  $R_{mt} \times K_{max} = 7$ , et le nombre de point  $k = 500$ , dans le but d'augmenter la précision des résultats pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre.

**Tableau IV.A.3** : les groupes d'espace et les positions de Wyckoff pour les systèmes  $CoH_x(x=0,0,33,0,5,1)$

	<i>hcp</i> – $Co$	<i>hcp</i> – $CoH_{0,33}$	<i>hcp</i> – $CoH_{0,5}$	<i>hcp</i> – $CoH$
<b>Groupe d'espace</b>	$P63/mmc$ (194)	$P63mc$ (186)	$P_3m1$ (164)	$P63/mmc$ (194)
<b>Nombre d'atomes/ cellule unitaire</b>	<b>2 Co</b>	<b>8 (6Co,2H)</b>	<b>3 (2Co, 1H)</b>	<b>4 (2Co,2H)</b>
<b>Les positions atomiques</b>	$Co \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4} \right)$ $Co \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} \right)$	$Co \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,083 \right)$ $Co \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0,583 \right)$ $Co \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0,245 \right)$ $Co \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,083 \right)$ $Co \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,421 \right)$ $Co \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0,921 \right)$ $H(0,0,0)$ $H(0,0,\frac{1}{2})$	$Co \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} \right)$ $Co \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4} \right)$ $H(0,0,0)$	$Co \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4} \right)$ $Co \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} \right)$ $H(0,0,0)$ $H(0,0,\frac{1}{2})$

Il y a aussi deux paramètres importants dans les calculs, à savoir, le  $G_{max}$  et  $l_{max}$ .  $G_{max}$  est le cutoff dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle, et  $l_{max}$  est la limite de nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de

charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin. Les valeurs utilisées pour ces paramètres  $G_{max}$  et  $l_{max}$  sont 8 et 12, respectivement.

#### IV.A.5. propriétés structurales

##### IV.A.5.1 Calculs de l'énergie totale et la stabilité de phase

###### IV.A.5.1.a Optimisation de volume

Afin d'étudier l'effet de l'introduction de l'hydrogène à faible concentration dans la matrice de cobalt, nous avons effectués des calculs auto-cohérents sur plusieurs volumes dans le but de fixer le volume d'équilibre correspondant à l'état fondamental.

La variation de l'énergie totale des systèmes étudiés en fonction du volume calculée par les deux approximations GGA et LSDA est représentée sur les figures **IV.2** et **IV.3**

Les structuraux du Cobalt Co et ses sous hydrures de  $CoH_{0.33}$ ,  $CoH_{0.5}$  et  $CoH$  sont obtenus en ajustant nos résultats à l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV. A. 5})$$

$E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume d'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité  $B$  est évalué au minimum de la courbe  $E - V$  par la relation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV. A. 6})$$

Le  $B'$  est calculé par la relation suivante :

$$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right) \quad (\text{IV. A. 7})$$

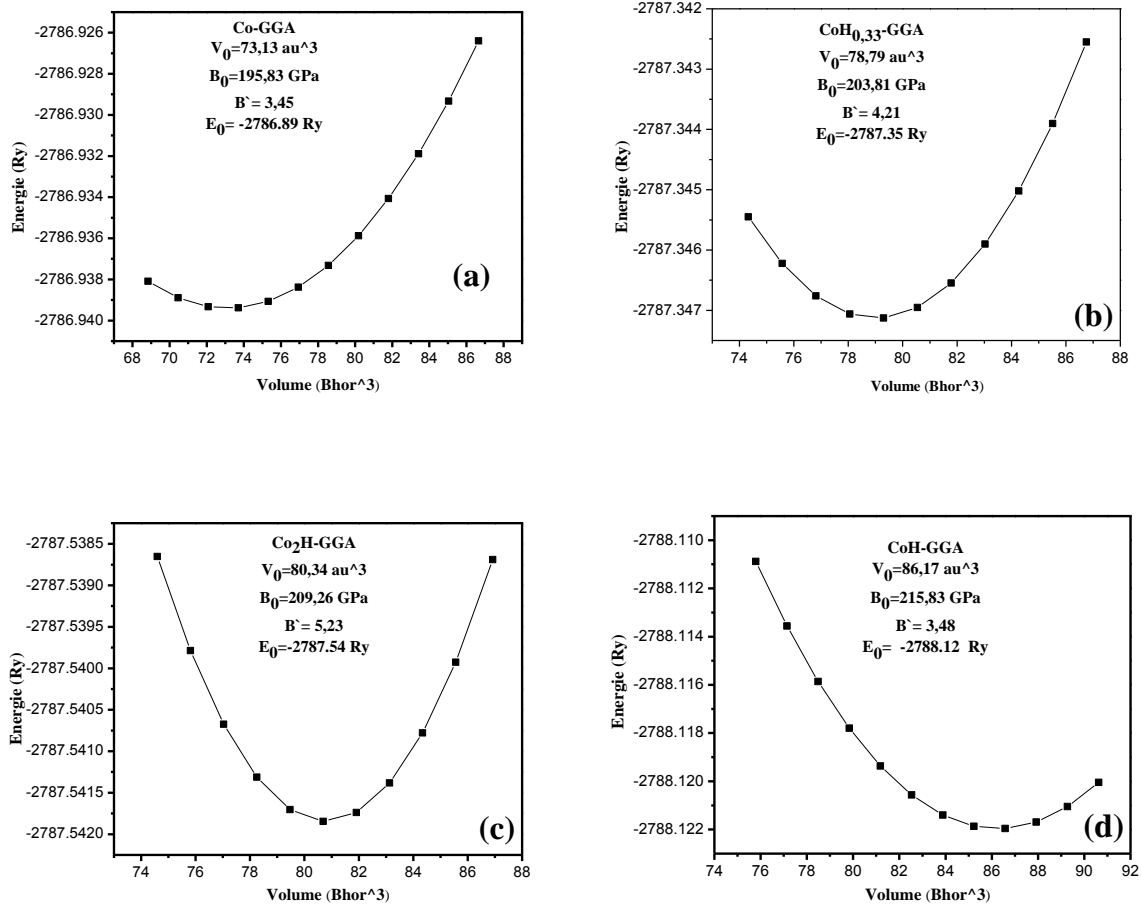
Le paramètre de maille à l'équilibre  $a_0$  est calculé par la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume, on a également déterminé le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ . Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau IV.A.4**.



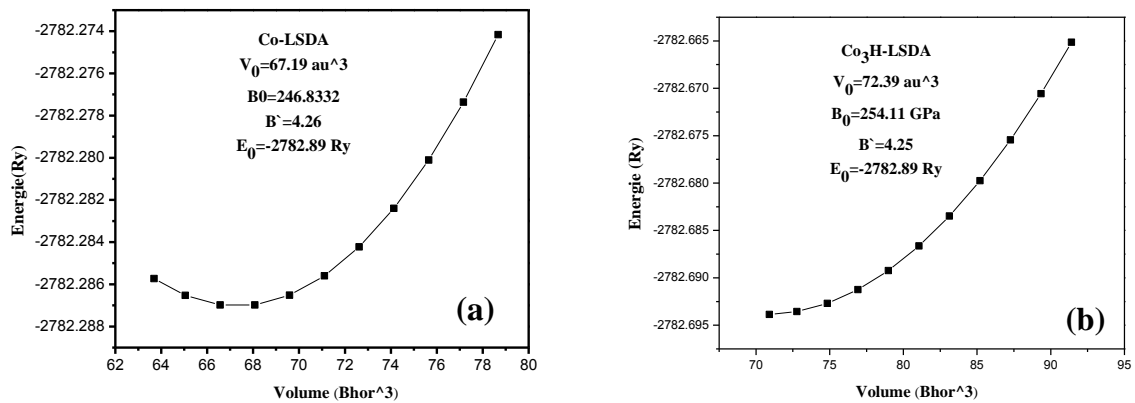
**Tableau.IV.A.4.** Le paramètre de réseau  $a$ , le rapport  $c/a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et la dérivée de module de compressibilité  $B'$  pour  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$ .

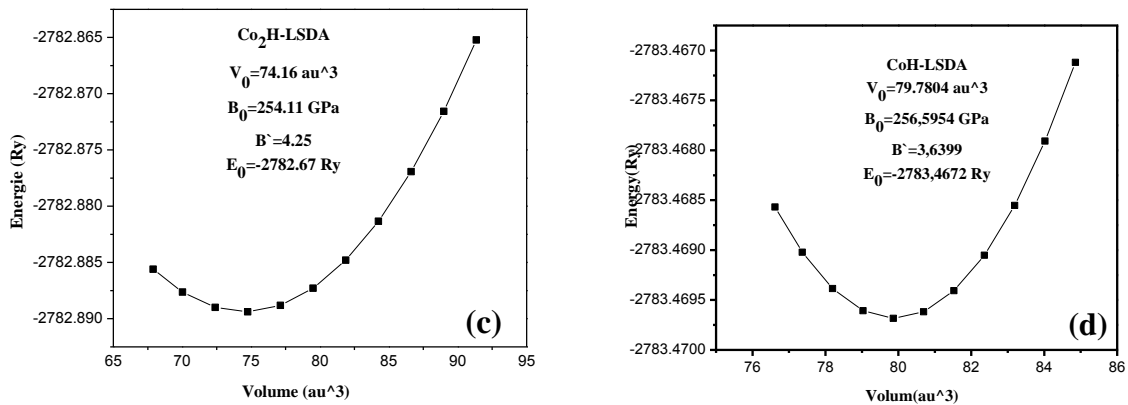
Composé (type de structure ; group d'espace)		Ce travail		Autre travaux théoriques		Résultats expérimentales
		GGA	LSDA	GGA	LSDA	
Co <i>hcp</i> p63/mmc (#194)	$a(A^\circ)$	2.49	2.42	2.51[10]	-	2.51[11,12]
	$c/a$	1.62	1.60	1.6215[10]	-	1.6215[11,12]
	$V_0$	73.13	67.19	73.6[8]	68.0[8]	74.9[13]
	$B_0(GPa)$	195.83	246.8332	212[8],259.35[10]	255[8]	190[13]
	$B' (GPa)$	3.45	4.26	4.2[8]	4[8]	3.6[13]
	$E_0$	-2786.89	-2782.29	-2786.7364 [8]	-2782.1081 [8]	-
$Co_3H$ <i>hcp</i> P63/mc(#186)	$a(A^\circ)$	2.56	2.49	-	-	-
	$c/a$	1.60	1.60	-	-	-
	$V_0$	78.79	72.39	-	-	-
	$B_0(GPa)$	203.81	254.11	-	-	-
	$B' (GPa)$	4.21	4.25	-	-	-
	$E_0$	-2787.35	-2782.67	-	-	-
$Co_2H$ <i>hcp</i> P_3m1(#164)	$a(A^\circ)$	2.58	2.52	-	-	-
	$c/a$	1.59	1.59	-	-	-
	$V_0$	80.34	74.16	-	-	-
	$B_0(GPa)$	209.26	254.11	-	-	-
	$B' (GPa)$	5.23	4.25	-	-	-
	$E_0$	-2787.54	-2782.89	-	-	-
CoH <i>hcp</i> p63/mmc (#194)	$a(A^\circ)$	2.62	2.55	-	-	-
	$c/a$	1.63	1.64	-	-	-
	$V_0$	86.17	79.8914	85.93[14]	-	88.36[15]
	$B_0(GPa)$	215.83	255.1252	211.3[14]	-	194[15]
	$B' (GPa)$	3.48	4.4348	4.48[14]	-	3.5[15]
	$E_0$	-2788.12	-2783.47	-	-	-

A partir de ces résultats, on remarque que la valeur du paramètre de maille à l'état fondamental (à l'équilibre)  $a_0$  est égal à 2.49, 2.56, 2.58 et 2.62 $A^\circ$  successivement pour  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  dans l'approximation GGA, et égal à 2.42, 2.49, 2.52 et 2.55 $A^\circ$  successivement pour  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  dans l'approximation LSDA. Ces résultats sont trouvés dans l'intervalle des valeurs expérimentales et théoriques disponibles, pour  $Co$  et  $CoH$ , ce qui indique la fiabilité de nos calculs, précisément obtenues dans l'approximation GGA. D'autre part nous n'avons pas trouvés autre résultats sur les autres systèmes étudiés, ce qui implique que nous somme proactives dans ce domaine.



**FigureIV.A.2** : Energie en fonction du volume pour Co (a),  $\text{Co}_3\text{H}$  (b),  $\text{Co}_2\text{H}$  (c) et CoH (d) en approximation GGA DFT. Les insertions montrent les valeurs d'ajustement de Murnaghan EOS.





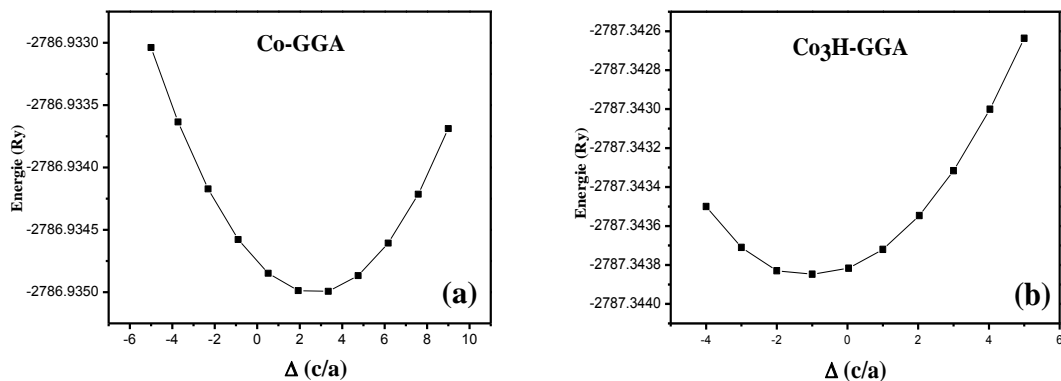
**Figure IV.A.3 :** Energie en fonction du volume pour Co (a), Co<sub>3</sub>H (b), Co<sub>2</sub>H (c) et CoH (d) en LSDA DFT fonctionnel. Les insertions montrent les valeurs d'ajustement de Murnaghan EOS

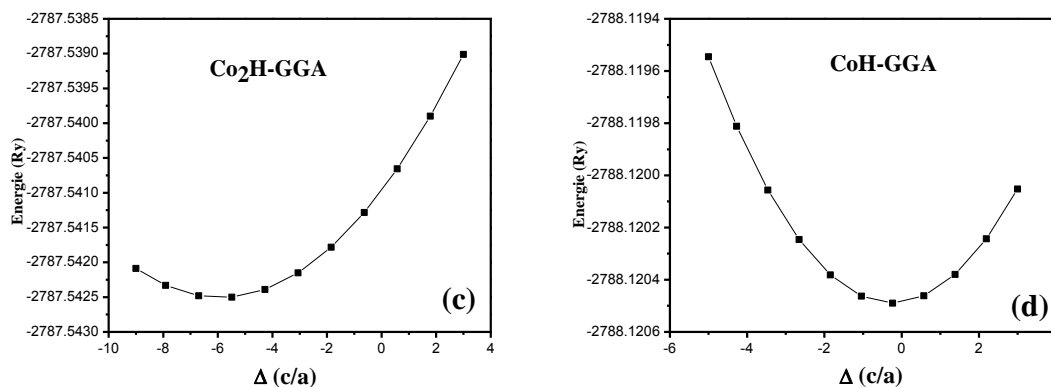
Pour ce qui concerne l'effet de l'introduction de l'hydrogène, il est clair que, quand la concentration d'hydrogène est augmentée, la valeur du paramètre de maille à l'état fondamental  $a_0$  et le module de compression  $B$  augmentent aussi.

#### IV.A.5.1.b .Optimisation de rapport $\frac{c}{a}$

La détermination à l'état fondamental des paramètres de maille de systèmes  $CoH_x$  est facile à cause de sa structure cristalline. La structure Hexagonal Compact de systèmes  $CoH_x$ , exige deux degrés de liberté à déterminer. Un degré de liberté peut être déterminé par l'optimisation de volume à l'état fondamental en gardant le ratio  $a : b : c$  fixe. Le volume d'équilibre de la cellule unitaire de système Hexagonal Compact égale donc :

$$V_{eq} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^3 \left(\frac{c}{a}\right) \quad (\text{IV. A. 8})$$

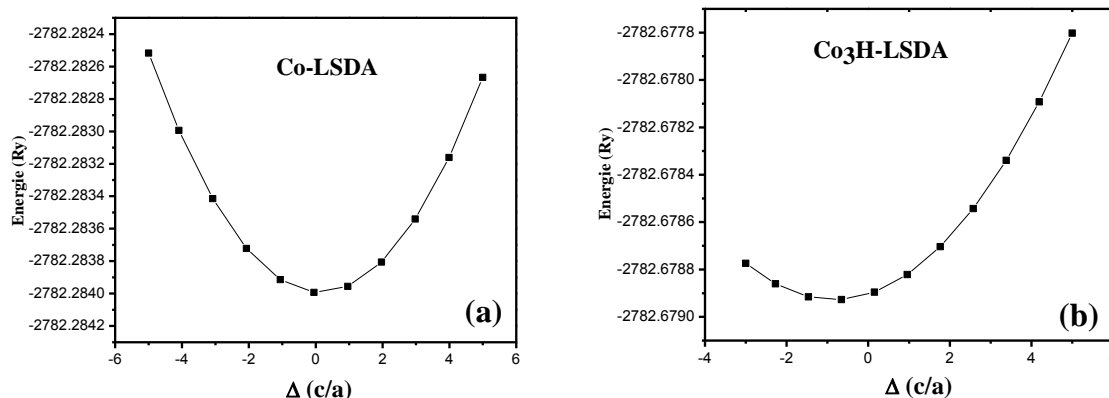


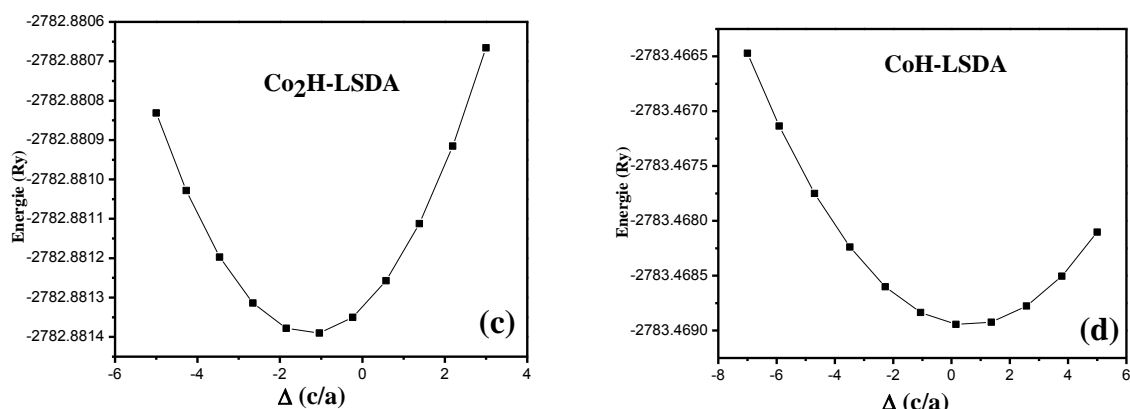


**Figure IV.A.4** : Variation de l'énergie totale de Co (a), Co<sub>3</sub>H (b), Co<sub>2</sub>H (c) et CoH (d) en fonction des ratios  $c/a$  par l'approximation GGA.

Pour optimiser le rapport  $c/a$  (l'autre degré de liberté), on a effectué une série de ratios  $c/a$  pour le volume d'équilibre des systèmes étudiés. La minimisation de l'énergie totale en fonction des ratios  $c/a$  optimisé et donc les nouveaux paramètres de ces systèmes.

La Variation de l'énergie totale des systèmes  $Co, Co_3H, Co_2H$  et  $CoH$  en fonction de ratio  $c/a$  calculée par les approximations GGA et LSDA est représentée sur les figures IV.A.4 et IV.A.5. Nos résultats trouvés pour le paramètre  $\frac{c}{a}$  qui sont dressés dans le tableau IV.A.2. indiquent que sa valeur est comprise entre  $1.59 \leq \frac{c}{a} \leq 1.64$ , ce qui signifie que Les rapports  $c/a$  des systèmes  $Co, Co_3H, Co_2H$  et  $CoH$  sont proche de la valeur idéale  $\approx \sqrt{\frac{8}{3}}$ .





**Figure IV.A.5** : Variation de l'énergie totale de Co (a), Co<sub>3</sub>H (b), Co<sub>2</sub>H (c) et CoH (d) en fonction des ratios  $c/a$  calculée par l'approximation LSDA

Le fichier principal de structure dans l'approximation GGA est donc construit par ces paramètres ( $a_0$  et  $\frac{c}{a}$ ) données dans le **Tableau IV.A.2**. Ces résultats sont le point de départ de nos recherches pour calculer les propriétés électroniques, magnétiques et chimique.

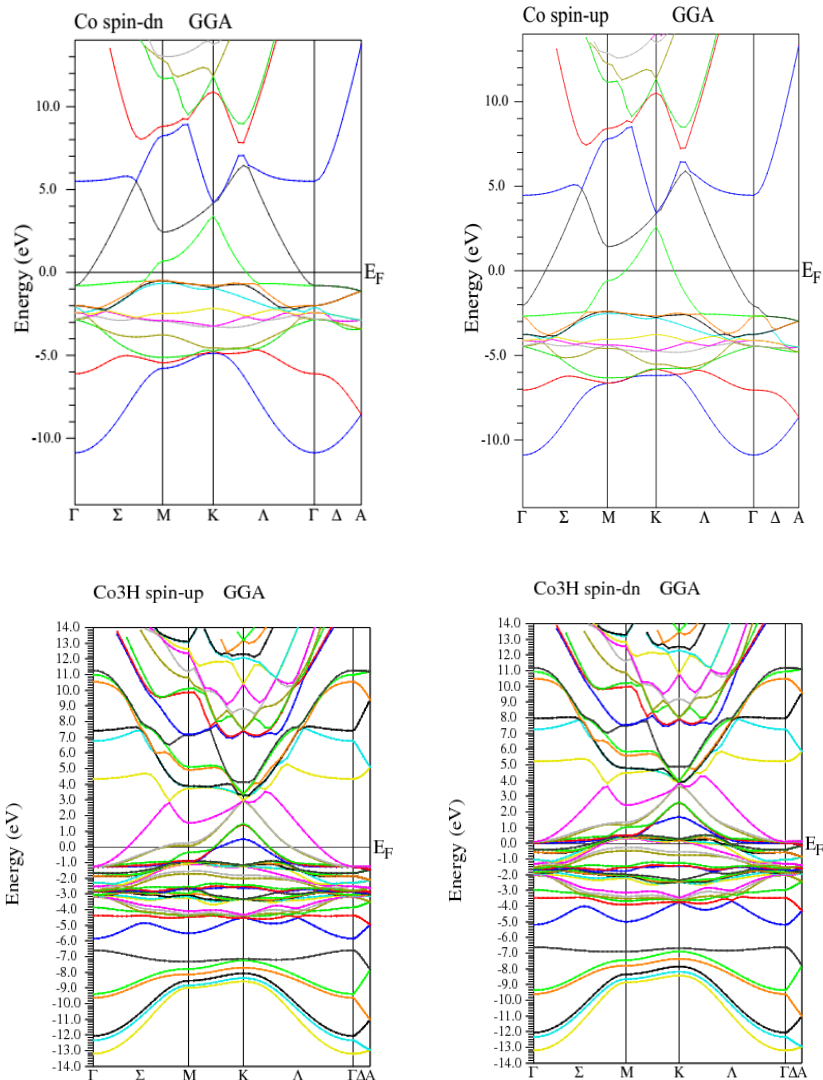
#### IV.A.6. Les propriétés électroniques :

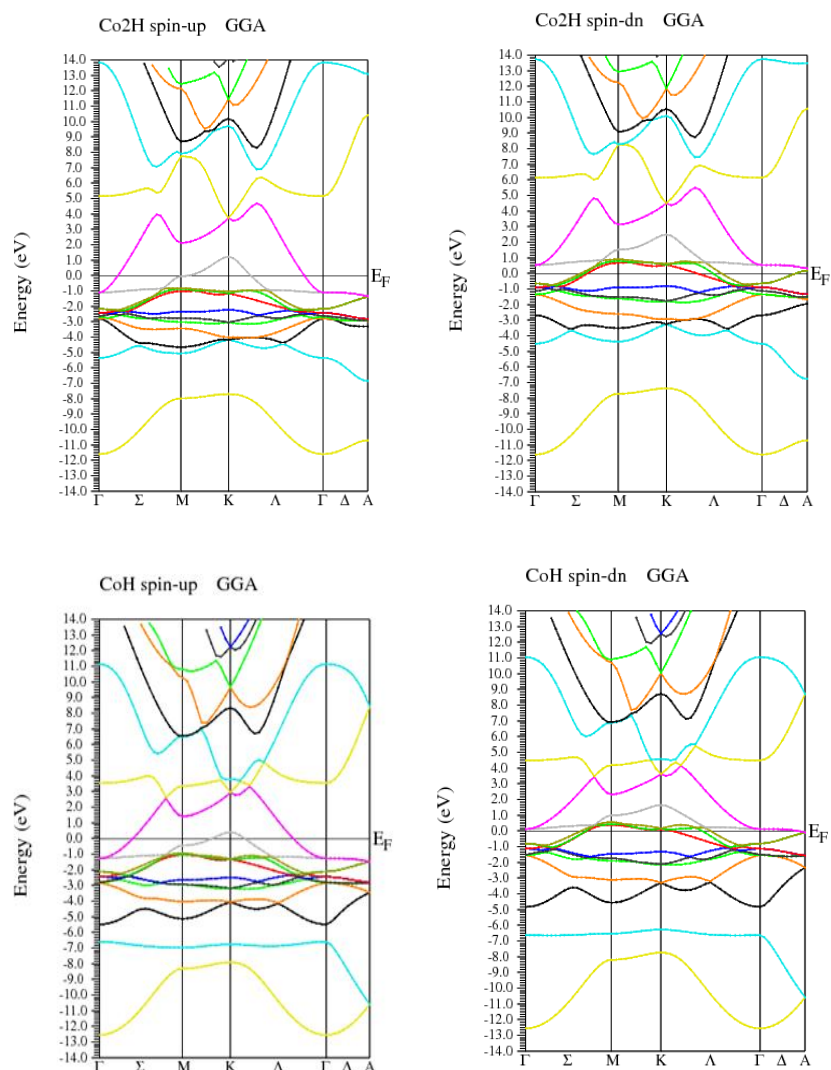
##### IV.A.6.1. Structure de bande

Les structures de bandes électroniques des systèmes  $Co, Co_3H, Co_2H$  et  $CoH$  sont calculées à partir des paramètres de réseau optimisés dans l'approximation GGA pour toutes les configurations étudiées avec spin up et spin down. **La figure IV.A.6.** montre la structure de la bande d'énergie calculée selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour  $Co, Co_3H, Co_2H$  et  $CoH$ .

D'après cette figure, il a été constaté que les structures de bande de ces configurations au niveau de l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) sont densément peuplées par des bandes de valence ( $V_B$ ) et de conduction ( $C_B$ ) superposées, révélant une nature métallique pour les quatre systèmes étudiés (pas de bande interdite). D'autre part l'addition des atomes d'hydrogène à la cellule unitaire augmente le nombre de bandes d'énergies dans la première zone de Brillouin.

Ces résultats nous amènent à dire que les systèmes  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  possèdent une nature métallique, où l'introduction d'hydrogène à faible concentration n'a aucun effet sur la nature métallique du cobalt.





**Figure IV.A.6** : Structures de bandes électroniques pour les spins minoritaires (down) et majoritaires (up) de  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  dans l'approximation GGA.

#### IV.A.6.2. Densité des états

La détermination des propriétés électroniques du solide nécessite la connaissance de la distribution d'énergie des électrons des bandes de valence et de conduction [16].

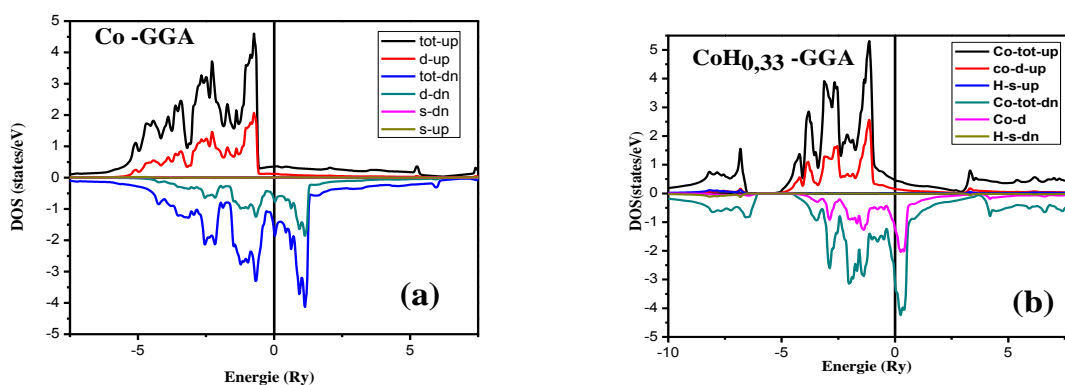
Dans ce travail, la densité d'états (DOS) a été déterminée afin d'analyser les variances de structure électronique lorsqu'on a introduit l'hydrogène à faible concentration dans la cellule unitaire. Nous avons donc calculé les densités d'états totales et partielles (DOS) des systèmes étudiés, avec la corrélation de potentiel échange PBE-GGA en utilisant les données structurales calculées présentées dans le **tableau.IV.A.2**. Ces états sont représentés par la **figure.IV.A.7**.

Le DOS total et partiel calculé de  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  montrent que, dans tous les composés étudiés, le comportement métallique est observé à cause de l'absence d'espace entre la bande de valence et la bande de conduction et le niveau de Fermi est traversé avec une forte intensité principalement par l'élément  $Co$ .

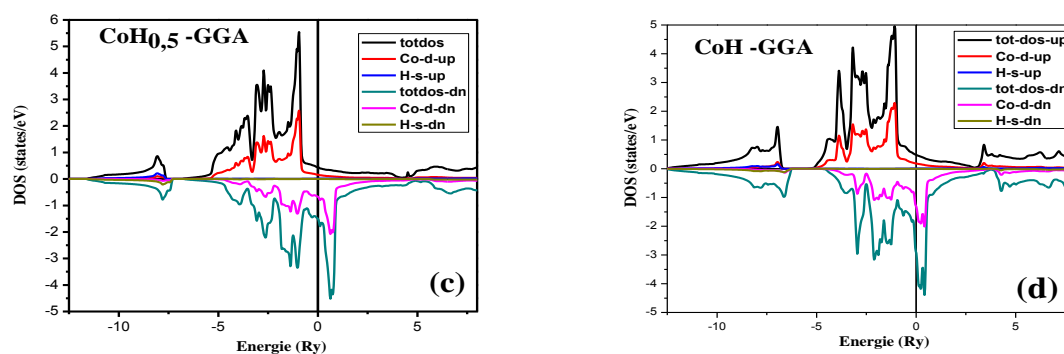
Le long des graphiques ci-joints, nous avons présentés la densité d'état pour  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  respectivement. Il y a une transformation progressive de la structure électronique lorsque l'hydrogène est introduit dans la matrice de cobalt et une différence notable entre les structures des bandes apparue au centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$ ) montrant la bande de valence plus large dans l'hydrure et les sous hydrure de cobalt. Mais il est clair que les caractères des états d-Co sont dominants dans tous les composés.

Pour  $Co_3H$ , nous pouvons voir la tourmente existante à Dos, mais a généralement maintenu la forme générale pour  $Co$  sauf la région nouvellement apparente entre -12,5 ev et -6,47 ev. Pour  $Co_2H$ , cette région se situe très nettement entre -11,72 ev et -7,23 ev. Pour  $CoH$ , on peut voir la conservation de cette région apparente dans le DOS totale présentée entre -12,5 ev et -6,19 ev.

Selon le DOS partiel obtenu à la **figure IV.A.7**, la région existant dans  $Co_3H$ ,  $Co_2H$ , et  $CoH$  respectivement dans la bande de valence due à s-H dominante dans ces systèmes. Mais en général, on constate que la non-symétrie entre les DOSs de spin up et spin down existe, nous amène à dire que les systèmes  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  sont fortement ferromagnétiques comme le cobalt.







**Figure .IV.A.7.** Densité d'état totale et partielle pour le spin minoritaire (down) et le spin majoritaires (up) pour Co (a),  $\text{Co}_3\text{H}$  (b),  $\text{Co}_2\text{H}$  (c) et  $\text{CoH}$  (d) par l'approximation GGA.

#### IV.A.7. Les propriétés chimiques

Pour identifier une substance, il faut connaître ses propriétés physiques et chimiques, qui peuvent être utilisées pour mieux la décrire. Les propriétés chimiques d'une substance éclairent notre connaissance de leur comportement microscopique lors de la modification des conditions extérieures de pression et de température. La liaison chimique est une de ces propriétés qui nous permet de connaître les changements attribués lors de la transformation des propriétés physiques.

Dans cette partie, nous nous sommes concentrés sur le calcul de la liaison chimique lorsque l'hydrogene a faible concentration est introduit dans le cobalt pour former  $\text{CoH}$ ,  $\text{Co}_2\text{H}$  et  $\text{Co}_3\text{H}$ .

Nous avons utilisés le programme VESTA (Visualisation d'analyses électroniques et structurales) pour étudier la modification de la longueur des liaisons chimiques lors de l'introduction de l'hydrogene dans le cobalt . nous présentons dans **la figure IV.A.8** la structure hexagonal de  $\text{CoH}$ ,  $\text{Co}_2\text{H}$  et  $\text{Co}_3\text{H}$ .

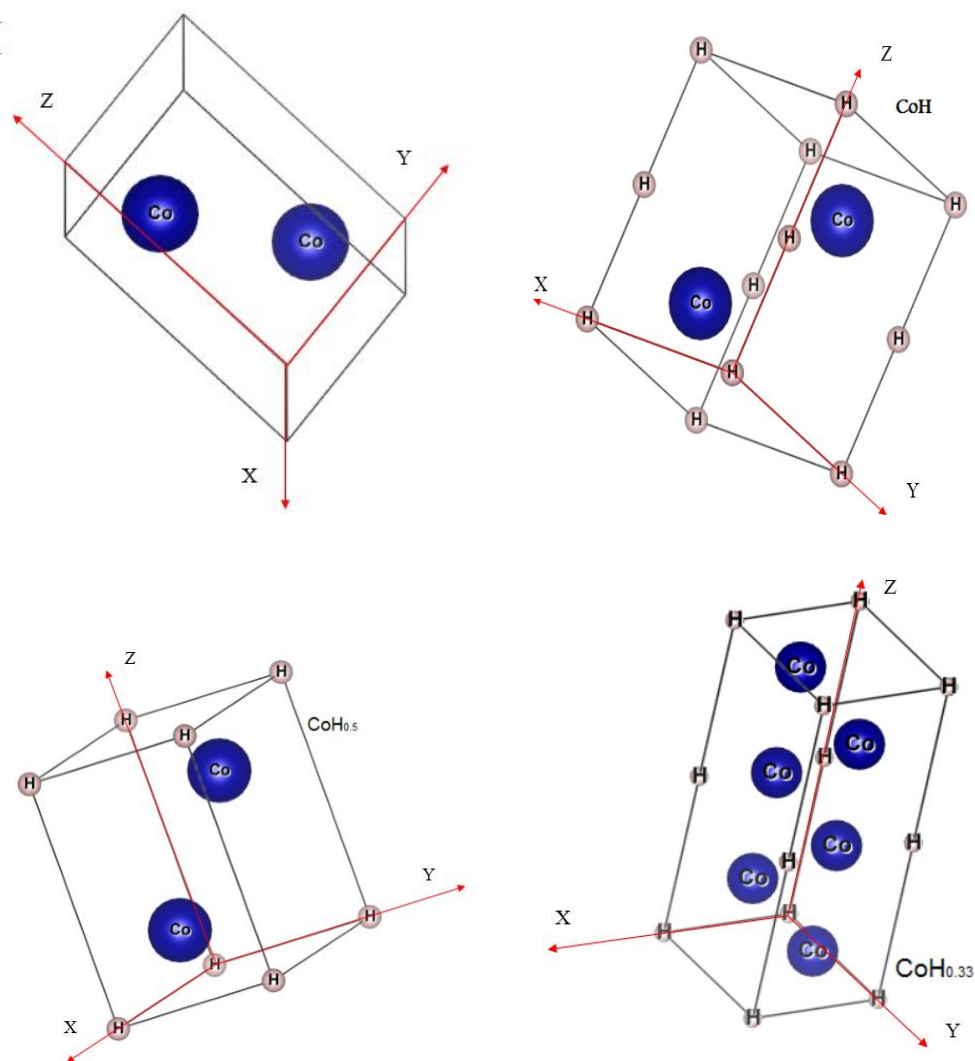


Figure. IV.A.8 : la structure hexagonal de Co, CoH , Co<sub>2</sub>H et Co<sub>3</sub>H

Nous avons classé nos résultats dans le **tableau.IV.A.5**, où nous pouvons voir le changement attribué dans la longueur de la bande chimique lorsqu' on introduit l'hydrogene dans le cobalt.

**Tableau.IV.A.5** : La longueur de la liaison chimique de CoH, CoH<sub>0.5</sub> et CoH<sub>0.33</sub>

La substance	Taille de la bonde (Å)					
	Co	Co <sub>1</sub> -Co <sub>2</sub>				
	2.479					
CoH <sub>0.5</sub>	Co <sub>1</sub> -H	Co <sub>2</sub> -H	Co <sub>1</sub> -Co <sub>2</sub>			
	1.812	3.434	2.544			
CoH <sub>0.33</sub>	Co <sub>1</sub> -H	Co <sub>2</sub> -H	Co <sub>3</sub> -H	Co <sub>1</sub> -Co <sub>2</sub>	Co <sub>1</sub> -Co <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub>
	1.768	3.463	5.327	2.619	4.148	2.475

CoH	Co <sub>1</sub> -Co <sub>2</sub>	Co <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	Co <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	Co <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	
		2.625	1.854	3.555	1.854	1.854

On peut voir d'après ce tableau que la longueur de la bande chimique entre les deux atomes de cobalt(Co<sub>1</sub>-Co<sub>2</sub>) prend les valeurs 2.544Å, 2.619Å et 2.625 Å pour Co<sub>2</sub>H, Co<sub>3</sub>H et CoH respectivement, pendant que la longueur de la bande chimique entre l'atome d'hydrogene et la premiere atome de cobalt(Co<sub>1</sub>-H<sub>1</sub>) prend les valeurs 1.812 Å, 1.768 Å, 1.854 Å respectivement pour Co<sub>2</sub>H, Co<sub>3</sub>H et CoH. D'autre part la longueur de la bande chimique entre l'atome d'hydrogene et la deusieme atome de cobalt(Co<sub>2</sub>-H<sub>1</sub>) prend les valeurs 3.434 Å, 3.463 Å et 3.555 Å respectivement pour Co<sub>2</sub>H, Co<sub>3</sub>H et CoH.

Nous constatons après ces resultats que la longueur de la bande chimique augmente avec l'augmentation de pourcentage de l'hydrogene dans la maille unitaire , cette augmentation est due a l'augmentation de volume de la maille unitaire.

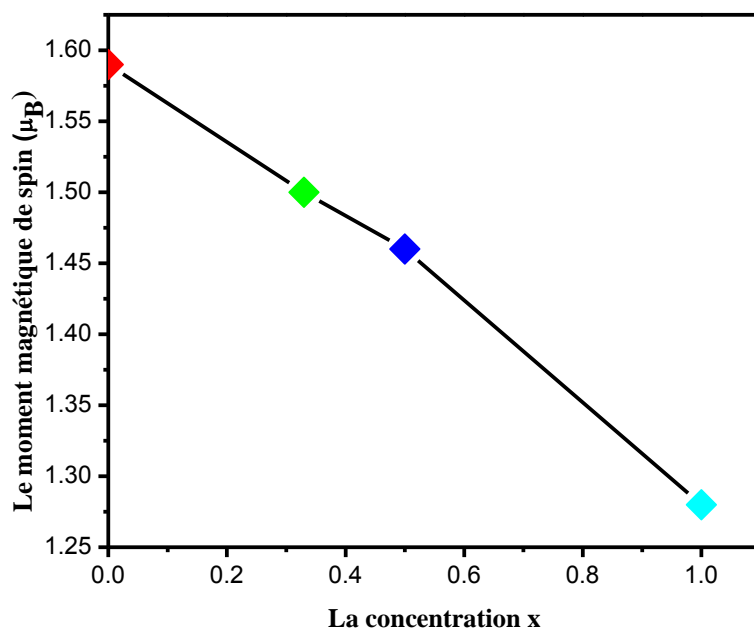
#### IV.A.8. Moments magnétiques

Pour calculer les propriétés magnétiques des systèmes *Co*, *Co<sub>2</sub>H*, *Co<sub>3</sub>H* et *CoH*, nous effectuons des calculs polarisés par spin. les moments magnétique pour chaque configuration sont indiqués dans le **tableau IV.A.6** avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

**Tableau VI.A.6.** L'effet de l'insertion de l'hydrogène dans le moment magnétique de *CoH<sub>x</sub>* .

moment magnétique de Spin $\mu$ ( $\mu_B$ ) de system <i>CoH<sub>x</sub></i>				
Matériau	Ce travail		Autre travaux	Experimental
	GGA	LSDA		
<b>Co</b>	1.59	1.48	1.69[10];1.55[ 8]	1.58[17]
<b>CoH<sub>0.33</sub></b>	1.50	1.386	-	-
<b>CoH<sub>0.5</sub></b>	1.46	1.32	-	-
<b>CoH</b>	1.28	1.11	-	-

Le tableau IV.A.6 montre que le moment magnétique est égal à  $1,48 \mu_B$ ,  $1,386 \mu_B$ ,  $1,32 \mu_B$  et  $1,11 \mu_B$  pour respectivement  $Co$ ,  $Co_2H$ ,  $Co_3H$  et  $CoH$  avec approximation LSDA et  $1,59 \mu_B$ ,  $1,50 \mu_B$ ,  $1,46 \mu_B$  et  $1,28 \mu_B$  respectivement pour  $Co$ ,  $Co_2H$ ,  $Co_3H$  et  $CoH$  avec approximation GGA. Ces valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales trouvées [18] et les résultats théoriques [10,13] en particulier pour  $Co$ .



**Figure IV.A.9 :** La courbe de variation du moment magnétique de spin en fonction de concentration  $x$  pour les systèmes  $CoH_x$  dans l'approximation GGA.

Sur la figure.IV.A.9, nous avons tracés le moment magnétique en fonction de la concentration  $x$  des systèmes  $CoH_x$ , où nous avons observé que le moment magnétique diminue avec l'augmentation de la concentration des atomes d'hydrogène dans la cellule unitaire. Cela montre que pour chaque insertion successive d'atomes d'hydrogène, il y a une réduction du moment magnétique du spin de système. Cette diminution du moment est directement lié à la réduction du caractère  $d$  ce qui renforce la conclusion précédente selon laquelle la forte propriété ferromagnétique reste réservée aux quatre systèmes formés.

## IV. B .Effet de Pression sur les Propriétés Structurales, Elastiques, Electroniques et magnétiques du Cobalt et ses Hydrures.

### IV. B .1 Introduction

L'état des matériaux dans différents environnements a une grande importance dans la vue physique afin de connaître sa stabilité et les modifications apportées à ces propriétés physiques. Bien qu'il existe plusieurs études sur le cobalt et son hydrure, la plupart des propriétés sont calculées à 0GPa, mais ces dernières années des études expérimentales et théoriques ont adopté une autre approche de l'impact de la pression qui joue un rôle majeur dans la stabilité des matériaux dans différents environnements.

Dans cette partie, nous avons discuté de plusieurs propriétés pour mieux comprendre les systèmes  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  dans des conditions normales ou spéciales de la température et de pression.

### IV. B.1 .Propriétés élastiques et mécaniques à pression ambiante

#### IV. B.1.1. Propriétés élastique :

Les propriétés élastiques des solides sont importantes car elles concernent différentes propriétés à l'état solide de base, telles que la fragilité, la ductilité et l'anisotropie. Les applications pratiques liées aux propriétés mécaniques des solides telles que la flexion de la charge, la contrainte thermo élastique, la déformation interne, la vitesse du son et la résistance à la fracture exigent la connaissance de constants élastiques [18]. De plus, les constantes élastiques donnent la relation entre les propriétés mécaniques et dynamiques vis-à-vis des forces présentes dans les solides. On sait que pour la symétrie hexagonale, il existe cinq constantes élastiques indépendantes, appelées :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  [19].

Pour calculer les propriétés élastiques pour les quatre matériaux, on a utilisé un logiciel hexagonal-élastique [20]. Nos valeurs calculées pour les systèmes  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$  à la pression ambiante sont indiquées dans le **tableau IV. B.1**

**Tableau IV.B.1** : Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$  en GPa) de cobalt-*hcp* et ses sous-hydrures en comparaison avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

	Co		Co <sub>3</sub> H		Co <sub>2</sub> H		CoH	
	Notre travail	Données expérimentales[21]	Notre travail	Données expérimentales	Notre travail	Données expérimentales	Notre travail	Données expérimentales
C <sub>11</sub>	352	325	209	/	450	/	308	/
C <sub>12</sub>	139	165	99	/	129	/	226	/
C <sub>13</sub>	86	102	148	/	149	/	181	/
C <sub>33</sub>	358	357	579	/	411	/	392	/
C <sub>44</sub>	94	75	134	/	127	/	112	/

D'après le **tableau. IV. B.1**. pour tous les systèmes étudiés, les constantes  $C_{ij}$  sont positives et satisfont aux critères de stabilité mécanique (critères de Born-Huang) [22] :

$$C_{12} > 0, C_{33} > 0, C_{66} = (C_{11} - C_{12}) > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})(C_{33}^2 - 2C_{13}^2) > 0 \quad (\text{IV. B. 1})$$

L'accord des constantes élastiques calculées pour le cobalt avec les résultats expérimentaux sont adéquats et excellents avec une erreur quadratique moyenne inférieure à 20 GPa, par conséquent, les structures hexagonales *CoH*, *Co<sub>2</sub>H* et *Co<sub>3</sub>H* sont mécaniquement stables, sachant que nous ne disposons pas de données expérimentales sur les propriétés d'élasticité et nous espérons que les futures mesures expérimentales confirment nos résultats trouvés.

#### IV. B.1.2. Propriétés mécaniques

On peut déterminer les propriétés mécaniques à partir des constantes élastiques comme le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (Y), le rapport anisotrope (A), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ).

Pour estimer ces propriétés, deux schémas d'approximations sont principalement utilisés, à savoir Voigt (V) [23] et Reuss (R) [24]. En outre, pour les matériaux poly-cristallins, les paramètres d'élasticité sont également estimés en utilisant le modèle de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [25] :

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{IV. B. 2})$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{IV. B. 3})$$

Alors que pour les systèmes hexagonaux, les valeurs de B et G en termes de modèle de Voigt sont exprimées comme suit :

$$B_V = \frac{1}{9} \{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}\} \quad \text{(IV. B. 4)}$$

$$G_V = \left(\frac{1}{30}\right) \{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}\} \quad \text{(IV. B. 5)}$$

Et en termes de modèle de Reuss comme :

$$B_R = \frac{\{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2\}}{(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})} \quad \text{(IV. B. 6)}$$

$$G_R = \frac{\left\{\frac{5}{2}\right\} \{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]C_{55}C_{66}\}}{\left\{3B_V C_{55}C_{66} [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]^2 (C_{55} + C_{66})\right\}} \quad \text{(IV. B. 7)}$$

Nous avons également calculé le module d'Young (Y) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), qui sont fréquemment mesurés pour les matériaux poly-cristallins lors de l'étude de leur dureté. Ces grandeurs sont liées au module de vrac B et au module de cisaillement G par les équations suivantes [26] :

$$Y = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad \text{(IV. B. 8)}$$

$$\nu = \frac{(3B - E)}{6B} \quad \text{(IV. B. 9)}$$

Le calcul du module de compressibilité est donné pour les cristaux hexagonaux comme combinaison de constantes élastiques :

$$B = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad \text{(IV. B. 10)}$$

Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye est à partir de données de constantes élastiques, puisque  $\theta_D$  peut être estimé à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$  à partir de l'équation suivante [27-28] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3}{4\pi v_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{(IV. B. 11)}$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $v_a$  volume atomique. La vitesse moyenne du son  $v_m$  est obtenu à partir de [27-28] :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV. B. 12})$$

Où  $v_s$  et  $v_l$  sont les vitesses sonores transversales et longitudinales dans un matériau isotrope. Celles-ci peuvent être obtenues à partir de la densité  $\rho$ , du module de cisaillement et du module de vrac en utilisant l'équation de Navier [27, 29] :

$$v_l = \left[ \frac{B_0 + \frac{4G}{3}}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad v_s = \left[ \frac{G}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. B. 13})$$

Nous avons également classé dans le tableau **IV. B.2.** les valeurs de module en vrac, le module de cisaillement, le module d'Young, le coefficient de Poisson, la vitesse des ondes élastiques transversales, la vitesse longitudinale de l'onde élastique, la vitesse moyenne des ondes et la température de Debye pour les solutions solides Co, Co<sub>3</sub>H, Co<sub>2</sub>H et CoH.

Nous pouvons voir que les valeurs du module Bulk calculées à partir des constantes élastiques ont des valeurs proches de celles obtenues par l'ajustement EOS, et la compatibilité entre les deux méthodes dans l'évolution ascendante du module Bulk pour Co, Co<sub>3</sub>H, Co<sub>2</sub>H et CoH respectivement. Cela pourrait être une estimation de la fiabilité et de la précision de nos constantes élastiques calculées pour les composés.

Sur la base de nos résultats,  $B > G$  pour tous les systèmes examinés; ceci implique que le paramètre limitant la stabilité mécanique de ces matériaux est le module de cisaillement. Les facteurs B (qui mesurent la résistance au changement de volume avec des proportions invariables) et G (qui mesure la résistance à la déformation par cisaillement) [25, 30-31] sont souvent utilisés pour prédire la dureté primaire, qui est la plus importante des propriétés mécaniques des matériaux. Dans notre cas, les coefficients prennent les valeurs maximales pour Co<sub>2</sub>H et Co<sub>3</sub>H, par rapport à CoH. Nous prévoyons que ces matériaux auront une dureté améliorée.

De plus, le module de cisaillement, le module d'Young, le coefficient de Poisson et la température de Debye varient de manière non monotone avec la concentration d'hydrogène dans la cellule unitaire pour les systèmes étudiés.



Le comportement fragile / ductile est l'une des caractéristiques mécaniques importantes, liées notamment à la capacité de compression et de fracture . Ici, l'indicateur de Pugh (rapport  $G / B$ ) [32] et le soi-disant indice d'usinabilité  $\mu_M = B / C_{44}$  [33] ont été utilisés pour mesurer la malléabilité. Comme on le sait empiriquement, si  $G / B < 0,5$ , un matériau se comporte ductile, et si  $G / B > 0,5$ , un matériau présente une fragilité. Pour  $Co$ ,  $Co_2H$ ,  $Co_3H$  et  $CoH$ ,  $G / B$  égalent respectivement 0,58, 0,59, 0,53 et 0,33, ce qui signifie que les systèmes  $Co$ ,  $Co_2H$ ,  $Co_3H$  sont fragiles, mais que  $CoH$  se comporte ductile.

**Tableau IV. B.2.** les valeurs de module en vrac , le module de cisaillement, le module d'Young, le coefficient de Poisson, la vitesse des ondes élastiques transversales, la vitesse longitudinale de l'onde élastique, la vitesse moyenne des ondes et la température de Debye pour les solutions solides  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$ .

	<b>B(GPa)</b>	<b>Gv(GPa)</b>	<b>Y(GPa)</b>	<b>v</b>	<b>v<sub>s</sub> (m/s)</b>	<b>v<sub>l</sub> (m/s)</b>	<b>v<sub>m</sub> (m/s)</b>	<b>θ<sub>D</sub> (K)</b>
<b>Co</b>	187.20	108.88	273.60	0.256	3450.84	6047.75	3834.98	515.95
<b>Co<sub>3</sub>H</b>	198.45	104.85	267.46	0.275	3337.78	5976.86	3715.93	536.96
<b>Co<sub>2</sub>H</b>	240.30	142.034	355.97	0.253	4127.31	7189.76	4584.38	684.24
<b>CoH</b>	242.63	80.80	218.168	0.350	3057.66	6599.64	3443.99	552.716

En revanche, les valeurs de  $\mu_M$  sont de 1,99, 1,48, 1,99 et 2,16 pour  $Co$ ,  $Co_2H$ ,  $Co_3H$  et  $CoH$ , respectivement, quand on peut voir que  $CoH$  a la malléabilité maximale, qui est qualitativement corrélée avec les valeurs  $G / B$ , indiquant que la  $CoH$  devrait être le matériau le plus ductile de la série.

D'autre part, le coefficient de Poisson  $\nu$  est un autre indicateur du comportement fragile / ductile, pour les matériaux covalents cassants, ses valeurs sont faibles ( $\sim 0,1$ ), mais typiquement pour les matériaux métalliques ductiles  $\sim 0,33$  [25]. Dans notre cas, le coefficient de Poisson varie entre 0,25 et 0,35 (tableau I.2), lorsque  $CoH$  a la valeur maximale, on peut donc conclure que les systèmes  $Co$ ,  $Co_2H$ ,  $Co_3H$  sont moins ductiles que  $CoH$ .

## IV. B.2. Propriétés Structurales, Élastiques, Électroniques et Magnétiques à différentes pressions

Dans cette partie, nous avons étudié l'impact de la pression sur les propriétés magnétiques, élastiques et mécaniques du cobalt (Co) et de l'hydruure de cobalt (CoH) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

### IV. B.2.1. Paramètres de réseau

Afin de montrer l'effet de la pression sur les paramètres structuraux de Co et CoH. Nous avons utilisés les paramètres de volume de cellule unitaire calculés dans le paragraphe IV.A.5 sous une série de pressions hydrostatiques appliquées dans la plage de 0 GPa à 20 GPa avec une pas de 5 GPa pour construire les différents paramètres de  $a$  et  $c$  sous pression en utilisant l'équation de Murnaghan [9]:

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[ \left( \frac{a_0}{a(P)} \right)^{3B_0'} - 1 \right] \quad (\text{IV. B. 14})$$

Où  $a_0$  est le paramètre de la cellule unitaire à pression nulle et  $a(P)$  est le paramètre de la cellule unitaire sous la pression  $P$ .

Le rapport  $c / a$  sous pression zéro calculé par Ronald [34] est de 1,615 pour Co et augmente à 1,62 à une pression de près de 200 GPa. Ceci est cohérent avec notre calcul du rapport  $c / a$ , qui est égal à 1,62. Nous avons constaté que le rapport  $c / a$  est quasi indépendant de la pression en raison de la variation négligée de la plage de pression considérée.

Il est bien connu que l'application d'une pression sur la structure cristalline entraîne une augmentation de la force de répulsion entre les atomes, ce qui conclut que chacun des paramètres et le volume du réseau diminuent avec l'augmentation de la pression. Résultats obtenus pour les constantes de réseau  $a$  et  $c$  sous pression ainsi décrites par les polynômes de second ordre suivants:

Pour le Co:

$$a = 2.49 - 0.00417P + 2.85714 \times 10^{-5}P^2 \quad (\text{IV. B.15})$$

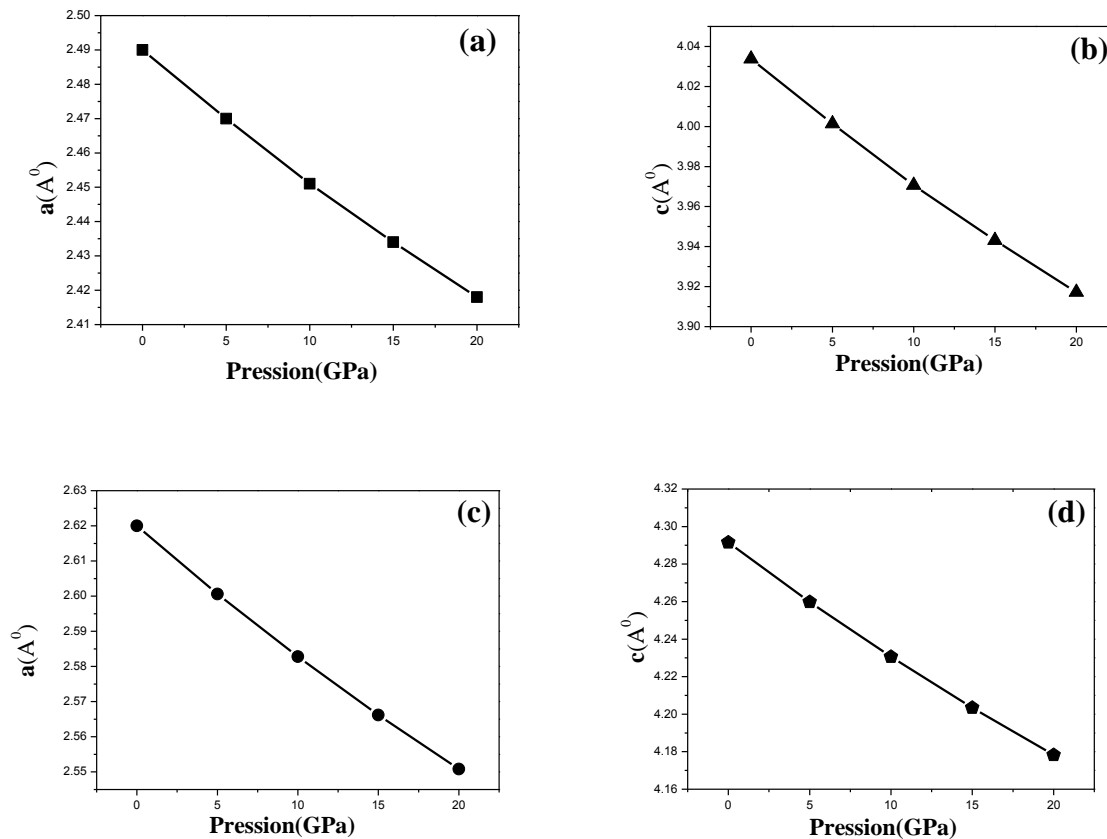
$$c = 4.03 - 0.00676P + 4.62857 \times 10^{-5}P^2 \quad (\text{IV. B.16})$$

Pour le CoH:

$$a = 2.62 - 0.00398P + 2.62857 \times 10^{-5}P^2 \quad (\text{IV. B.17})$$

$$c = 4.29 - 0.00652P + 4.3056 \times 10^{-5}P^2 \quad (\text{IV. B.18})$$

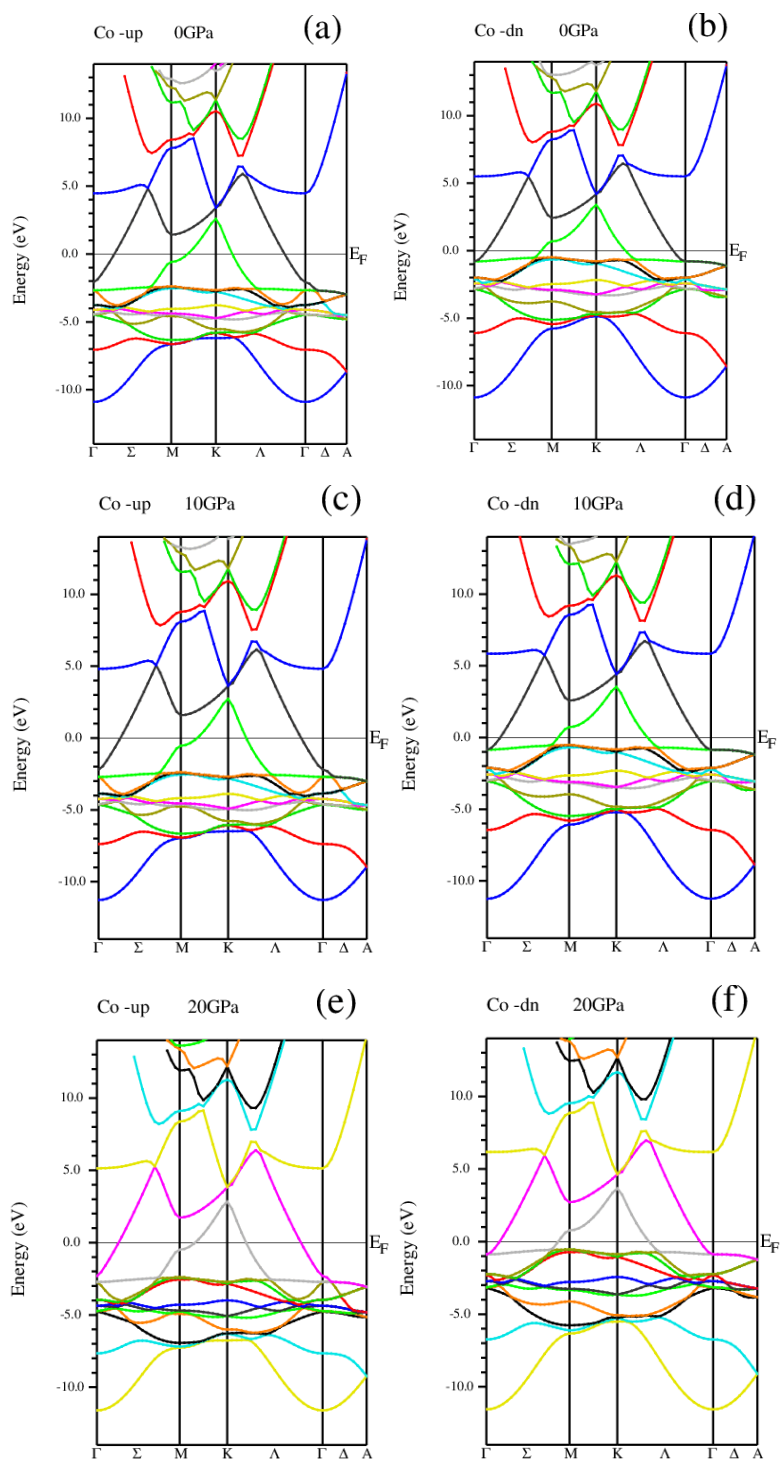
Comme illustré sur la **figure.IV.B.1**, la variation des paramètres (a) et (c) est tracée en fonction de la pression appliquée (P). Nous observons une dépendance quadratique dans la plage de pression considérée. OÙ le paramètre (a) diminue de 2,49 Å à 2,42 Å pour Co et de 2,62 Å à 2,55 Å pour CoH, tandis que le paramètre (c) varie de 4,04 Å à 3,92 Å pour le Co et de 4,29 Å à 4,18 Å pour le CoH, cela signifie que la pression s'exécute le long des axes (OX) et (OZ). Le même comportement a été observé précédemment pour Co [34].



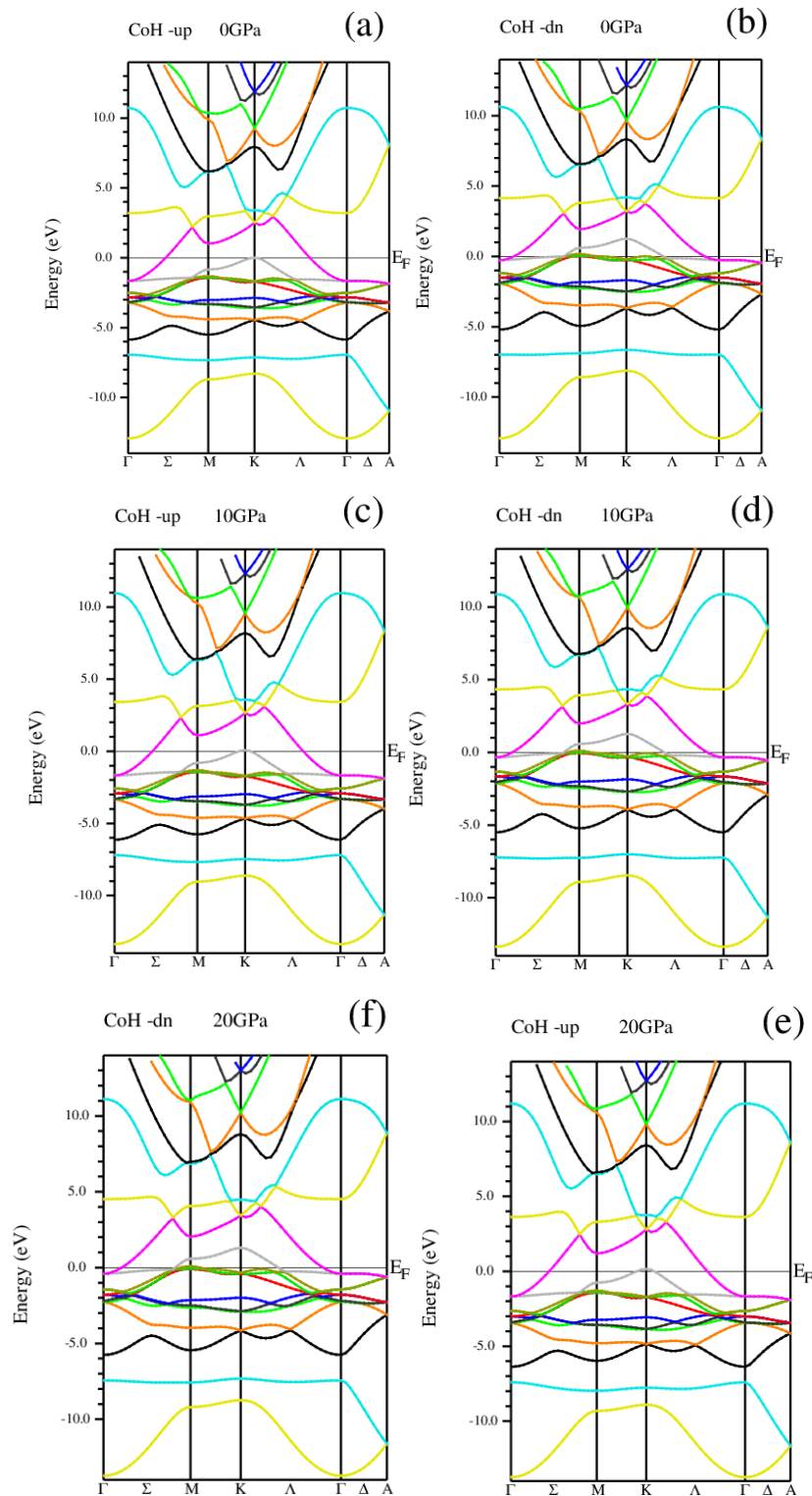
**FigureIV. B. 1:** La variation des paramètres a [(a) et (c)] et c [(b) et (d)] respectivement pour Co et CoH en fonction de la pression.

### IV. B.2.2. Propriétés électroniques

Les structures de bande d'énergie calculées en utilisant l'approximation GGA du Co et du CoH sous différentes valeurs de pression variant entre 0 GPa et 20 GPa sont présentées dans les figures IV. B.2 et IV. B.3. On peut conclure de ces figures que l'aspect métallique est préservé dans la plage de pression considérée pour les matériaux Co et CoH. Un chevauchement remarquable autour du niveau de Fermi est observé.

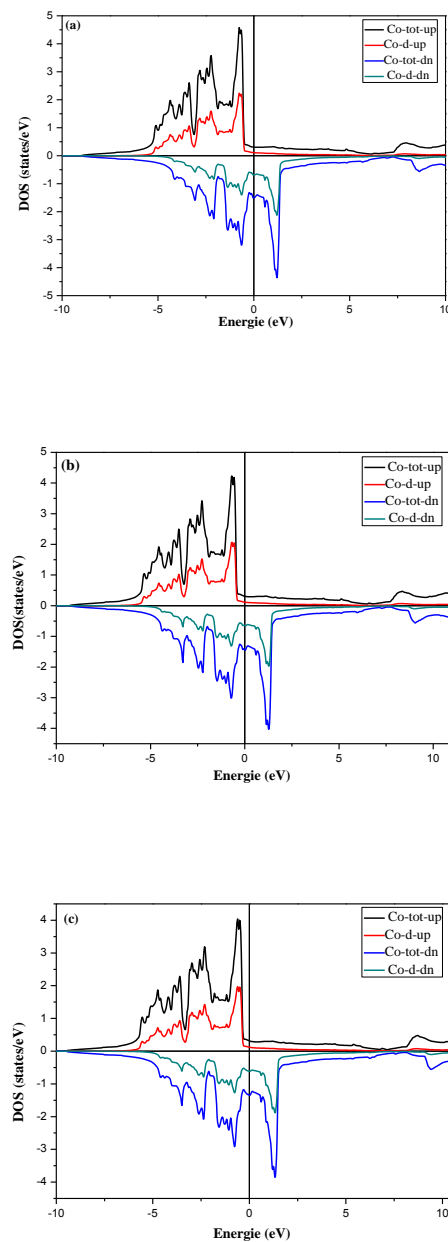


**Figure IV. B. 2 :** La structure de la bande pour la pression pour les spins majoritaires (vers le haut) et les spins minoritaires (vers le bas) de Co aux pressions 0GPa [(a) et (b)] 10 GPa [(c) et (d)] et 20GPa [(e) et (f)] respectivement

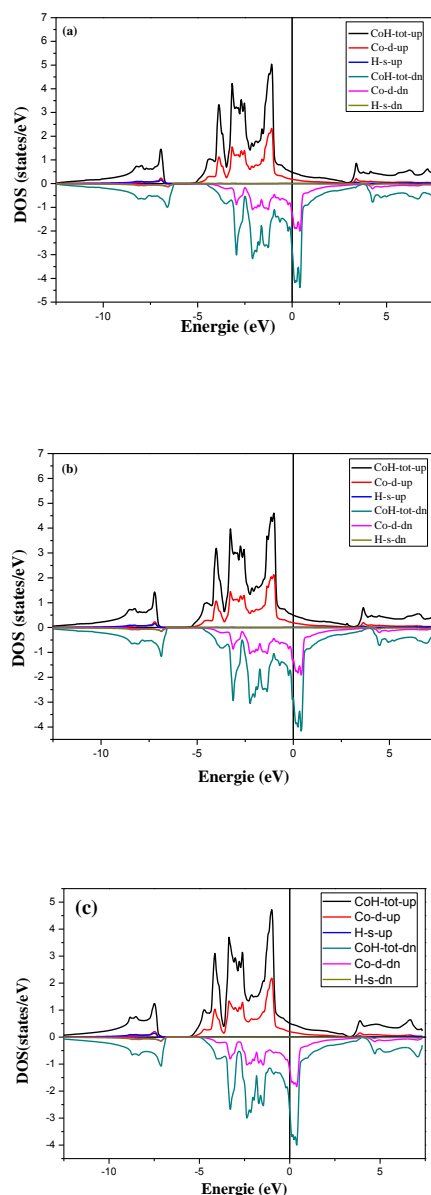


**FigureIV. B. 3.** La structure de la bande pour la pression pour les spins majoritaires (vers le haut) et les spins minoritaires (vers le bas) de CoH aux pressions 0GPa [(a) et (b)] 10 GPa [(c) et (d)] et 20GPa [(e) et (f)] respectivement.

Nous avons également effectué les densités électroniques totales et partielles des états du cobalt Co et de l'hydruure de cobalt CoH . Les calculs sont réalisés à des valeurs de pression déférentes allant jusqu'à 20 GPa. Les résultats sont représentés aux **figures IV. B.4** et **IV. B.5**, où  $E = 0$  indique le niveau de Fermi  $E_F$ . Il est visible que Co et CoH conservent leur caractère métallique lorsque nous observons une absence de symétrie entre la densité d'états ascendante et descendante.



. **Fig.IV.B. 4.** La densité d'états de Co à 0GPa (a), 10GPa (b) et 20 GPa (c).



. **FigureIV. B.5.** La densité d'états de CoH à 0GPa (a), 10GPa (b) et 20 GPa (c).

De l'autre côté, nous pouvons voir que la contribution la plus importante dans le Dos total est due à l'orbite Co-d dans le cas de Cobalt Co. Une nette réduction de la longueur du pic est clairement observée pour les pressions 0, 5, 10, 15, 20 GPa. La longueur du pic prend respectivement les valeurs autour de l'énergie -1 eV pour le spin up de 4,49, 4,66, 4,08, 4,08, 3,94 états / eV et les valeurs 4,31, 4,13, 3,96, 3,89, 3,81 états/eV respectivement autour de l'énergie 1 eV pour le spin down respectivement.

Pour le CoH, le même comportement est observé, où Co-d est toujours dominant dans le Dos total pour la région énergétique délimitée de -7,37 et 7,40 eV. Alors que l'orbite H-s domine dans la région énergétique a commencé de -10,12 à -6,68 eV. On peut voir la réduction de la longueur des pics de Co-d par rapport aux valeurs de pression prises pour être de 0, 5, 10, 15, 20 GPa. La longueur maximale est de 5,04, 5,14, 4,60, 4,54, 4,72 états / eV pour le spin up et de 4,38, 4,26, 4,17, 3,90, 3,90, 3,99 états / eV pour le spin down, respectivement.

Dans le même temps, la longueur des pics de l'orbite H-s par rapport aux valeurs de pression 0, 5, 10, 15, 20 GPa est de 0,158, 0,161, 0,160, 0,160, 0,160, 0,141 états / eV pour le spin up et de 0,123, 0,138, 0,145, 0,153, 0,137 états / eV pour le spin down, respectivement. La fluctuation observée autour des valeurs de pression de 5 GPa et 20 GPa peut être expliquée par une transition de phase.

### IV. B .3. Propriétés magnétiques

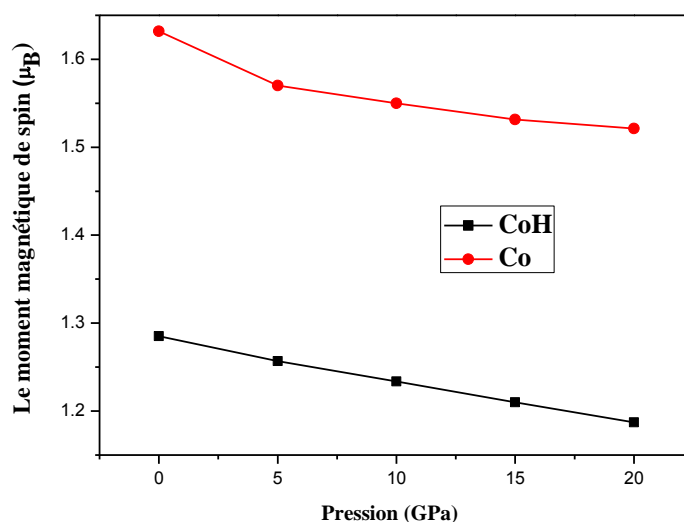
Des recherches antérieures ont confirmé que le cobalt et son hydrure sont ferromagnétiques [35] et que les phases *hcp* sont stables en raison de son magnétisme [36-38]. Nous calculons dans cette section le moment magnétique du spin sous différentes valeurs de pression et nous reportons les résultats obtenus dans le **tableau IV.B.3** avec d'autres données théoriques et expérimentales.

**Tableau IV.B.3:** moment magnetique ( $\mu_B$ ) de Spin de Co et CoH sous pression avec des données théoriques et expérimentales.

Systeme	Pression(GPa)	moment magnetique deSpin ( $\mu_B$ )				
		0	5	10	15	20
Co	Notre travail	1.63	1.57	1.55	1.53	1.52
	Données théoriques	1.69[ 17] 1.55[ 39]	-	-	-	-
	Données expérimentales	1.58[22]	-	-	-	-
CoH	Notre travail	1.29	1.26	1.23	1.21	1.19
	Données théoriques	-	-	-	-	-
	Données expérimentales	-	-	-	-	-



Nous avons décrit à la **figure IV.B.6.** la variation du moment magnétique de spin de Co et CoH en fonction de la pression. On peut voir que le moment magnétique du spin diminue avec l'augmentation de la pression. Cela renforce la théorie précédente qui liait la stabilité du matériau au magnétisme, où une transition de phase était observée à haute pression [35,37]. Selon nos calculs, on peut observer que le moment magnétique du spin décroît de manière linéaire lors de l'augmentation des valeurs de pression pour Co et CoH.



**Figure IV. B. 6.** La variation du moment magnétique de spin de Co et CoH en fonction de la pression.

En raison de la faible distance au plus proche voisin due à l'augmentation de la pression, à une interaction plus faible des électrons de conduction et à une augmentation de la polarisation de la bande de conduction résultant de l'interaction des électrons, qui augmente normalement le moment magnétique du spin, nos calculs montrent le contraire dans la plage de pression considérée.

#### IV. B .4. Constantes élastiques

Connaître l'effet de pression sur la propagation des ondes élastiques permet de comprendre les interactions interatomiques, la stabilité mécanique des solides, les mécanismes de transition de phase et la résistance des matériaux [34]. Cependant, les méthodes traditionnelles de calcul de l'élasticité des solides sous haute pression ne permettent pas de bien les connaître.

Pour mieux comprendre les propriétés mécaniques des matériaux, il est nécessaire de soumettre les propriétés physiques à une contrainte, cela nous permet de calculer certaines propriétés mécaniques telles que la chaleur spécifique, le point de fusion, la température de Debye et le coefficient de dilatation thermique.

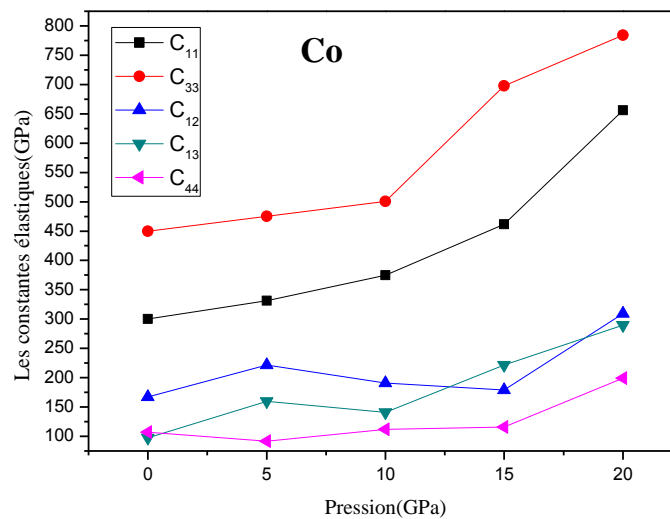
Dans cette étude, nous calculons les constantes élastiques du cobalt Co et de l'hydruure CoH dans l'intervalle de pression variant de 0 GPa à 20 GPa en utilisant un pas de 5 GPa. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **IV. B .4** avec les données expérimentales et théoriques disponibles. A pression nulle et pour le Cobalt Co, nos valeurs sont en bon accord avec l'étude expérimentale réalisée par R. Schober et H. Dederichs [21] et l'étude théorique réalisée par Gerd Steinle-Neumann et al. [34] Les valeurs calculées de C11, C12, C13, C33 et C44 s'écartent dans les limites des valeurs expérimentales de 0,02%, 0,01%, 0,04%, 0,25% et 0,41% du cobalt. Cela signifie que la méthode de calcul utilisée est raisonnable et adéquate. Pour CoH, à notre connaissance, notre travail est le premier à étudier l'effet de pression dans ces propriétés élastiques.

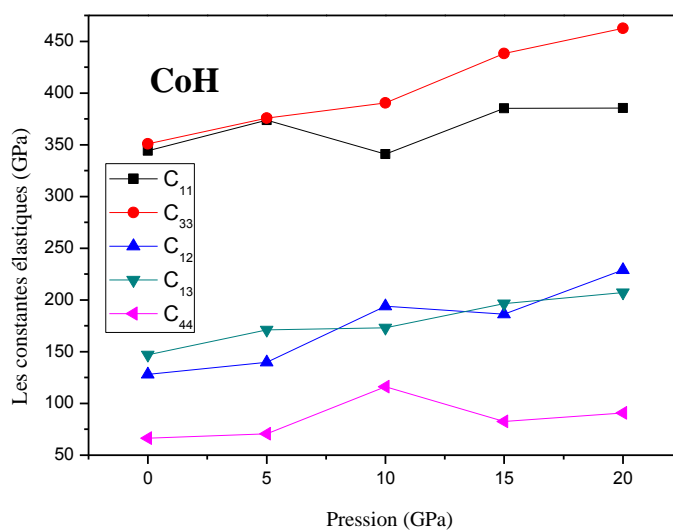
**Tableau IV. B .4:** Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) de Co, CoH sous pression avec des données théoriques [34] et expérimentales [21]

Pression (GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	Volume (Bohr <sup>3</sup> )
	<b>Co</b>					
0	299.93	449.76	167.38	97.59	106.99	73.13
	306 [21]	357 [21]	165 [21]	102 [21]	75 [21]	74.9 [21]
	325 [34]	365 [34]	165 [34]	105 [34]	90 [34]	75.0 [34]
5	331.46	475.36	221.51	159.55	91.65	71.38
	440 [34]	485 [34]	210 [34]	140 [34]	125 [34]	70.0 [34]
10	374.71	500.90	190.82	140.69	111.81	69.79
15	461.71	679.88	178.94	221.40	115.63	68.48
20	655.97	784.01	309.31	289.79	199.29	67.03
	<b>CoH</b>					
0	344.20	350.67	127.99	146.84	66.49	86.01
5	373.70	375.76	139.69	171.05	70.54	84.27

10	340.85	390.46	194.00	173.13	116.04	82.55
15	385.34	438.08	186.19	196.35	82.56	80.97
20	385.37	462.52	228.95	207.11	90.88	79.52

Nous avons également tracés sur **la figure IV.B.7** l'évolution de la constante d'élasticité en fonction de la pression pour Co et CoH. En général, nous pouvons voir que les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  augmentent rapidement avec l'augmentation de la pression pour Co et CoH, sauf pour  $C_{13}$  inférieur à 10 Gpa et pour  $C_{12}$  inférieur à 15 Gpa pour Co et  $C_{11}$  inférieur à 10 Gpa pour CoH. . Par contre, la constante élastique  $C_{44}$  augmente lentement avec la pression croissante pour Co et CoH, sauf en dessous de 10 GPa pour CoH et de moins de 5 GPa pour Co.





**Figure IV. B.7.** La variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  de Co et CoH en fonction de la pression

#### IV. B. 5. Propriétés mécaniques

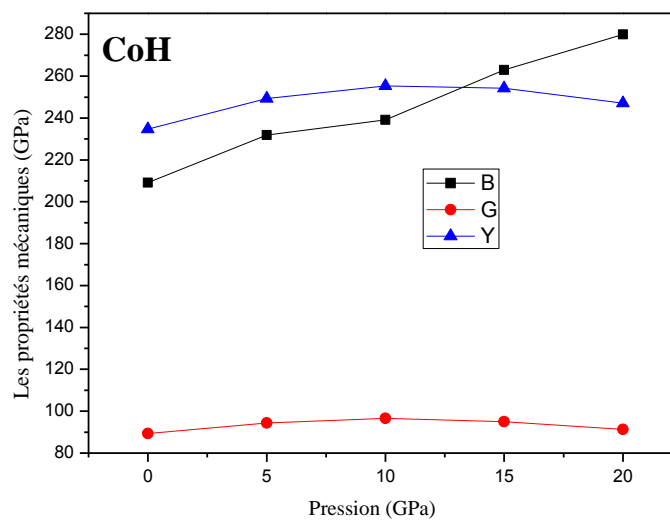
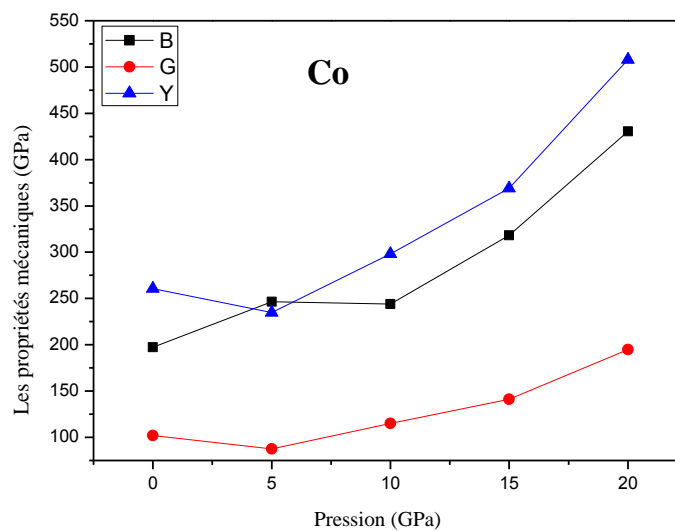
Nos résultats vérifient l'équation (IV. B. 1) qui nous amène à dire que le Cobalt et l'hydruure CoH sont mécaniquement stables à des pressions différentes allant jusqu'à 20 GPa.

Pour mieux comprendre les propriétés mécaniques des matériaux, on peut mesurer la résistance au changement de volume en évaluant le module de masse  $B$ , la résistance au changement de forme en calculant le module de cisaillement  $G$  et la rigidité en calculant le module de jeune  $Y$ .

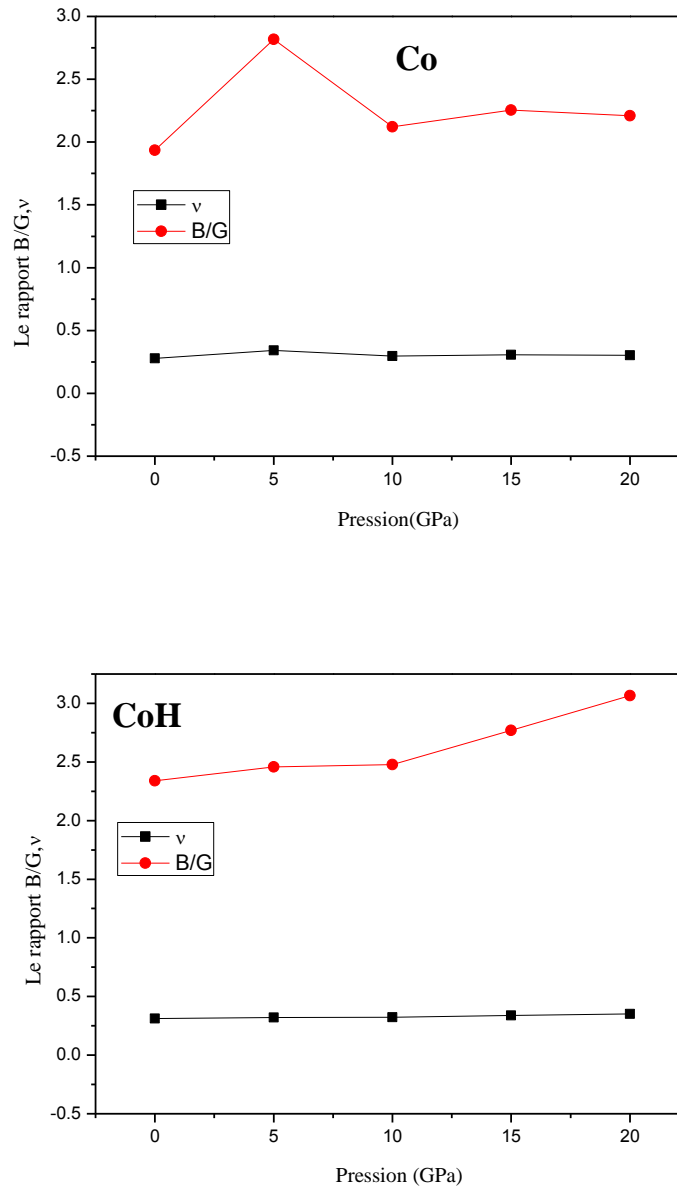
Les variations des propriétés mécaniques (module de masse, module de cisaillement et module de Young) du cobalt Co et de l'hydruure de cobalt CoH en fonction de la pression sont illustrées à la figure IV.B.8 nous avons constaté que le module de masse  $B$  augmente généralement avec la pression, mais pour le module de cisaillement  $G$  et le module de Young  $E$ , qui varient ensemble de la même manière mais avec quelques fluctuations. Nos résultats montrent clairement que la résistance au volume et à la forme change et que la rigidité augmente lorsque la pression augmente à la fois pour Co et CoH. Cependant, les fluctuations observées pour  $G$  et  $Y$  nous permettent éventuellement d'attendre une phase de transition autour des points de fluctuation.

En raison de l'importance du rapport module de masse sur module de cisaillement

(B / G) introduit par Pugh [32] pour comprendre la ductilité et la fragilité des matériaux, nous avons calculé le rapport (B / G) et tracé l'évolution de la Figure IV.B.9 en fonction de la pression, avec le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) qui joue un rôle important dans la description des forces de liaison [40]. On sait qu'une valeur élevée de B / G correspond à la nature ductile, tandis qu'une valeur faible est liée à la fragilité. Comme le montre la figure IV.B.9 le rapport B / G pour Co et CoH est toujours supérieur à 1,75 et augmente avec l'augmentation de la pression, indiquant que la ductilité de la phase est améliorée avec l'augmentation de la pression.



**Figure IV. B. 8.** La variation des propriétés mécaniques (B, G et Y) du Co et du CoH en fonction de la pression



**Figure IV. B. 9 :** La variation du rapport B / G et v pour Co et CoH en fonction de la pression

Par contre, le coefficient de Poisson introduit par Frantsevich et al. [41] évaluent le comportement ductile / fragile d'un matériau. Si  $\nu < 0,26$ , le matériau présente une manière fragile; sinon, il présente une manière ductile. Les ratios de Poisson calculés de Co et CoH sont tracés en fonction de la pression dans la figure IV. B.9. Il est évident que le coefficient de Poisson est toujours supérieur à 0,29 et augmente avec l'augmentation de la pression, ce qui indique que la ductilité de la phase s'améliore à mesure que la pression augmente.

**References**

- [1] O.K. Andersen, Linear methods in band theory. *Phys. Rev B*, 12 (1975) 3060-3083.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kuasnicka, J. Luitz, *An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties*, 2<sup>nd</sup> Edition, Vienna University of Technology, Wien, Austria, 2001.
- [3] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett*, 77 (1996) 3865-3868.
- [4] J. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 45(1992) 13244-13249.
- [5] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, Predicted elastic constants and critical layer thicknesses for cubic phase AlN, GaN, and InN on  $\beta$ -SiC. *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 8423.
- [6] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations *Phys Rev B*, 13 (1976) 5188-5192.
- [7] R. Riane, A. Abdiche, L. Hamerelaine, M. Guemmou, N. Ouaini, S.F. Matar, Ab initio investigations of the electronic and magnetic structures of CoH and CoH<sub>2</sub>. *J. So. S. Sc*, 22 (2013) 77-81.
- [8] G. S. Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen. First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure. *Phys Rev B*, 60 (1999).
- [9] F. D. Murnaghan. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 30 (1944) 244-247.
- [10] C. Paduani. Band structure and Fermi surfaces of alternate structural phases of Co and Rh. *Solid State Communications* 152 (2012) 28–33.
- [11] P.A. Beck, *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements* (1963). Interscience Publishers; New York.
- [12] J.H. Westbrook, *Intermetallic Compounds*, R.E. Krieger Publishing Co., Huntington NY, 1977.
- [13] R. Schober, H. Dederichs, *Elastic Piezoelectric Pyroelectric Piezooptic Electrooptic Constants and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystals*, (1979) Hellwege KH, Hellwege AW (eds.) Landolt Bornstedt, New Series III, Vol. 11a, Springer, Berlin.
- [14] L. Wang, D. Duan, H. Yu, H. Xie, X. Huang, F. Tian, B. Liu, and T. Cui, High-Pressure Formation of Cobalt Polyhydrides: A First-Principle Study, *Inorg. Chem.* 57(2017)181-186.
- [15] M. Wang, J. Binns, M.E. Donnelly, M.P. Alvarez, P. D. Simpson, R.T. Howie. High pressure synthesis and stability of cobalt hydrides, *J. Chem. Phys.* 148 (2018) 144310.

- [16] J. R. Chelikowsky, T. J. Wagener, J. H. Weaver, A. Jin. Valence- And Conduction-Band Densities of States for Tetrahedral Semiconductors: Theory and Experiment. *Phys. Rev. B* 40 (1989) 9644-9651.
- [17] H. P. Meyer, W. Sucksmith, The spontaneous magnetization of cobalt. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 207(1951) 427.
- [18] M. Shafiq, S. Arif , I. Ahmad , S. J. Asadabadi, M. Maqbool ,H.A. R. Aliabad : Elastic and mechanical properties of lanthanide monoxides, *Journal of Alloys and Compounds* 618 (2015) 292–298.
- [19] D.C. Wallace: Thermoelastic Theory of Stressed Crystals and Higher-Order Elastic Constants. *Solid State Phys.* 25(1970) 301-404,
- [20] Jamal M (2012) Hex-elastic, [http://www.wien2k.at/reg\\_user/unsupported/cubic-elastic/](http://www.wien2k.at/reg_user/unsupported/cubic-elastic/).
- [21] R.Schober, H. Dederichs : Elastic, Piezoelectric, Pyroelectric, Piezooptic, Electrooptic Constants and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystals, Hellwege KH, Hellwege AW (Eds.), *Landolt-Börnstein, New Series III, Vol. 11a* (1979).
- [22] M. Born, K. Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences (Clarendon, Oxford, 1956).
- [23] V.V. Brazhkin: High-pressure synthesized materials: treasures and hints. *High Pressure Research*, vol. 27, issue 3, (2007). pp. 333-351.
- [24] J.J. Gilman, *Electronic Basis of the Strength of Materials* (Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2003).
- [25] J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon : Synthesis and Design of Super hard Materials. *Ann. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001).
- [26] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic Compounds: Principle and Practice, Volume I: Principles*, J.H. Westbrook and R.L. Fleischeir, eds., John Wiley and Sons (London, 1995), Ch. 9, p. 195-210.
- [27] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, S. Li, J.M. Schneider: Bonding and classification of nanolayered ternary carbides. *Phys. Rev. B* **70**, 508 (2004).
- [28] O.L. Anderson: A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Solids* 24, 7 (1963) 909-917.
- [29] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, (New York, 1973).
- [30] D. M. Teter, *MRS Bull.* **23**, 22 (1998).
- [31] Z.G. Wu, X.J. Chen, V.V. Struzhkin, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **71**, 214103 (2005).



- [32] S.F. Pugh: Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure Metals. *Philos. Mag.* 45(367) 823–843 (1954).
- [33] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, J.M. Schneider: Structure and bonding of M<sub>2</sub>SbP (M=Ti,Zr,Hf). *Phys. Rev. B* **71**, 193402 (2005).
- [34] G. S. Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen: First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high-pressure. *Phys. Rev. B.* 60 (2), 791-799 (1999).
- [35] M.Uhl, J. Kübler, Exchange-Coupled Spin-Fluctuation Theory: Application to Fe, Co, and Ni, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 334–337.
- [36] P. Söderlind, R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, B. Johansson, Crystal structure and elastic-constant anomalies in the magnetic 3d transition metals. *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 5918-5927.
- [37] C.S. Yoo, P. Söderlind, H. Cynn, The phase diagram of cobalt at high pressure and temperature: the stability of  $\gamma$  (fcc)-cobalt and new  $\epsilon'$ (dhcp)-cobalt, *J. Phys: Condens. Matter*, 10(1998) L311-L318.
- [38] C. Paduani, Band structure and Fermi surfaces of alternate structural phases of Co and Rh, *Solid State Communications* 152 (2012) 28–33.
- [39] I.T. Belash, V.Yu. Malyshev, B.K. Ponomarev, E.G. Ponyatovskii, A.Yu. Sokolov, *Sov. Phys. Solid State* 28 (1986) 741.
- [40] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfesse, J. Sticht, J. Harris, P. C. Schmidt: Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases, *Intermetallics* 11 (2003) 23-32.
- [41] I. N. Frantsevich, F.F.Voronov, S.A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, Frantsevich, I.N., Ed.; Naukova Dumka: Kiev, Ukraine (1983)

# Conclusion Générale

La limitation des ressources en combustibles fossiles a entraîné la recherche active de carburants synthétiques dont la production puisse s'affranchir, à plus ou moins brève échéance, de ces ressources. A long terme, c'est l'hydrogène qui apparaît comme étant le meilleur candidat de remplacement des carburants classiques.

Parmi les possibilités de stockage de l'hydrogène, c'est son absorption dans un hydrure métallique qui constitue la solution la plus attrayante.

La connaissance des propriétés physiques de ces hydrures représente une nécessité majeure pour la technologie de ces réservoirs pour stockage de ce gaz à la surface de ces solides.

Dans cette thèse, dans la première partie, nous avons étudié par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, et magnétiques des sous-hydrures de cobalt (Co) et d'hydrure de cobalt (CoH) en utilisant les deux approximations GGA et LSDA.

On a examiné les propriétés fondamentales des systèmes étudiés dans les deux phases (Hexagonal et Cubique). Les résultats obtenus montrent que tous les systèmes étudiés sont stable dans les deux phases, et que la phase *hcp* est la plus favorable énergétiquement.

Nous avons trouvé à l'état fondamental (à zéro degré Kelvin) que les paramètres de maille de *Co* sont dans la gamme de données expérimentales disponibles et les calculs théoriques précédents. Nous avons aussi calculés le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression pour *Co*, *Co<sub>3</sub>H*, *Co<sub>2</sub>H* et *CoH* à l'état fondamental. Nos résultats montrent que l'insertion de l'atome d'hydrogène à faible concentration dans la matrice de cobalt conduit à une augmentation du volume de cellule unitaire et une augmentation du module de compression.

D'autre part, Les structures de bandes montrent que *Co<sub>3</sub>H*, *Co<sub>2</sub>H* et *CoH* possèdent un caractère métallique parce qu'il n'y a pas de gap entre la bande de valence et la bande de conduction et les orbitales peuvent se déplacer à travers le niveau de Fermi. Elles montrent aussi que l'insertion de plus d'hydrogène dans la cellule unitaire conduit à augmenter le nombre de bandes d'énergies dans la première zone de Brillouin. Ce qui signifie que les systèmes *Co<sub>3</sub>H*, *Co<sub>2</sub>H* et *CoH* maintient l'aspect métallique de cobalt lorsque l'hydrogène de faible concentration est introduit dans la matrice du Cobalt

Les propriétés magnétiques déterminées dans ce travail montrent que le moment magnétique a diminué lorsque la concentration d'hydrogène est stintroduite dans le cobalt

augmentent, mais le caractère magnétique est maintient pour tous systèmes étudiés, ce qui signifié que les systèmes  $Co_2H$ ,  $Co_3H$  et  $CoH$  sont ferromagnétiques comme le cobalt  $Co$ .

Dans la deuxième partie, nous calculons quelque propriétés à différentes pressions, où on a utilisé un logiciel hexagonal-élastique pour calculer les constantes élastiques. Nos résultats montrent que les constantes  $C_{ij}$  sont positives et satisfont aux critères de stabilité mécanique (critères de Born-Huang) pour  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$ , ce qui signifie que les structures hexagonales précédentes sont mécaniquement stables, et on a constaté que les valeurs du module de pression calculées à partir des constantes élastiques ont des valeurs proches de celles obtenues par l'ajustement EOS, et la compatibilité entre les deux méthodes dans l'évolution ascendante de  $B$  pour  $Co$ ,  $Co_3H$ ,  $Co_2H$  et  $CoH$ .

On a aussi déterminé à partir des constantes élastiques, les propriétés mécaniques comme le module de vrac isotrope ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $Y$ ), le rapport anisotrope ( $A$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et la compressibilité. Nos résultats montrent que  $G$  et  $B$  prennent les valeurs maximales pour  $Co_2H$  et  $Co_3H$ , par rapport à  $CoH$ . Nous prévoyons que ces matériaux auront une dureté améliorée.

D'autre part, d'après les valeurs de  $G / B$ , les systèmes  $Co$ ,  $Co_2H$ ,  $Co_3H$  sont fragiles, mais  $CoH$  se comporte ductile. En revanche, les valeurs de  $\mu_M$  permettent de voir que  $CoH$  a la malléabilité maximale, qui est qualitativement corrélée avec les valeurs  $G / B$ , indiquant que la  $CoH$  devrait être le matériau le plus ductile de la série. et les valeurs de coefficient de Poisson varient entre 0,25 et 0,35 pour tous les systèmes étudiés où  $CoH$  a la valeur maximale, on peut donc conclure que les systèmes  $Co$ ,  $Co_2H$ ,  $Co_3H$  sont moins ductiles que  $CoH$ .

Ce qui concerne l'effet de pression sur les propriétés électroniques, magnétiques, élastiques et mécaniques du  $Co$  et du  $CoH$  en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans la plage de pression comprise entre 0 GPa et 20 GPa, nos résultats ont prouvé que l'augmentation de pression entraîne une diminution du volume, paramètres ( $a$ ) et ( $c$ ), mais le rapport  $c / a$  est indépendant de la pression. De plus, le moment magnétique de spin diminue avec l'augmentation de la pression pour le  $Co$  et le  $CoH$ .

Nos résultats révèlent que le  $Co$  et le  $CoH$  sous une pression différente, dans la gamme proposée, sont des métaux sur la base de notre étude des propriétés électroniques sous pression.

Enfin, notre calcul des constantes élastiques et des propriétés mécaniques est atteint avec succès, où il a été prouvé que le Co et le CoH sont mécaniquement stables, et la ductilité est améliorée avec l'augmentation de la pression.



# The Implications of Pressure on Electronic, Magnetic, Mechanical, and Elastic Properties of Cobalt and Cobalt Hydride: DFT Calculation

N. Merabet<sup>1</sup> · A. Abdiche<sup>2,3</sup> · R. Riane<sup>4</sup> · R. Khenata<sup>3</sup> · W. K. Ahmed<sup>5</sup> · S. Bin Omran<sup>6</sup>

Received: 1 March 2020 / Accepted: 10 June 2020  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

## Abstract

In this paper, we have studied the impact of the pressure on the magnetic, elastic, and mechanical properties of the cobalt Co and cobalt hydride CoH using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the generalized gradient approximation (GGA). The obtained results show an excellent agreement with the available experimental and theoretical data at zero pressure, whereas for pressures up to 20 GPa, the results obtained are considered the first quantitative theoretical prediction for cobalt and cobalt hydride. The calculated electronic properties and spin magnetic moment proved that the metallic and ferromagnetic aspects are preserved for both Co and CoH under different pressure values. Moreover, the results achieved for the elastic constants  $C_{ij}$  and the mechanical properties (bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young's modulus  $Y$ , and Poisson's ratio  $\nu$ ) verified that studied systems are mechanically stable under the tested pressure range. Besides, the discussed results reveal the enhancement in the ductility for both Co and CoH with increasing pressure.

**Keywords** Mechanical properties · Pressure effect · DFT · CoH · Magnetic properties

## 1 Introduction

Over the past decades, the main capacity that transition metals to form in the presence of solid hydrogen solutions attracted particular attention of a massive number of studies conducted by many researchers, as theoretically [1–5] and experimentally [6–8] for storing hydrogen, where the Cobalt is the

predominant due to its strong ferromagnetic properties with very high Curie temperature (1388 K) [9].

Recently, some cobalt compounds such as perovskite [10], oxyborate single crystals [11], rhombohedral crystals [12], ludwigite single crystals [13], nanoplates [14], and polycrystalline rare earth cobaltites [15] have attracted considerable attentions from researchers. Some of researchers also focused on studying the effect of temperature on some properties of the compounds that cobalt enters into its composition [16, 17]. On the other side, the magnetic property of Co has necessitated its presence in certain studies [13, 15, 18, 19]. It has also been used through other researchers for comparison studies with some of its peers as transition metals, such as iron Fe [18, 20]. Besides, Zhen Cui et al. [21] indicated that the magnetic semiconductor is given by the adsorption of Co on g-GaN system which would facilitate the design of nano-spintronics and high-efficiency photocatalyst device.

Cobalt is an important transition metal, where the most stable phases are hexagonal close-packed (*hcp*) and face-centered cubic (*fcc*). It exists in the (*hcp*) phase at low temperature ( $< 350$  °C) [22] and transforms into (*fcc*) phase at high temperature ( $\sim 693$  K [23, 24],  $690 \pm 6$  K [25]) or a moderate pressure (0.17 GPa) [23, 24]; while reported body-centered cubic (*bcc*) phase existed, on the contrary, it is unstable [26]. However, experimentally, the nanoparticles

✉ A. Abdiche  
abdiche\_a@yahoo.fr

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Sidi-Belabes, 22000, Sidi-Belabes, Algeria

<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, University of Tiaret, 14000 Tiaret, Algeria

<sup>3</sup> Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

<sup>4</sup> Department of Material Sciences, University of Ibn Khaldoun, 14000 Tiaret, Algeria

<sup>5</sup> Mechanical Department, College of Engineering, UAE University, Al Ain, UAE

<sup>6</sup> Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia



prepared by the chemical synthesis method showed a mixture of the two phases (*fcc* and *hcp*) [22].

On the other side, magnetism plays an essential role in the phase stability of the 3d transition metals [27–30], since the consensus that has been the ground state of Co is (*hcp*) where it is stable by magnetism, but at higher temperatures, the reduction of magnetism destabilizes the (*hcp*) phase and restores the natural tendency of cobalt to be (*fcc*) phase [30–32].

In fact, cobalt is an exceptional attractive metal for hydrogen, unlike other metals that can exothermically dissolve a considerable amount of hydrogen, but its corresponding hydrides do not exist in free nature [33], where two compounds are known for the CoH<sub>x</sub> systems, namely CoH and CoH<sub>2</sub> [34, 35] with a compacted hexagonal phase (*hcp*) and a cubic face-centered structure (*fcc*) for  $x \geq 1$ .

Besides, theoretical and experimental studies have shown that temperature and pressure have a significant impact on the structure of cobalt and hydrogen-based hydrides [36–41], where Co-H system has polymorphic phase transitions and its T–P diagram demonstrates the presence of (*hcp*) and (*fcc*) phases. Basically, at pressures higher than 7 GPa, cobalt hydride is formed at the base of the (*fcc*) modification at high temperature [42, 43]; on the other hand, cobalt hydrides are ferromagnetic similar to Co [34].

The state of materials in different environments has great importance in the physical view to identify its stability and the changes made on these physical properties. Although there are several studies on the Co and CoH, most properties are calculated at 0 GPa specifically [36, 44–47], but in recent years, theoretical and experimental studies [48–51] have adopted a different approach to investigating the impact of the pressure, which plays a significant role in the stability of materials in different environments.

Previously, Choong-Shik Yoo and co-workers have concluded from their theory that the pressure and temperature have an essential effect in the transition phase of cobalt between the three structures existed [32]. Moreover, Raquel Lizárraga and co-authors demonstrated that when the temperature increases, the cobalt (*fcc*) phase energy is close to that of the (*hcp*) phase where the structural phase transition of (*hcp*)-(*fcc*) is observed at around 825 K [52].

Based on our knowledge, no paper investigated the effect of pressure on the Co and CoH which motivate us to investigate the electronic, magnetic, and mechanical properties of the Co and CoH under pressure up to 25 GPa.

The present work is organized as follows: a detailed description of the adopted calculations, which is addressed in the “Method of Calculation” section. The results are organized and discussed in the “Result and Discussion” section. Finally, we have summarized the findings of this work in the “Conclusions” section.

## 2 Method of Calculation

The Co and CoH adopt the hexagonal *hcp* structure with the space groups 194 (*P6<sub>3</sub>/mmc*), where atomic positions are (1/3; 2/3; 1/4) and (2/3; 1/3; 1/4) for Co and (0; 0; 0) and (0; 0; 1/2) for H.

To achieve our calculations, we have used the non-relativistic full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) [53] as implemented in the Wien2k package [54, 55]. The exchange and correlation effects are described within the (GGA) of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [56–58].

After conducting the convergence test, the plane-wave expansion chosen is  $R_{MT} \times K_{max}$  that is equal to 7 and a  $k$  sampling with  $16 \times 16 \times 6$   $k$ -points in the Brillouin zone. We have adopted as muffin tin  $R_{MT}$  radii a value of 1.75 Bohr for Co and 1.1 Bohr for hydrogen H (1 Bohr = 0.529 Å) [55].

For the band structure calculations, we have used the semi-local Becke–Johnson exchange–correlation potential, and its modified form proposed by Tran and Blaha (TB-mBJ approach) was known to predict accurate values for the band gap energies. On the other side, we have applied a denser  $k$ -mesh of 3000  $k$ -points to calculate the total and partial density of states.

The hexagonal-elastic software [59] is used to calculate the elastic properties of the considered systems. The energy approach [60], as implemented in the Wien2k [54], is adopted to obtain reliable results.

## 3 Result and Discussion

### 3.1 Lattice Parameters

Initially, we have carried out the structural properties of Co and CoH at 0 GPa pressure. The considered properties have been estimated by minimizing the total energy as a function of the volume. The equilibrium structural parameters of the cell are adjusted using the Murnaghan state equation [61] that is given by:

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

where  $V_0$  is the equilibrium volume,  $E(V_0)$  is the energy at the equilibrium volume,  $B_0$  is the bulk modulus, and  $B'_0$  is its corresponding derivative.

Results are listed in Table 1 together with the theoretical [26, 41, 62] and experimental published data [63–66], where an excellent harmony is concluded for both Co and CoH.

Through the analysis, we have observed that the experimental values of  $a$ ,  $c$ ,  $V_0$ ,  $B_0$ , and  $B'_0$  slightly deviated within

**Table 1** Structural parameters of Co, CoH with theoretical and experimental data existed

Systems		<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	<i>B</i> (GPa)	<i>B'</i>
Co	Our results	2.49	4.03	10.83	195.83	3.45
	Theoretical data	2.51 <sup>a</sup>	4.07 <sup>a</sup>	11.35 <sup>a</sup>	259.35 <sup>a</sup> , 212 <sup>b</sup>	4.2 <sup>b</sup>
	Experimental data	2.51 <sup>c,d</sup>	4.07 <sup>c,d</sup>	10.87 <sup>e</sup>	224.6 <sup>e</sup> , 190 <sup>f</sup>	4.08 <sup>e</sup> , 3.6 <sup>f</sup>
CoH	Our results	2.62	4.29	12.76	215.83	3.48
	Theoretical data	–	–	12.72 <sup>g</sup>	211.3 <sup>g</sup>	4.48 <sup>g</sup>
	Experimental data	–	–	13.08 <sup>e</sup>	194 <sup>e</sup>	3.5 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Ref [26]

<sup>b</sup> Ref [62]

<sup>c</sup> Ref [63]

<sup>d</sup> Ref [64]

<sup>e</sup> Ref [65]

<sup>f</sup> Ref [66]

<sup>g</sup> Ref [41]

the limits of 0.79%, 0.98%, 0.37%, 3.07%, and 4.16% of the values calculated for cobalt. Besides, the experimental values of *V*<sub>0</sub>, *B*, and *B'* shifted within the limits of 2.45%, 11.25%, and 0.57% of the estimated values for CoH.

Secondly, we have investigated the influence of the pressure on the structural parameters of Co and CoH, by using the unit cell volume parameters predicted in the first part under a series of hydrostatic pressures applied in the range of 0–20 GPa with a step of 5.0 GPa to construct the different parameters of *a* and *c* under pressure using the Murnaghan equation of state [61].

The  $\frac{c}{a}$  ratio under zero pressure calculated by Neumann et al. [62] is 1.615 for Co, and increases up to 1.62 at a specific pressure of approximately 200 GPa. This conclusion is consistent with our calculation of *c/a* ratio, which is equal to 1.62. It was concluded that the  $\frac{c}{a}$  ratio is quasi-independent of the pressure because of the ignored variation in the considered pressure range.

It is well-known that the application of pressure on the crystalline structure leads to an increase in the repulsive force between atoms, which conclude that each of the parameters and the network volume decreases with increasing pressure. Obtained results for the lattice constants *a* and *c* under pressure are described by the following second-order polynomials:

For the Co:

$$a = 2.49 - 0.00417P + 2.85714 \times 10^{-5}P^2 \quad (2)$$

$$c = 4.03 - 0.00676P + 4.62857 \times 10^{-5}P^2 \quad (3)$$

For the CoH:

$$a = 2.62 - 0.00398P + 2.62857 \times 10^{-5}P^2 \quad (4)$$

$$c = 4.29 - 0.00652P + 4.3056 \times 10^{-5}P^2 \quad (5)$$

As illustrated in Fig. 1, the variation of the parameters (*a*) and (*c*) are plotted as a function of the applied pressure (*P*).

We observe a quadratic dependence in the considered pressure range, where the parameter (*a*) decreases from 2.49 to 2.42 Å for Co and from 2.62 to 2.55 Å for CoH, while the parameter (*c*) varies from 4.04 to 3.92 Å for the Co and from 4.29 to 4.18 Å for the CoH that means the pressure performs along both (OX) and (OZ) axes. The same behavior has been observed previously for Co [62].

### 3.2 Electronic Properties

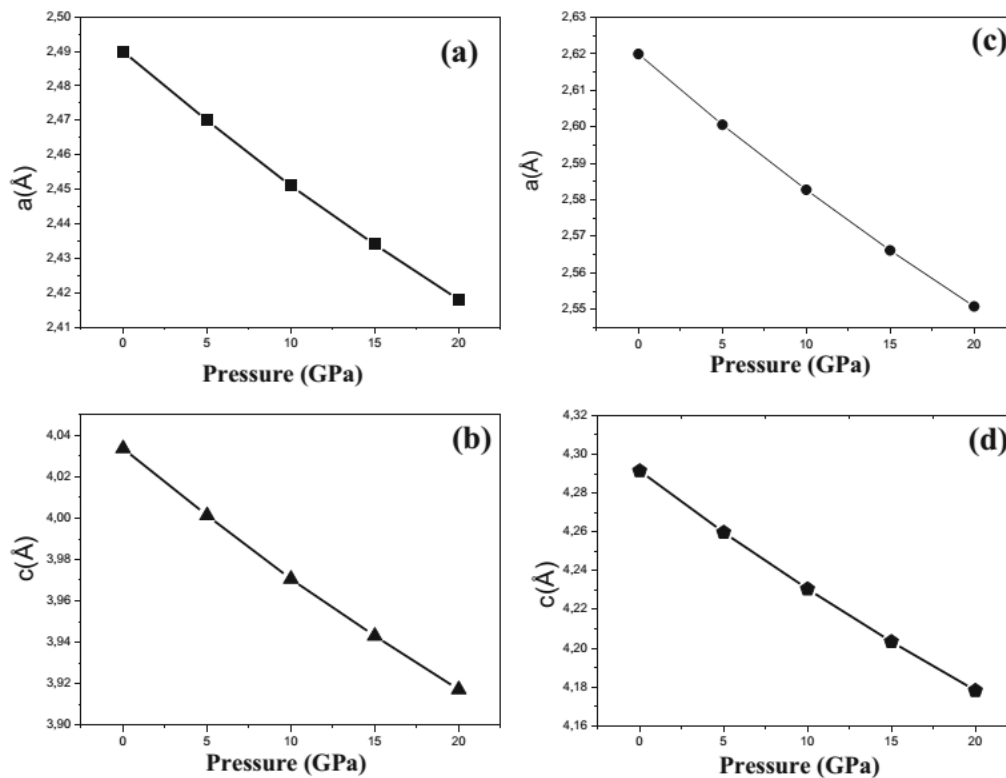
In our adopted approach, the energy band structures calculated by using the GGA approximation of the Co and CoH under different pressure values varying between 0 and 20 GPa are presented in Figs. 2 and 3. It could be concluded from these figures that the metallic aspect is preserved in the considered pressure range for both Co and CoH materials, where a remarkable overlap around the Fermi level is observed.

We have also carried out the total and partial electronic densities of states (TDOS, PDOS) for the Co and CoH by employing a denser *k*-mesh of 3000 *k*-points. Calculations are realized at different pressure values up to 20 GPa. Results are depicted in Figs. 4 and 5, where *E* = 0 indicates the Fermi level *E*<sub>F</sub>. It is evident that the Co and CoH save their metallic character when no symmetry is shown between the up and down density of states.

On the other side, it is understood that the most important contribution in the TDOS is due to the *Cod* orbital in the case of Co. A remarkable reduction of the peak length is seen for the pressures 0, 5, 10, 15, and 20 GPa. The peak length takes the values of 4.49, 4.41, 4.16, 4.08, and 3.94 states/eV, respectively around the energy –1 eV for the spin-up, and the values 4.31, 4.13, 3.96, 3.89, and 3.81 states/eV, respectively around the energy 1 eV for the spin-down respectively.

Generally, for the CoH, the same behavior is observed, where *Cod* is still dominant in the TDOS for the energy region delimited of –7.37 and 7.40 eV, whereas the *Hs* orbital





**Fig. 1** The variation of the parameters  $a$  (a and c) and  $c$  (b and d) respectively for Co and CoH as function of pressure

dominates in the energy region starting from  $-10.12$  to  $-6.68$  eV. It is apparent that the reduction in the length of the  $Co d$  peaks versus the pressure values was taken to be 0, 5, 10, 15, and 20 GPa. The peak lengths are 5.04, 5.14, 4.60, 4.54, and 4.72 states/eV for the spin-up and 4.38, 4.26, 4.17, 3.90, and 3.99 states/eV for the spin-down respectively.

In the same time, the lengths of the peaks of  $H_s$  orbital versus the chosen pressure values of 0, 5, 10, 15, and 20 GPa are 0.158, 0.161, 0.160, 0.160, and 0.141 states/eV for the spin-up and 0.123, 0.138, 0.145, 0.153, and 0.137 states/eV for the spin-down, respectively.

Previously, the electronic properties of Co and CoH were studied at pressure 0 GPa [44, 47, 52, 67] and were identical to our results. Still, at different pressures, any research could not be found regarding the pressure effect. Therefore, our results are the pioneer in this field. On the other hand, the increase in pressure causes a decrease in the density of state of other compounds [51], which proves that our results are reasonable.

### 3.3 Magnetic Properties

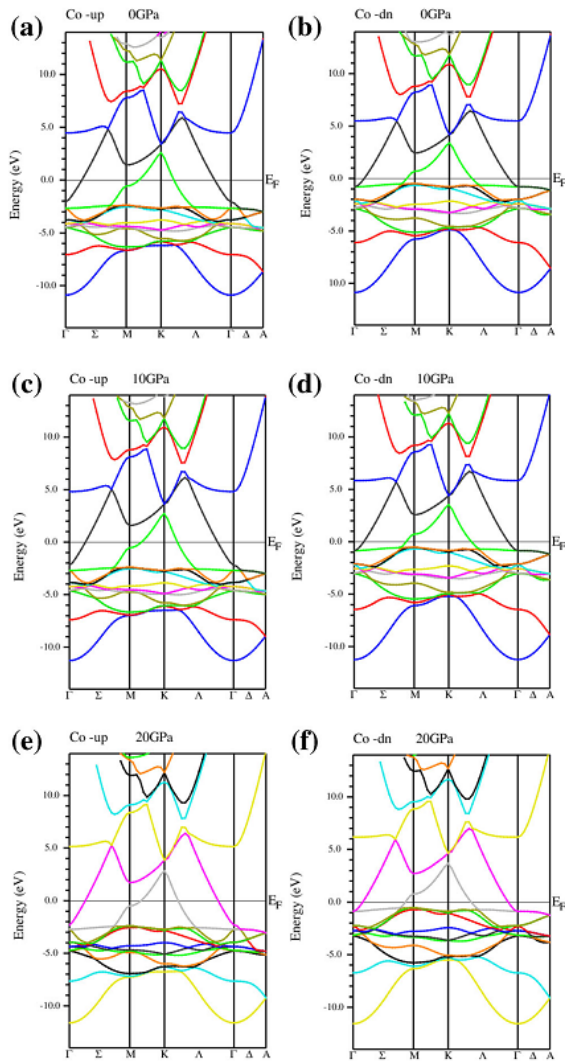
Former researches have confirmed that the cobalt and its hydride are ferromagnetic [34], and the (*hcp*) phases are stable because of its magnetism [30–32]. We estimated in this

section the spin magnetic moment under different pressure values, and we reported the obtained results in Table 2 together with other theoretical and experimental data.

From this table, it is clear that the magnetic moment of spin calculated in this investigation at 0 GPa is in good agreement with the experimental [68] and theoretical results available [26, 62] for Co. However, for CoH (*hcp*) and effect of pressure, this work is the first calculated spin magnetic moment under different pressures.

Interestingly, we have depicted in Fig. 6 the variation of the spin magnetic moment of Co and CoH as a function of the pressure. It can be seen that the spin magnetic moment decreases with the increase of the pressure. This supports the previous theory that links the material stability to magnetism, as a phase transition from (*hcp*) to (*fcc*) is expected at high pressure [52] (above 100 GPa [32]), where the magnetism is suppressed, and the non-magnetic (*fcc*) phase is lower in energy than the non-magnetic (*hcp*) [52].

Because of the smaller distance to the nearest neighbor due to the pressure increase, a little interaction of the conduction electrons, and an increase of the polarization of the conduction band resulting from electron interaction, which increases the spin magnetic moment typically, our calculations illustrate the reverse effect under the considered pressure range.

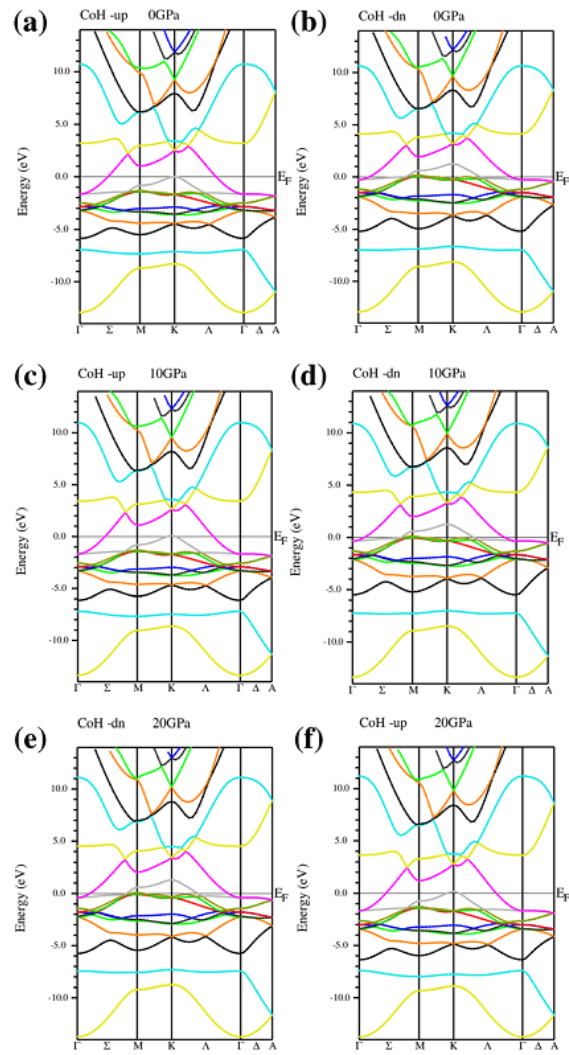


**Fig. 2** The band structure for pressure for majority spins (up) and minority spins (down) of Co at pressures 0 GPa (a and b), 10 GPa (c and d), and 20 GPa (e and f) respectively

### 3.4 Elastic Constants

In general, knowledge of the pressure effect on the propagation of elastic waves makes it possible to understand interatomic interactions, mechanical stability of solids, phase transition mechanisms, and resistance of materials [62]. However, traditional methods for calculating the elasticity of solids under high pressure are not going to allow us to explore them perfectly.

For the better understanding of the mechanical properties of materials, it is necessary to perform a stress on physical structures. This allows us to calculate different mechanical properties such as the specific heat, the



**Fig. 3** The band structure for pressure for majority spins (up) and minority spins (down) of CoH at pressures 0 GPa (a and b), 10 GPa (c and d), and 20 GPa (e and f) respectively

melting point, the Debye temperature, and the coefficient of thermal expansion.

In this study, we have computed the elastic constants for the Co and CoH under the pressure range varying from 0 to 20 GPa in a step of 5.0 GPa. The calculated results are presented in Table 3 along with available experimental and theoretical data. Initially, at zero pressure, the results of cobalt (Co) are well satisfied with the experimental results of R. Schober and H. Dederichs [66] and with the theoretical study of GerdSteinle-Neumann et al. [62]. Mainly, the calculated values of  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ , and  $C_{44}$  deviate within the limits by 0.02%, 0.01%, 0.04%, 0.25%, and 0.41% of cobalt experimental values. This means that the employed method for

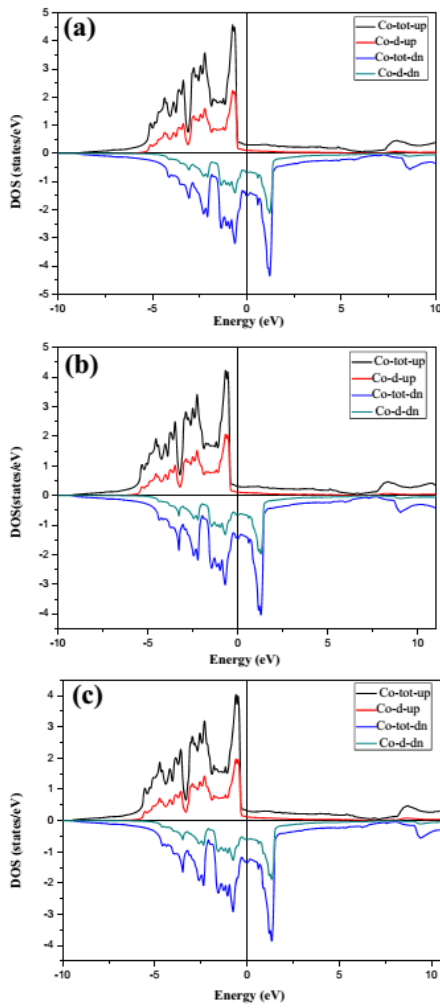


Fig. 4 The density of states for Co at 0 GPa (a), 10 GPa (b), and 20 GPa (c)

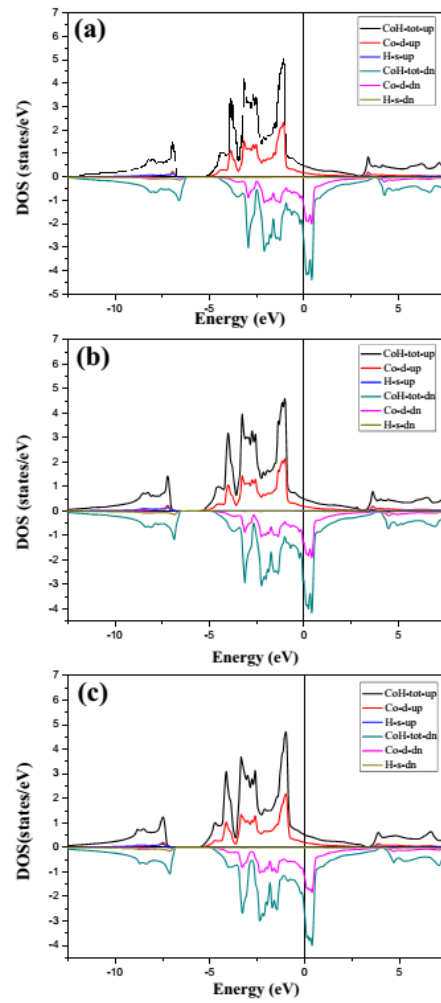


Fig. 5 The density of states for CoH at 0 GPa (a), 10 GPa (b), and 20 GPa (c)

calculation is reasonable and adequate. For CoH, as per our knowledge, the present work is the first study under applied pressure effect in elastic properties.

Besides, we have plotted the results of the elastic constants as a function of the pressure for Co and CoH, as shown in Fig. 7. In general, it is apparent that the elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ , and  $C_{33}$  increase rapidly with increasing pressure for Co and CoH, except for  $C_{13}$  under 10 GPa,  $C_{12}$  under 15 GPa for Co, and  $C_{11}$  under 10 GPa for CoH. On the other hand, the elastic constant  $C_{44}$  increases slowly with pressure rise for Co and CoH except under 10 GPa for CoH and below 5.0 GPa for Co.

### 3.5 Mechanical Properties

The stability criteria of the hexagonal structure are expressed by Eq. (5) [69] which proved the importance

Table 2 Spin magnetic moment ( $\mu_B$ ) of Co, CoH under pressure with theoretical and experimental data existed

	Pressure (GPa)	Spin magnetic moment ( $\mu_B$ )				
		0	5	10	15	20
Co	Our work	1.63	1.57	1.55	1.53	1.52
	Theoretical data	1.69 <sup>a</sup> , 1.55 <sup>b</sup>	–	–	–	–
	Experimental data	1.58 <sup>c</sup>	–	–	–	–
CoH	Our work	1.29	1.26	1.23	1.21	1.19
	Theoretical data	–	–	–	–	–
	Experimental data	–	–	–	–	–

<sup>a</sup> Ref [26]

<sup>b</sup> Ref [62]

<sup>c</sup> Ref [68]

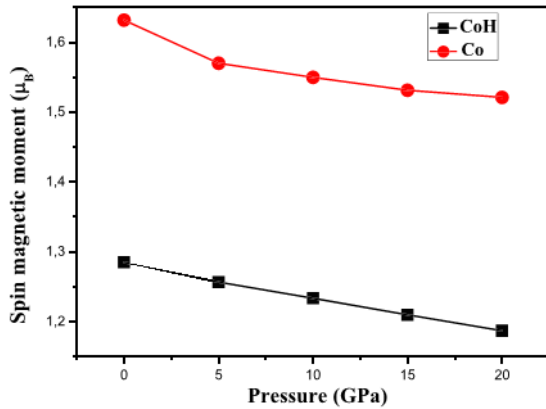


Fig. 6 The variation of the spin magnetic moment of Co and CoH as function of pressure

of elastic properties in determining the mechanical stability of solid.

$$C_{11} > 0, C_{66} = C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (5)$$

Our results verify Eq. (5) indicating the mechanical stability of both Co and CoH for different pressures up to 20 GPa.

To better understand the mechanical properties of materials, the resistance to volume change can be measured by evaluating the bulk modulus  $B$ , the resistance to shape change by calculating the shear modulus  $G$ , and the rigidity by

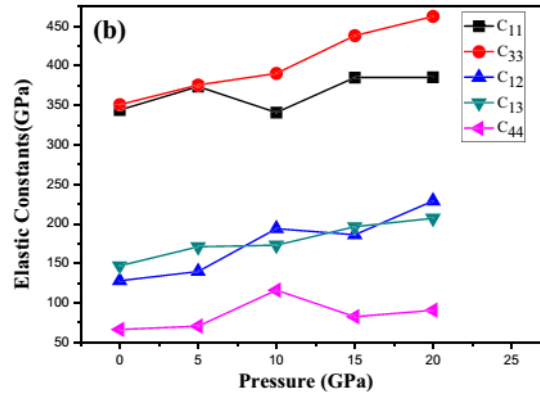
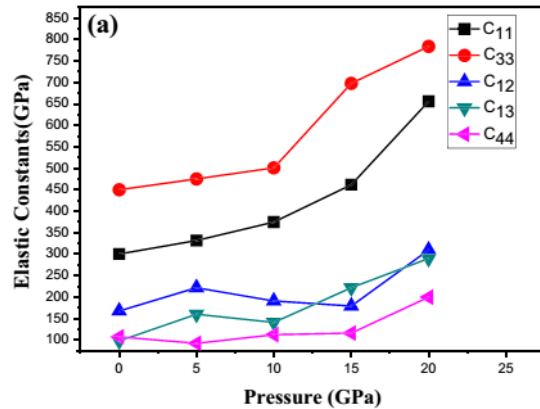


Fig. 7 The variation of elastic Constants  $C_{ij}$  of Co (a) and CoH (b) as function of pressure

Table 3 Elastic constants ( $C_{ij}$ ) of Co, CoH under pressure with theoretical [62] and experimental [66] data existed

Pressure (GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	Volume (Bohr <sup>3</sup> )
<b>Co</b>						
0	299.93	449.76	167.38	97.59	106.99	73.13
	306 <sup>a</sup>	357 <sup>a</sup>	165 <sup>a</sup>	102 <sup>a</sup>	75 <sup>a</sup>	74.9 <sup>a</sup>
	325 <sup>b</sup>	365 <sup>b</sup>	165 <sup>b</sup>	105 <sup>b</sup>	90 <sup>b</sup>	75.0 <sup>b</sup>
5	331.46	475.36	221.51	159.55	91.65	71.38
	440 <sup>b</sup>	485 <sup>b</sup>	210 <sup>b</sup>	140 <sup>b</sup>	125 <sup>b</sup>	70.0 <sup>b</sup>
10	374.71	500.90	190.82	140.69	111.81	69.79
15	461.71	679.88	178.94	221.40	115.63	68.48
20	655.97	784.01	309.31	289.79	199.29	67.03
<b>CoH</b>						
0	344.20	350.67	127.99	146.84	66.49	86.01
5	373.70	375.76	139.69	171.05	70.54	84.27
10	340.85	390.46	194.00	173.13	116.04	82.55
15	385.34	438.08	186.19	196.35	82.56	80.97
20	385.37	462.52	228.95	207.11	90.88	79.52

<sup>a</sup> Ref [66]

<sup>b</sup> Ref [62]

computing the Young's modulus  $Y$ . These parameters can be computed using the following equations [70–74]:

$$B_H = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (6)$$

$$G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (7)$$

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (8)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (9)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (10)$$

$$G_R = \frac{\left\{\frac{5}{2}\right\} \left\{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]C_{55}C_{66}\right\}}{\left\{3B_V C_{55}C_{66} [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]^2 (C_{55} + C_{66})\right\}} \quad (11)$$

The Young's modulus and Poisson's ratio can be calculated using the Voigt–Reuss–Hill approximation [75]:



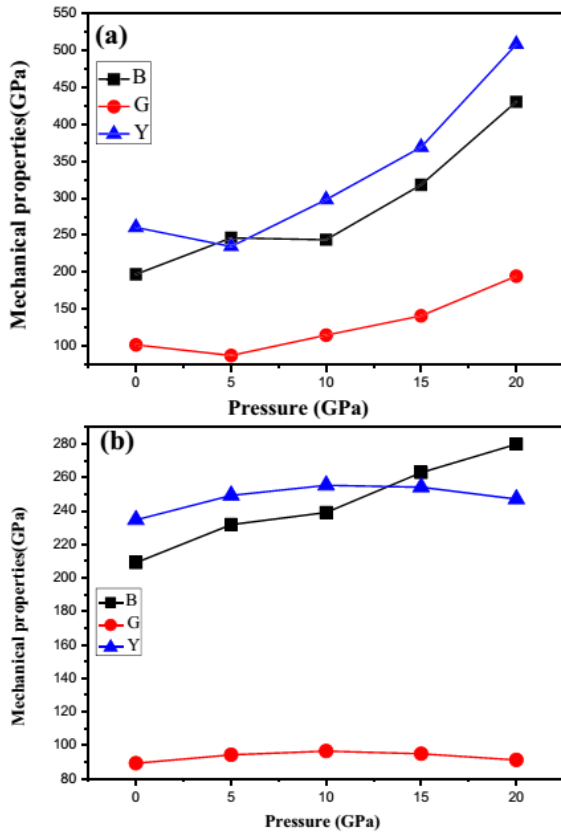


Fig. 8 The variation of mechanical properties (*B*, *G*, and *Y*) of Co (a) and CoH (b) as function of pressure

$$Y = \frac{9BG}{(3B + G)} \tag{12}$$

$$\nu = \frac{(3B - E)}{6B} \tag{13}$$

The variation of mechanical properties (bulk modulus, shear modulus, and Young’s modulus) for the Co and CoH as a function of pressure are shown in Fig. 8. It is seen that the bulk modulus *B* increases with increasing pressure. For CoH, it found that both shear modulus *G* and Young’s modulus *Y* slowly decrease for pressures greater than 10 GPa. Apparently, our results reveal clearly that the resistance to volume, shape changes, and rigidity increases when the pressure increases for both Co and CoH.

Due to the importance of the ratio of bulk modulus to shear modulus (*B/G*) introduced by Pugh [76] in understanding the ductility and fragility of materials, we have calculated the ratio (*B/G*) and plotted its evolution as a function of the pressure in Fig. 9. The Poisson’s ratio ( $\nu$ ), which plays an essential role in the description of the bonding forces [77], is also plotted in Fig. 9. It is known that a high value of *B/G* corresponds to the

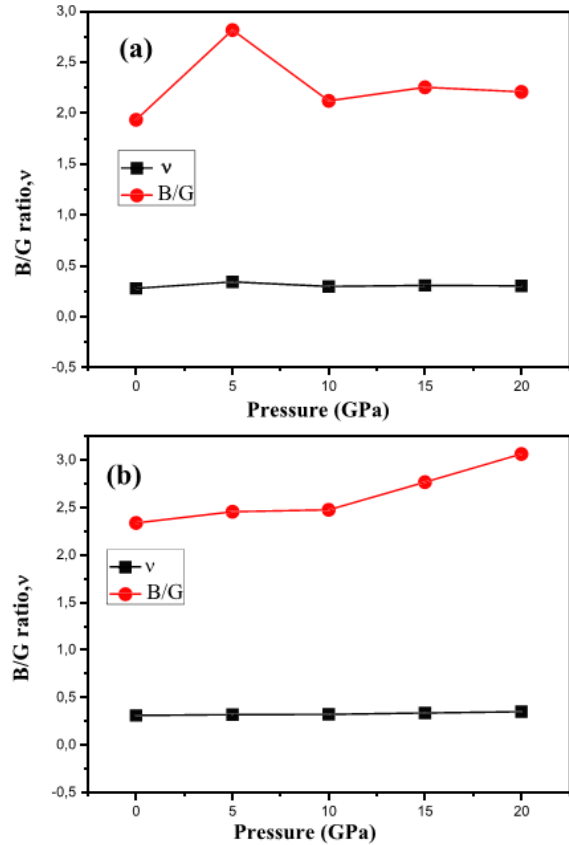


Fig. 9 The variation of *B/G* ratio and  $\nu$  for Co (a) and CoH (b) as function of pressure

ductile nature, while a low value correlated with fragility. As shown in Fig. 9, the *B/G* ratio for Co and CoH is always greater than 1.75 and increases with pressure growth, indicating that the ductility of the phase is positively developed with increasing pressure.

On the other hand, the Poisson’s ratio introduced by Frantsevich et al. [78] assessed the ductile/brittle behavior of a material. If  $\nu < 0.26$ , the material exhibits a brittle manner; otherwise, the ductility is predominated. The calculated Poisson’s ratios of Co and CoH are plotted as a function of pressure in Fig. 4. It is evident that the Poisson’s ratio is always higher than 0.29 and increases with growing pressure levels. Besides, it is indicated that the ductility of the phase is improved as the pressure increases.

### 4 Conclusions

We have investigated the pressure effect on electronic, magnetic, elastic, and mechanical properties of Co and CoH by

employing the linearized augmented plane wave method using the GGA.

In the range of pressure which comprises between 0 and 20 GPa, our results have proved that the increase of pressure leads to a decreased volume, parameters ( $a$ ) and ( $c$ ), but the ratio  $c/a$  is independent of pressure. Also, the spin magnetic moment decreases with increasing pressure for the Co and CoH.

Our findings reveal that both Co and CoH under different pressures, in the proposed range, are metals based on our study of electronic properties under pressure.

Finally, our computations of elastic constants and mechanical properties are successfully attained, where it has been proved that the Co and the CoH are mechanically stable, and the ductility is improved with increasing pressure.

**Funding Information** The author S. Bin Omran acknowledges the financial support of Research Supporting project number (RSP-2020-82), at King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia

## References

- Setten, M., de Wijs, G.A., et al.: Phys. Rev. B. **76**(7), 075125 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075125>
- Lee, H., Choi, W.I., Nguyen, M.C., Cha, M., Moon, E., Ihm, J.: Ab initio study of dihydrogen binding in metal-decorated polyacetylene for hydrogen storage. Phys. Rev. B. **76**(19), 195110 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195110>
- Yang, F.H., Yang, R.T.: Ab initio molecular orbital study of adsorption of atomic hydrogen on graphite: insight into hydrogen storage in carbon nanotubes. Carbon. **40**(3), 437–444 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00199-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00199-3)
- Banerjee, P., Das, G.P.: 3d-transition metal induced enhancement of molecular hydrogen adsorption on Mg (0001) surface: an Ab-initio study. Journal of Rheology. **173**(1), 080028 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4947906>
- Varunaa, R., Ravindran, P.: Potential hydrogen storage materials from metal decorated 2D-C2N: an ab initio study. Phys. Chem. Chem. Phys. **21**(45), 25311–25322 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9CP05105H>
- Garrier, S., Chaise, A., Rango, P., Marty, P., Delhomme, B., Fruchart, D., Miraglia, S.: MgH<sub>2</sub> intermediate scale tank tests under various experimental conditions. Int. J. of Hydrogen Energy. **36**(16), 9719–9726 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.017>
- Liu, Y., Zou, J., Zeng, X., Ding, W.: Study on hydrogen storage properties of Mg–X (X = Fe, Co, V) nano-alloys co-precipitated from solution. RSC Adv. **5**(10), 7687–7696 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4RA12977F>
- Wang, Y., Lü, S., Zhou, Z., Zhou, W., Guo, J., Lan, Z.: Effect of transition metal on the hydrogen storage properties of Mg–Al alloy. J. Mater. Sci. **52**, 2392–2399 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0533-0>
- Kittel, C.: Introduction to solid state physics, 5th edn. Wiley Eastern Ltd (1976)
- Dudnikov, V.A., Orlov, Y.S., Gavrilkin, S.Y., Gorev, M.V., Vereshchagin, S.N., Solovyov, L.A., Perov, N.S., Ovchinnikov, S.G.: Effect of Gd and Sr ordering in A sites of doped Gd<sub>0.2</sub> Sr<sub>0.8</sub> CoO<sub>3-δ</sub> perovskite on its structural, magnetic, and thermodynamic properties. J. Phys. Chem. C. **120**(25), 13443–13449 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04810>
- Knyazev, Y.V., Kazak, N.V., Platonov, M.S., Ivanova, N.B., Bezmaternykh, L.N., Arauzo, A., Bartolomé, J., Ovchinnikov, S.G.: Disorder- and correlation-induced charge carriers localization in oxyborate MgFeBO<sub>4</sub>, Mg<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>FeBO<sub>4</sub>, CoFeBO<sub>4</sub> single crystals. J. Alloys. Compd. **642**, 232–237 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.056>
- Men'shikov, V.V., Rudenko, V.V., Tugarinov, V.I., Vorotynov, A.M., Ovchinnikov, S.G.: Uniaxial magnetic anisotropy of rhombohedral CoCO<sub>3</sub> crystals at T = 0 K. Phys. Solid State. **56**(3), 468–472 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063783414030196>
- Kazak, N.V., Ivanova, N.B., Rudenko, V.V., Vasil'ev, A.D., Velikanov, D.A., Ovchinnikov, S.G.: Low-field magnetization of ludwigites Co<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> and Co<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> (x ≈ 0.14). Phys. Solid State. **51**(5), 966–969 (2009). <https://doi.org/10.1134/S1063783409050138>
- Najarzadegan, M., Karimzadeh, F., Salimijazi, H.R., Adhami, S.: The effect of reduction process parameters on magnetic and structural properties of SmCo/Co nanocomposites. J. Supercond. Nov. Magn. **33**(3), 783–793 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05257-8>
- Ivanova, N.B., Kazak, N.V., Michel, C.R., Balaev, A.D., Ovchinnikov, S.G.: Low-temperature magnetic behavior of the rare-earth cobaltites GdCoO<sub>3</sub> and SmCoO<sub>3</sub>. Phys. Solid State. **49**(11), 2126–2131 (2007). <https://doi.org/10.1134/S1063783407110182>
- Orlov, Y.S., Solovyov, L.A., Dudnikov, V.A., Fedorov, A.S., Kuzubov, A.A., Kazak, N.V., Voronov, V.N., Vereshchagin, S.N., Shishkina, N.N., Perov, N.S., Lamonova, K.V., Babkin, R.Y., Pashkevich, Y.G., Anshits, A.G., Ovchinnikov, S.G.: Structural properties and high-temperature spin and electronic transitions in GdCoO<sub>3</sub>: experiment and theory. Phys. Rev. B. **88**(23), 235105 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.235105>
- Dudnikov, V.A., Orlov, Y.S., Kazak, N.V., Fedorov, A.S., Solov'yov, L.A., Vereshchagin, S.N., Burkov, A.T., Novikov, S.V., Ovchinnikov, S.G.: Thermoelectric properties and stability of the Re<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (Re = Gd, Dy) complex cobalt oxides in the temperature range of 300–800 K. Ceram. Int. **45**(5), 5553–5558 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.013>
- Knyazev, Y.V., Kazak, N.V., Nazarenko, I.I., Sofronova, S.N., Rostovtsev, N.D., Bartolome, J., Arauzo, A., Ovchinnikov, S.G.: Effect of magnetic frustrations on magnetism of the Fe<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> and Co<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> ludwigites. J. Magn. Magn. Mater. **474**, 493–500 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.126>
- Hsu, H.S., Chang, Y.Y., Chin, Y.Y., Lin, H.J., Chen, C.T., Sun, S.J., Zharkov, S.M., Lin, C.R., Ovchinnikov, S.G.: Exchange bias in graphitic C/Co composites. Carbon. **114**, 642–648 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.060>
- Kazak, N.V., Platonov, M.S., Knyazev, Y.V., Ivanova, N.B., Zubavichus, Y.V., Veligzhanin, A.A., Vasiliev, A.D., Bezmaternykh, L.N., Bayukov, O.A., Arauzo, A., Bartolomé, J., Lamonova, K.V., Ovchinnikov, S.G.: Crystal and local atomic structure of MgFeBO<sub>4</sub>, Mg<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>FeBO<sub>4</sub> and CoFeBO<sub>4</sub>: effects of Co substitution. Phys. Status Solidi. B. **252**(10), 2245–2258 (2015). <https://doi.org/10.1002/pssb.201552143>
- Cui, Z., Bai, K., Wang, X., Li, E., Zheng, J.: Electronic, magnetism, and optical properties of transition metals adsorbed g-GaN. Physica E. **118**, 113871 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113871>
- Manjunatha, M., Reddy, G.S., Mallikarjuniah, K.J., Damle, R., Ramesh, K.P.: Determination of phase composition of cobalt nanoparticles using <sup>59</sup>Co internal field nuclear magnetic resonance. J. Supercond. Nov. Magn. **32**(10), 3201–3209 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5083-7>
- Andreev, A.S., Lacaille, J.B.E., Lapina, O.B., Gerashenko, A.: Thermal stability and hcp–fcc allotropic transformation in supported Co metal catalysts probed near operando by ferromagnetic









## Results and Discussion

### Structural properties

With the purpose of evaluating the hydrogen insertion effects on the electronic structure of Cobalt, two Cobalt sub-hydrides configurations were considered for different concentrations of hydrogen namely respectively Co<sub>2</sub>H (p63mc (186)), Co<sub>2</sub>H (P<sub>3</sub>m1(164)). And we studied Co (p63 mmc (194)) and CoH (p63 mmc (194)) for compared.

Firstly, we optimized the structural parameters like lattice constant  $a_0$  and  $\frac{dE}{dV}$ , the bulk modulus and its pressure derivative for Co, Co<sub>3</sub>H, Co<sub>2</sub>H and CoH systems. These parameters are predicted by optimizing the volume, i.e. minimizing the total energy of the unit cell with respect to the variation in its volume.

The unit cell energy versus volume plots for the four configurations are shown in Figure 1 give the minimum position of the equation of state (EOS) [18].

The values of structural parameters like lattice constant, bulk modulus, the pressure derivative of bulk modulus and the unit cell volume as well as energy for compact hexagonal phases within PBE-GGA and LSDA exchange-correlation are given in Table 1 and are in reasonable agreement with the available experiments and theoretical calculations.

In this calculation, we considered a number of configurations for the insertion of hydrogen into cobalt. Our results show that this insertion with different hydrogen concentrations has the effect of increasing the volume of the unit cell and the bulk modulus.

### Elastic properties

The elastic properties of solids are important because they relate

to different basic solid-state properties like brittleness, ductility and anisotropy. Practical applications related to the mechanical properties of solids such as load flexion, thermo elastic stress, internal deformation, sound velocities and fracture toughness require knowledge of elastic constants [19-23]. In addition, the elastic constants give the relation between the mechanical and dynamic properties with regard to the forces present in the solids. We know that there are five independent elastic constants for hexagonal symmetry, called  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  and  $C_{44}$  [24].

Our calculated values for Co, Co<sub>3</sub>H, Co<sub>2</sub>H and CoH systems at ambient pressure are listed in Table 2.

For hexagonal systems, criteria for mechanical stability the  $C_i$  constants for all systems studied are positive and satisfy the Born-Huang criteria [25]:

$$C_{12} > 0, C_{33} > 0, C_{66} = (C_{11} - C_{12}) > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})(C_{33}^2 - 2C_{13}^2) > 0,$$

The agreement of elastic constants calculated for cobalt with experimental results without pressure is excellent with a mean squared error of less than 20 GPa. Therefore the CoH, Co<sub>2</sub>H and Co<sub>3</sub>H hexagonal structures are mechanically stable, knowing that we do not have experimental data on elasticity properties and we hope that future experimental measurements will test our calculated predictions.

### Mechanical properties

We can determined the mechanical properties from the elastic constants like the isotropic bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (Y), anisotropic ratio (A), Poisson's ratio ( $\nu$ ), and the compressibility .

To estimate these properties, foremost two schemes of approximations are typically used, that are Voigt (V) [26] and

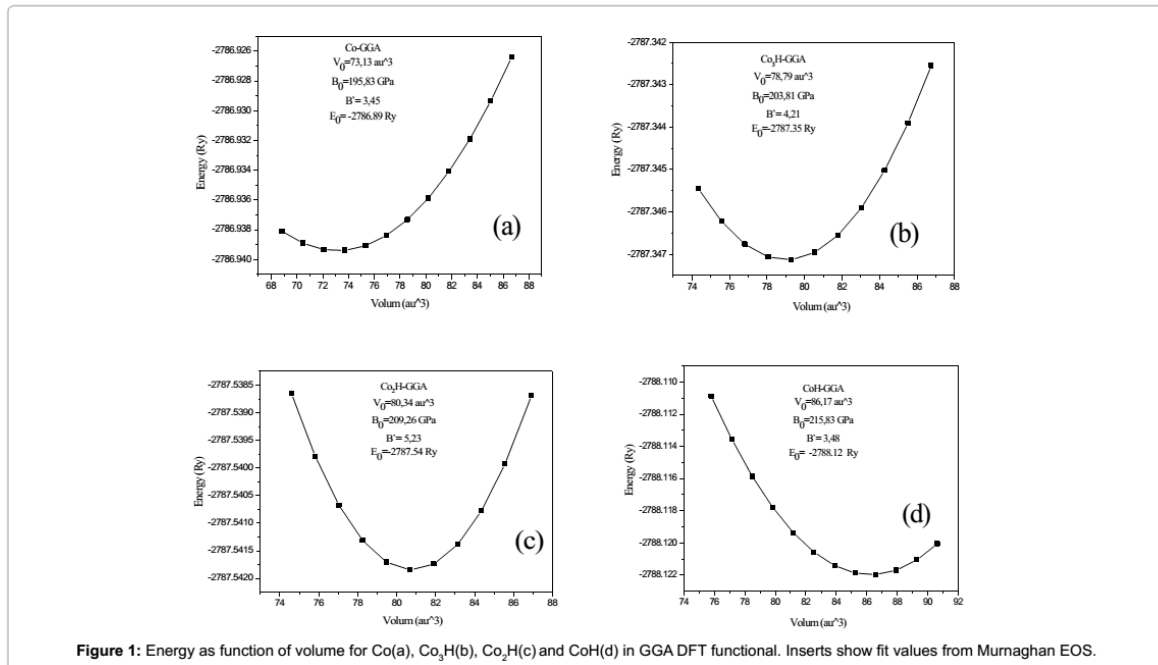


Figure 1: Energy as function of volume for Co(a), Co<sub>3</sub>H(b), Co<sub>2</sub>H(c) and CoH(d) in GGA DFT functional. Inserts show fit values from Murnaghan EOS.









Without these points, we conclude that the sub-hydrides of cobalt are a strong ferromagnetic, when the character d-Co is dominant for all systems studied and they have metallic character, like Co, and this systems are mechanically stable at the ambient conditions.. It is our ambition that these calculations will inspire further experimental research on these systems.

#### References

1. Wojciechowska M, Haber J, Lomnicki S, Stoch J (1999) Structure and catalytic activity of double oxide system: Cu-Cr-O supported on MgF<sub>2</sub>. J Mol Catal A 141: 155.
2. Rao CNR (1989) Annu Rev Phys Chem 40: 291.
3. West R, Hill AF, Fink MJ (2008) Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press, USA.
4. Lipshutz BH, Chrisman W, Noson K (2001) Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by [Ph<sub>3</sub>P(CuH)]<sub>6</sub>. J Organomet Chem 624: 367-371.
5. Ren Y, Xu X, Sun K, Xu J (2005) A new and effective method for providing optically active monosubstituted malonitriles: selective reduction of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated dinitriles catalyzed by copper hydride complexes. Tetrahedron: Asymmetry 16: 4010-4014.
6. Veillard A (1991) Ab initio calculations of transition-metal organometallics: Structure and molecular properties. Chem Rev 91: 743-766.
7. Fedotov VK, Antonov VE, Antonova TE, Bokhenkov EL, Dörner B, et al. (1999) Journal of Alloys and Compounds 291: 1-7.
8. Belov MP, Isaev EI, Vekilov Yu KH (2011) Ab initio lattice dynamics of CoH and NiH. Journal of Alloys and Compounds 509: 857-859.
9. Paduani C (2012) Band structure and Fermi surfaces of alternate structural phases of Co and Rh. Solid State Communications 152: 28-33.
10. Yoo CS, Cynn H, Soderlind P, Iota VV (2000) New  $\beta$  (fcc)-cobalt to 210 GPa. Phys Rev Lett 84: 4132-4135.
11. Andersen OK (1975) Linear methods in band theory. Physical Review B. Phys Rev B 12: 3060.
12. Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J, et al. An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties, K Schwarz Technical Universitat, Wien, Austria, 2001.
13. Perdew JP, Burke S, Ernzerhof M (1996) Phys Rev Lett 77: 3865.
14. Perdew J, Wang Y (1992) Phys Rev B 45: 13244.
15. Monkhorst HJ, Pack JD (1976) Phys Rev B 13: 5188.
16. Jamal M (2012) Hex-elastic, [http://www.wien2k.at/reg\\_user/unsupported/cubic-elast/](http://www.wien2k.at/reg_user/unsupported/cubic-elast/).
17. Stadler R, Wolf W, Podloucky R, Kresse G, Furthmüller J, et al. (1996) Ab initio calculations of the cohesive, elastic, and dynamical properties of CoSi<sub>2</sub> by pseudopotential and all-electron techniques. Phys Rev B 54: 1729.
18. Murnaghan FD (1947) The compressibility of media under extreme pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30: 244-247.
19. Beck PA (1963) Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements. Interscience Publishers, New York.
20. Nević MV, Westbrook JH (1977) Intermetallic Compounds, R.E. Krieger Publishing Co, Huntington NY.
21. Neumann GS, Ronald LS, Cohen E (1999) Phys Rev B 60.
22. Schober R, Dederichs H (1979) Elastic Piezoelectric Pyroelectric Piezooptic Electrooptic Constants and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystals, Hellwege KH, Hellwege AW (eds.) Landolt Bornstedt, New Series III, Vol. 11a, Springer, Berlin.
23. Shafiq M, Arif S, Ahmad I, Asadabadi SJ, Maqbool M, et al. (2015) Elastic and mechanical properties of lanthanide monoxides. Journal of Alloys and Compounds 618: 292-298.
24. Wallace DC (1970) Thermoelastic theory of stressed crystals and higher-order elastic constants. Solid State Phys 25: 301-404.
25. Born M, Huang K (1956) Dynamical Theory of Crystal Lattices. Clarendon press.
26. Brazhkin VV (2007) High-pressure synthesized materials: treasures and hints. High Pressure Res 27: 333-351.
27. Gilman JJ (2003) Electronic Basis of the Strength of Materials (Cambridge University Press: Cambridge, UK).
28. Haines J, Leger JM, Bocquillon G (2001) Synthesis and design of superhard materials. Ann Rev Mater Res 31: 1.
29. Mehl MJ, Barry BM, Papaconstantopoulos DA (1995) Intermetallic Compounds: Principle and Practice, Volume I: Principles, Westbrook JH, Fleischer RL (eds.) John Wileyand Sons, London, Ch. 9, pp: 195-210.
30. Sun Z, Music D, Ahuja R, Li S, Schneider JM (2004) Bonding and classification of nanolayered ternary carbides. Phys. Rev. B 70: 508.
31. Anderson OL (1963) A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. J Phys Chem. Solids 24: 909-917.
32. Schreiber E, Anderson OL, Soga N (1973) Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill.
33. Haines J, Leger JM, Bocquillon G (2001) Synthesis and design of superhard materials. Ann Rev Mater Res 31: 1-23.
34. Teter DM (1998) Computational alchemy: the search for new superhard materials 23: 22-27.
35. Wu ZG, Chen XJ, Struzhkin VV, Cohen RE (2005) trends in elasticity and electronic structure of transition-metal nitrides and carbides from first principles. Phys Rev B 71: 214103.
36. Pugh SF (1954) Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. Phil Mag 45: 823-843.
37. Sun Z, Music R, Ahuja JM, Schneider (2005) Theoretical investigation of the bonding and elastic properties of nanolayered ternary nitrides. Phys Rev B 71: 193402.
38. Chelikowsky JR, Jin A (1989) Phys Rev B 40: 96644.
39. Meyer HP, Sucksmith W (2007) Proc R Soc London Ser. A 207: 427-1951