

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique
Université AMAR TELIDJI de LAGHOUAT



THÈSE

Présent par
SMAIN Tahar

Pour obtenir le Diplôme de **Doctorat en Sciences Physique**
Option: **Physique des matériaux**

Étude théorique de quelques hydrures métalliques

Soutenue publiquement le 15/12/2021

Devant le Jury composé de :

Mr Khenchoul Salah	MCA	UAT Laghouat	Président
Mr Guibadj Abdenacer	Professeur	UAT Laghouat	Directeur de thèse
Mr Lagoun Brahim	MCA	UAT Laghouat	Co-Directeur
Mr Gueddouh Ahmed	MCA	UAT Laghouat	Examineur
Mr Lakel Said	Professeur	U. Mohamed Khider Biskra	Examineur
Mr Benyelloul Kamel	D. de recherche	CDER/URAER Ghardaïa	Examineur
Mr Beladel Brahim	MCA	U. Ziane Achour -Djelfa	Invité

2022/2021



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Aux âmes de mes chers défunts parents

A mes frères et sœurs

A ma femme et À mes enfants:

Issam,

Mohamed,

Abdenour,

Idris

A tous mes amis

A tous mes collègues

A tous mes enseignants

A tous mes étudiants



Remerciements

Remerciements

*Je remercie **ALLAH** tout puissant qui m'a offert la volonté, la patience, la santé et le courage, de mener à terme cette recherche.*

*Je souhaite dans un premier temps d'exprimer mes sincères remerciements les plus profonds envers mon directeur de thèse, **Mr Guibadj Abdenacer** professeur à l'université de Laghouat, et mon Co-directeur de thèse **Mr Lagoun Brahim** Maitre de conférence A à l'université de Laghouat, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur les « à-côtés », scientifiques et humains. Ainsi que la rigueur qui m'a guidé dans mon encadrement, les longs moments passés à corriger et discuter les travaux à publier et surtout sur la finalisation du manuscrit de thèse qui ont été vraiment appréciés.*

*Je remercie sincèrement **Mr Khenchoul Salah** maitre conférence A à université Ammar Telidji de Laghouat qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de ma soutenance.*

*Je remercie également les membres du jury **Mr Gueddouh Ahmed** maitre conférence A à université Ammar Telidji de Laghouat, **Mr Lakel Said** professeur à l'université Mohamed Khider Biskra et **Mr Benyelloul Kamel** directeur de recherche au centre CDER/URAER à Ghardaïa qui ont accepté de juger mon manuscrit de doctorat. Leurs analyses nous permettent d'enrichir ce travail*

*Je tiens aussi à remercier **Mr Beladel Brahim** Maitre de conférence A à université Ziane Achour de Djelfa de son aide précieux.*

Merci



NOMENCLATURE

Nomenclature utilisée

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
V_{HF}	Potentiel de champ moyenné de Hartree-Fock
V_{KS}	Potentiel de Kohn-Sham
V_{ext}	Potentiel agissant sur un électron dû aux autres électrons
EXC	Energie d'échange et de corrélation.
RMT	Rayon des sphères Muffin-Tin.
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation du gradient généralisé.
FP-LAPW	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
PP-PW	onde plane pseudo-potentielle
SCF	cycle auto cohérent.
BZ	zone de Brillouin.
DFPT	fonctionnelle de la densité perturbée
B₀	Module de compressibilité.
B_p	Bulk modulus pressure derivatives
E_{coh}	L'énergie cohésive
ΔH	L'enthalpie de formation
F	L'énergie libre
C_v	capacité thermique
S	L'entropie
TDOS/PDOS	Densité d'états totale/ Densité d'états partielle
G	Module de cisaillement
E	Module de Young
A^U	indice anisotrope universel
V	coefficient de Poisson
C_{ij}	Elastique constants.



Listes Tableaux

Tableau III.1 : Calcul de l'énergie cohésions E_{coh} , potentiel de stockage gravimétrique de l'hydrogène $C_{wt}\%$, enthalpie d'hydruration ΔH_{hydr} et de l'enthalpie de formation ΔH de $LaMgNi_4$, $LaMgNi_4H$, $LaMgNi_4H_4$ et $LaMgNi_4H_7$	43
Tableau III.2 : Les positions atomique avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.....	44
Tableau III.3 : Les positions atomique avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.....	45
Tableau III. 4 : Les positions atomique avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.....	45
Tableau III.5 : Les positions atomique avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.....	46
Tableau III.6 : paramètre de maille, bulk modulus B_0 (Gpa), bulk modulus's pressure derivatives B_p (Gpa), $LaMgNi_4$, $LaMgNi_4H$, $LaMgNi_4H_7$ et $LaMgNi_4H_4$ avec deux méthode.	47
Tableau III.7 : La distance entre deux atomes.....	48
Tableau III.8 : les constantes élastiques théories et calculés C_{ij} (GPa).	58
Tableau III.9 : Le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E (GPa), le rapport B/G , indice anisotrope universel A^U et le coefficient de Poisson ν ...59	59
Tableau IV-1: calcul de les energies du cohésions E_{coh} , potentiel de stockage gravimétrique de l'hydrogène $C_{wt}\%$, enthalpie d'hydruration ΔH_{hydr} et l'enthalpie de formation ΔH de $YMgNi_4H_x$.76	76
Tableau IV-2: Les positions atomiques avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.....	77
Tableau IV-3: Les positions atomiques avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.....	78
Tableau IV-4: Les positions atomiques avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.....	78
Tableau IV-5: Les positions atomiques avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.....	80
Tableau IV-6: paramètre de maille, bulk modulus (B), bulk modulus's pressure derivatives (B_p), $YMgNi_4$, $YMgNi_4H$, $YMgNi_4H_7$ et $YMgNi_4H_4$ avec deux méthode.....	81
Tableau IV-7: La distance entre deux atomes.	82
Tableau IV-8: les constantes élastiques théories et calculés C_{ij} (GPa).	93
Tableau IV-9: Le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E (GPa), le rapport B/G , indice anisotrope universel A^U et le coefficient de Poisson ν94	94



LISTE DES FIGURES

Listes des Figures

Figure I.6 : Processus de formation des hydrides à l'état solide.....	20
Figure II-1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).	34
Figure II-2 : Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et de potentiel	35
Figure II-3 : les deux parties de l'espace atomique, (I) les sphères MT, (II) la région interstitielle	36
Figure III.1 : La structure cristalline de LaMgNi_4	44
Figure III.2 : La structure cristalline de LaMgNi_4H	44
Figure III.3 : La structure cristalline de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$	45
Figure III.4 : La structure cristalline de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$	46
Figure III.5 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : La, Mg et Ni.	49
Figure III.6 : La densité électronique totale et les densités partielles de LaMgNi_4	50
Figure III.7 : Structure des bandes d'énergie de LaMgNi_4 calculée suivant les points de haute symétrie	50
Figure III.8 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : La, Mg, Ni et H.	51
Figure III.9 : La densité électronique totale et les densités partielles de LaMgNi_4H	52
Figure III.10 : Structure des bandes d'énergie de LaMgNi_4H calculée suivant les points de haute symétrie	52
Figure III.11 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : La, Mg, Ni et H.	53
Figure III.12 : La densité électronique totale et les densités partielles de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$	54
Figure III.13 : Structure des bandes d'énergie de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ calculée suivant les points de haute symétrie	54
Figure III.14 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : La, Mg, Ni et H.	55
Figure III.15 : La densité électronique totale et les densités partielles de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$	56
Figure III.16 : Structure des bandes d'énergie de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ calculée suivant les points de haute symétrie	56
Figure III.17 : La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour LaMgNi_4 Cubique.....	62
Figure III.18 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant LaMgNi_4 cubique.	62
Figure III.19 : La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour LaMgNi_4H Cubique.	63



LISTES DES FIGURES

Figure III.20 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant LaMgNi ₄ H cubique.	63
Figure III.21 : La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour LaMgNi ₄ H ₄ orthorhombique.	64
Figure III.22 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant LaMgNi ₄ H ₄ Orthorhombique.	64
Figure III.23 : La dépendance directionnelle 3D du Bluk module pour LaMgNi ₄ H ₄ Orthorhombique.	65
Figure III.24 : Les projections 2D de la directionnelle Bluk module dépendant LaMgNi ₄ H ₄ Orthorhombique.	65
Figure III.25 : La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour LaMgNi ₄ H ₇ Cubique.	66
Figure III.26 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant LaMgNi ₄ H ₇ cubique.	66
Figure III.27 : Les dispersions de phonons pour LaMgNi ₄ cubique.....	68
Figure III.28 : Les dispersions de phonons pour LaMgNi ₄ H cubique	68
Figure III.29 : Les dispersions de phonons pour LaMgNi ₄ H ₄ orthorhombique.	69
Figure III.30 : Les dispersions de phonons pour LaMgNi ₄ H ₇ cubique.	69
Figure III.31: La dépendance à la température de la capacité thermique pour LaMgNi ₄ H _x	70
Figure III.32 : La dépendance à la température de l'Entropie pour LaMgNi ₄ H _x	70
Figure III.33 : La dépendance à la température de l'énergie libre pour LaMgNi ₄ H _x	70
Figure IV.1 : La structure cristalline YMgNi ₄	77
Figure IV.2 : La structure cristalline YMgNi ₄ H	77
Figure IV.3: La structure cristalline YMgNi ₄ H ₄	79
Figure IV.4: La structure cristalline YMgNi ₄ H ₇	79
Figure IV.5: Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : Y, Mg, Ni et H.....	83
Figure IV.6 : La densité électronique totale et les densités partielles YMgNi ₄	84
Figure IV.7 : Structure des bandes d'énergie YMgNi ₄ calculée suivant les points de haute symétrie	84
Figure IV.8 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : Y, Mg, Ni et H.....	85
Figure IV.9 : La densité électronique totale et les densités partielles YMgNi ₄ H.	86
Figure IV.10 : Structure des bandes d'énergie YMgNi ₄ H calculée suivant les points de haute symétrie	86



LISTES DES FIGURES

Figure IV.11 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les quatre atomes : Y, Mg, Ni et H.	87
Figure IV.12 : La densité électronique totale et les densités partielles YMgNi ₄ H ₄ cubique.	88
Figure IV.13: Structure des bandes d'énergie YMgNi ₄ H ₄ cubique calculée suivant les points de haute symétrie	88
Figure IV.14 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les quatre atomes : Y, Mg, Ni et H.	89
Figure IV.15 : La densité électronique totale et les densités partielles YMgNi ₄ H ₄ orthorhombique.	90
Figure IV.16 : Structure des bandes d'énergie YMgNi ₄ H ₄ orthorhombique calculée suivant les points de haute symétrie	90
Figure IV.17 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : Y, Mg, Ni et H.....	91
Figure IV.18 : La densité électronique totale et les densités partielles de YMgNi ₄ H ₇	92
Figure IV.19: Structure des bandes d'énergie de YMgNi ₄ H ₇ calculée suivant les points de haute symétrie	92
Figure IV.20: La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour YMgNi ₄	96
Figure IV.21 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant YMgNi ₄ ...	96
Figure IV.22: The 2D Projections of the directional dependent Bulk modulus YMgNi ₄	96
Figure IV.23: La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour YMgNi ₄ H.	97
Figure IV.24: Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant YMgNi ₄ H cubique.	98
Figure IV.25: La dépendance directionnelle 3D du module de Young YMgNi ₄ H ₄ Cubique.....	99
Figure IV.26: La dépendance directionnelle 3D bluk modulus YMgNi ₄ H ₄ orthorhombique structure	99
Figure IV.27: La dépendance directionnelle 3D Young de module YMgNi ₄ H ₄ orthorhombique structure	100
Figure IV.28: Les projections 2D du module de Young dépendant de la direction orthorhombique YMgNi ₄ H ₄	100
Figure IV.29: Les projections 2D du module de Young dépendant de la direction cubique YMgNi ₄ H ₄	101
Figure IV.30: Les projections 2D de la structure orthorhombique du bluk module dépendante directionnelle YMgNi ₄ H ₄	101
Figure IV.31: La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour YMgNi ₄ H ₇ Cubique.	102



LISTES DES FIGURES

Figure IV.32: Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant YMgNi ₄ H ₇ cubique.	103
Figure IV.33: Les dispersions de phonons pour YMgNi ₄	104
Figure IV.34: Les dispersions de phonons pour YMgNi ₄ H.	104
Figure IV.35: Les dispersions de phonons pour YMgNi ₄ H ₇	105
Figure IV.36: Les dispersions de phonons pour YMgNi ₄ H ₄ cubique.	105
Figure IV.37: Les dispersions de phonons pour YMgNi ₄ H ₄ orthorhombique.	106
Figure IV.38: La dépendance à la température de la capacité thermique pour YMgNi ₄ H _x	107
Figure IV.39: La dépendance à la température de l'Entropie pour YMgNi ₄ H _x	107
Figure IV.40: La dépendance à la température de l'énergie libre pour YMgNi ₄ H _x	108



Table des Matières

Dédicaces	2
Remerciements	3
Nomenclature utilisée.....	4
Listes Tableaux	5
Listes des Figures	6
Table des Matieres	10
Introduction générale.....	13
Références :	14
Chapitre I: Stockage d'hydrogène dans les hydrures	17
I.1. Introduction	17
I.2. Stockage de l'hydrogène	18
I.2.1. Stockage gazeux	18
I.2.2. Stockage liquide	19
I.2.3. Stockage solide.....	19
I.3. Les hydrures métalliques	20
I.4. Les différents types d'hydrures métalliques.....	20
I.4.1. Les composés intermétalliques de type AB ₅	21
I.4.2. Les composés de type AB	21
I.4.3. Les composés de type AB ₂	21
I.5. Les applications des hydrures métalliques.....	22
I.5.1. Stockage à bord des véhicules.....	22
I.5.2. Batteries.....	22
I.5.3. Compresseurs chimiques.....	22
Conclusion :	23
Références :	23
Chapitre II: Le cadre théorique	26
II.1. Introduction	26
II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	26
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :	28
II.4. L'approximation de Hartree-Fock :	28
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	30



INTRODUCTION GENERALE

II.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	30
II.6.1. Le premier théorème :	30
II.6.2. Le deuxième théorème (principe variationnel)	31
II.7. Les équations de Kohn et Sham :	31
II.8. L'approximation de la densité locale (LDA) :	32
II.9. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	33
II.10. Méthodes de calcul	34
II.10.1. Méthode des pseudo-potentiels (P.P) :	34
II.10.2. Méthode tout électrons (FP-LAPW) :	36
II.11. Code de calcul :	37
II.11.1. Wien2k	37
II.11.2. ABINIT	38
Références :	38
Chapitre III: Le system La-Mg-Ni-H	41
III.1. Introduction	41
III.2. Détails de travail	41
III.3. Résultats et discussions	42
III.4. Energétique	42
III.5. Propriétés structurales	43
III.5.1. Le système LaMgNi ₄ :	43
III.5.2. Le système LaMgNi ₄ H :	44
III.5.3. Le système LaMgNi ₄ H ₄ :	45
III.5.4. Le système LaMgNi ₄ H ₇ :	46
III.6. Structure électronique	49
III.6.1. Le système LaMgNi ₄ :	49
III.6.2. Le système LaMgNi ₄ H:	51
III.6.3. Le système LaMgNi ₄ H ₄ :	52
III.6.4. Le système LaMgNi ₄ H ₇ :	54
III.7. Propriétés élastiques et mécaniques	56
III.7.1. Les propriétés élastiques	56
III.7.2. Propriétés mécaniques :	58
III.7.2.1. Le system LaMgNi ₄	61



INTRODUCTION GENERALE

III.7.2.2. Le system LaMgNi_4H	62
III.7.2.3. Le system $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$	63
III.7.2.4. Le system $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$	65
III.7.3. Propriétés dynamiques	67
Conclusion	71
References:	71
Chapitre IV: Le system Y-Mg-Ni-H	74
IV.1. Introduction	74
IV.2. Détails de travail	74
IV.3. Résultats et discussions	75
IV.4. Energétique	75
IV.5. Propriétés structurales	76
IV.5.1. Le système YMgNi_4 :	76
IV.5.2. Le système YMgNi_4H :	77
IV.5.3. Le système YMgNi_4H_4 :	78
IV.5.4. Le système YMgNi_4H_7 :	79
IV.6. Structure électronique	82
IV.6.1. Le système YMgNi_4 :	83
IV.6.2. Le système YMgNi_4H :	84
IV.6.3. Le système YMgNi_4H_4 cubique:	86
IV.6.4. Le système YMgNi_4H_4 Orthorhombique:	88
IV.6.5. Le système YMgNi_4H_7 :	90
IV.7. Propriétés élastiques et mécaniques	93
IV.7.1. Les propriétés élastiques	93
IV.7.2. Propriétés mécaniques :	94
IV.7.2.1. Le system YMgNi_4	95
IV.7.2.2. Le system YMgNi_4H	97
IV.7.2.3. Le system YMgNi_4H_4	98
IV.7.2.4. Le system YMgNi_4H_7	101
IV.7.3. Propriétés dynamiques	103
Conclusion :	108
References:	109



Introduction générale

Notre monde dépend aujourd'hui beaucoup des sources d'énergie traditionnelles (pétrole, gas naturel et le carbone). La consommation massive de combustibles fossiles cause de grands dommages à l'atmosphère, ce qui provoque le réchauffement climatique et une augmentation de la température de surface de la Terre. Aujourd'hui, il est temps de trouver des solutions objectives et alternatives permettant de réduire les dommages et de maintenir son environnement propre. Parmi ces solutions, c'est de trouver une source d'énergie alternative parmi ces nouvelles sources d'énergie, l'utilisation de l'hydrogène qui peut constituer un nouveau vecteur énergétique. C'est l'une des méthodes modernes les plus utilisées pour réduire les émissions de gaz à effet de serre.

C'est un carburant très abondant, trois fois plus énergétique que le pétrole à masse donnée. Il peut être produit et obtenu de plusieurs manières, d'une part par électrolyse de l'eau, d'autre part par le reformage du gaz naturel (dont l'inconvénient est d'importantes émissions de dioxyde de carbone), et troisièmement en reformant des alcools biomasse, biomasse, etc.

Le problème du stockage de l'hydrogène reste un problème redoutable qui doit être résolu. De nos jours, en utilisant la technologie moderne, pour de grandes quantités d'hydrogène, principalement deux méthodes sont utilisées. Il est stocké à l'état gazeux à haute pression (200 à 700 bars) dans des bouteilles encore très lourdes et encombrantes. Quant à l'état liquide, une température de stockage de 20. K est requise et donc le coût des dispositifs de refroidissement est élevé. La troisième solution est le stockage solide, qui offre de grands avantages en termes de sécurité et de capacité de stockage à température normale. Le sujet de cette étude concerne spécifiquement le stockage solide dans les hydrates métalliques. L'hydruide de magnésium MgH_2 [1–5] montre actuellement les meilleurs résultats en termes de capacité de stockage massif (7,6 % en masse)[6] parmi les hydrates métalliques. Ses principaux inconvénients sont la lenteur des cinétiques d'adsorption et de sorption et la stabilité des hydruides (température de fonctionnement relativement élevée). Utilisé dans les batteries nécessaires pour alimenter les véhicules et les machines.

Notre étude porte principalement sur l'étude de la stabilité structurale, électronique et les propriétés mécaniques de ses composés en fonction de la quantité d'hydrogène stocké, un superalliage hydraté à base de terres rares riche en nickel et magnésium. Les hydruides ont été largement étudiés par diverses méthodes de calcul basées sur la DFT [7]. On peut citer par exemple la méthode de FP-LAPW (Full Potential Onde plane linéaire améliorée) à l'aide du logiciel



INTRODUCTION GENERALE

WIEN2K [8,9], et Méthode PP-PW (onde plane pseudo-potentielle) pour les codes ABINIT [10].

Ce manuscrit quatre chapitres dont voici une brève description :

Le chapitre I est consacré à une présentation du stockage de l'hydrogène, en commençant par la définition de stockage, et type de stockage.

Le chapitre II présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation utilisé, à savoir la DFT et principalement sur la théorie moderne de la polarisation et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée DFPT, développés récemment.

Les chapitres III-IV sont consacrés aux résultats obtenus pour les matériaux étudiés : $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$ et YMgNi_4H_x avec ($x = 0, 1, 4$ et 7) dans cet ordre, par les deux méthodes utilisées FP-LAPW et la méthode des pseudo potentiels PW-PP. Pour chaque matériau, une étude de Convergence sur les paramètres de calculs pour les deux méthodes est présentée, puis les propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécanique et les propriétés thermodynamique

Références :

- [1] X.S. Liu, H.Z. Liu, N. Qiu, Y.B. Zhang, G.Y. Zhao, L. Xu, Z.Q. Lan, J. Guo, Cycling hydrogen desorption properties and microstructures of $\text{MgH}_2\text{-AlH}_3\text{-NbF}_5$ hydrogen storage materials, *Rare Met.* 40 (2021) 1003–1007.
- [2] T.-Z. Si, X.-Y. Zhang, J.-J. Feng, X.-L. Ding, Y.-T. Li, Enhancing hydrogen sorption in MgH_2 by controlling particle size and contact of Ni catalysts, *Rare Met.* (2018) 1–8.
- [3] T.Z. Si, X.Y. Zhang, J.J. Feng, X.L. Ding, Y.T. Li, Enhancing hydrogen sorption in MgH_2 by controlling particle size and contact of Ni catalysts, *Rare Met.* 40 (2021) 995–1002.
- [4] J. Prigent, M. Gupta, Ab initio study of the hydrogenation properties of Mg-based binary and ternary compounds Mg_2X ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Si}$) and YMgNi_4 , *J. Alloys Compd.* 446–447 (2007) 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.104>.
- [5] J.H. Ye, Y.J. Zhao, Y.X. Fang, H.J. Lin, L. Bai, J.J. Tang, Hydrogen adsorption, dissociation, and diffusion on high-index $\text{Mg}(101\bar{3})$ and their comparisons with $\text{Mg}(0001)$: A systematic first-principles study, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 4897–4906.
- [6] X. Zhang, Y. Liu, Z. Ren, X. Zhang, J. Hu, Z. Huang, Y. Lu, M. Gao, H. Pan, Realizing



INTRODUCTION GENERALE

- 6.7 wt% reversible storage of hydrogen at ambient temperature with non-confined ultrafine magnesium hydrides, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 2302–2313.
- [7] J.Y. Jung, J.H. Park, Y.J. Jeong, K.H. Yang, N.K. Choi, S.H. Kim, W.J. Kim, Involvement of Bcl-2 family and caspases cascade in sodium fluoride-induced apoptosis of human gingival fibroblasts, *Korean J. Physiol. Pharmacol.* 10 (2006) 289–295.
- [8] P. Blaha, G. Madsen, WIEN2k software package General remarks on WIEN2k, Technology. (2001).
- [9] J. Paier, D. Truhlar, A.H. Reshak, Introduction to WIEN2k Related papers I ntroduction to WI EN2k Peter Blaha, (n.d.).
- [10] Home | ABINIT, (n.d.). <https://www.abinit.org/> (accessed June 18, 2021).

Chapitre I

Stockage d'hydrogène dans les hydrures



Chapitre I: Stockage d'hydrogène dans les hydrures

I.1. Introduction

A la fin du 16^e siècle, Paracelse (1493-1541) se demandait si « l'air » qui se dégageait lors de la réaction du vitriol au fer était en réalité identique à l'air que nous respirons. Robert Boyle (1627 - 1691) isola cet « air » et au siècle suivant, le chimiste-physicien Henry Cavendish (1731-1810) reprit le travail de Paracelse avec divers minéraux. En 1766 recueilli de grandes quantités de gaz, ce gaz est un « air inflammable » qui brûle dans l'air, et en 1873, Lavoisier lui a donné le nom d'hydrogène ou « Producteur d'eau »

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie est une alternative prometteuse au remplacement des combustibles fossiles. D'un autre côté, c'est une source d'énergie sans fin. L'hydrogène est partout dans la nature (eau, biomasse, fossiles, etc.)

L'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, charbon ...) ou par dissociation de l'eau (électrolyse), il peut être utilisé comme combustible et l'hydrogène peut être stocké de manière dense et sûre.

Le stockage passe par une étape importante dans le développement de l'hydrogène. Plusieurs techniques ont été utilisées, l'hydrogène liquide, l'hydrogène sous pression, il existe des techniques plus rentables telles que le stockage solide de l'hydrogène dans l'hydrure métallique. Il est important de souligner les atouts et les avantages de l'hydrogène comme carburant par rapport aux sources actuellement utilisées.

- Contient le meilleur rapport énergie / poids pour tous les carburants (pouvoir calorifique, PCI, à partir de 120 ml / kg contre 45 ml / kg pour l'essence)
- Il s'agit d'un carburant propre et sa combustion dans une pile à combustible génère de l'eau propre
- C'est un gaz non toxique et hautement inflammable (sa plage d'inflammabilité dans l'air est comprise entre 4% et 75% volume) C'est le gaz le plus léger (14 fois plus léger que l'air), se dissipe rapidement, cette dernière propriété lui confère une utilisation en toute sécurité.
- En cas de fuite, l'hydrogène est rapidement distribué dans l'air, ce qui présente un risque moins accumulé dans une pièce bien ventilée.



Les avantages de l'hydrogène en font un vecteur d'énergie attractif pour différentes applications fixes et mobiles. Cependant, ce n'est pas un carburant facile à utiliser. Les précautions sont essentielles pour y faire face.

I.2. Stockage de l'hydrogène

Pour profiter de l'hydrogène comme vecteur d'énergie, il doit être stocké dans des conditions sûres. Il existe plusieurs façons de stocker l'hydrogène. Ainsi, l'hydrogène peut être stocké sous forme gazeuse, liquide et solide. Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc :

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

Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs :

- Densités volumiques
- Gravimétriques
- Aspects sécuritaires
- Coûts.

I.2.1. Stockage gazeux

Le stockage gazeux est le mode plus utilisée, l'hydrogène peut être stocké à température ambiante et sous pression. Sa densité est très faible ($0,08 \text{ kg / m}^3$), par rapport à un très grand volume à température ambiante. Par exemple, à 350 bars, elle est de 23.66 kg.m^{-3} , ce qui correspond à 933 kWh [1], Il y a des difficultés à transporter ce gaz. La solution est de le comprimer puis de le stocker dans des conteneurs spécifiques pour faciliter son transport.

Il est actuellement stocké dans des cuves d'un poids d'environ 500 kg, et de sa taille (taille 1 m^3). Ce stockage convient à certaines applications fixes et non aux voitures. L'hydrogène peut être stocké dans des bouteilles de 10 litres jusqu'à des réservoirs de 10 000 mètres cubes. Il existe des armoires rondes ou cylindriques. Le réservoir est en alliage métallique hautement résistant à la corrosion. Pour réduire davantage le poids, des tentatives sont faites pour insérer de polymères et des fibres de carbone dans la structure.

Les inconvénients de cette technique sont [2]:

- Sa faible densité volumétrique,



- Pour le stockage à hautes pressions, l'adaptation des auxiliaires : valves, capteurs, Détendeurs, etc....

Mais les avantages de cette technique :

- Les quantités mises en jeu ne dépassent pas quelques kilogrammes ou dizaines de kilogrammes. Cela fait du stockage par compression un procédé réservé à des quantités relativement modérées d'hydrogène [3,4].

I.2.2. Stockage liquide

L'hydrogène peut être stocké sous forme liquide, ce qui exige notamment de le refroidir en dessous de 20,3 K (ou -252,8 °C) à la pression atmosphérique. À cette température, l'hydrogène est « 800 fois plus dense qu'à la température ambiante et peut être stocké de façon plus compacte et moins lourde que dans les réservoirs à haute pression ».

Les avantages de cette méthode de stockage sont :

- (1) Le réservoir nécessite moins d'espace que le réservoir pressurisé
- (2) Le remplissage est une technique qui perfectionne les stations-service spécialisées existantes (les industries spatiales sont le principal utilisateur).

Les principaux problèmes de liquéfaction sont :

- (i) la nécessité d'utiliser des cryostats à haute isolation thermique.
- (ii) le phénomène d'ébullition (évaporation par chauffage)
- (iii) Cette méthode nécessite une grande quantité d'énergie de refroidissement (25% de l'énergie de combustion d'hydrogène) [5].

I.2.3. Stockage solide

Le stockage solide est le stockage de l'hydrogène dans les hydrates minéraux. En fait, par réaction de l'hydrogène avec certains minéraux et alliages et différents types de poudres minérales qui créent un stockage solide à «basse pression (moins de 3 MPa) et à température ambiante ou légèrement supérieure». Il existe deux types d'hydrures :

Hydrures à haute et basse température. Parmi les conditions stockage, l'hydrogène absorbé doit être pur pour ne pas endommager les propriétés d'absorption du matériau. La densité énergétique est faible pour les hydrates à basse température et élevée pour les hydrates à haute température.



L'avantage d'utiliser de l'hydrogène métallique pour stocker l'hydrogène est qu'il réduit le risque de traiter de grandes quantités de cet élément hautement réactif. Un autre avantage de ce procédé est que les pressions impliquées dans la température ambiante sont relativement faibles et l'hydrogène résultant est très pur.

Les inconvénients de ce stockage comprennent :

- (1) la capacité est encore limitée.
- (2) un mouvement de tassement lent à basse température.
- (3) le coût est élevé pour certains minéraux (V, Zr et la Terre est rare)

I.3. Les hydrures métalliques

Les hydrures sont formés à partir de certains métaux ou alliages qui ont la capacité d'absorber spontanément l'hydrogène. La figure I.6 présente de manière schématique le processus réactionnel, qui fait intervenir une dissociation de l'hydrogène en surface, diffusion dans le métal et formation de l'hydrure métallique, l'équation chimique suivante



La force de la liaison métal - hydrogène dépend du nombre d'atomes d'hydrogène mis en jeu dans la réaction, des distances H-H et M-H dans le solide, ainsi que de la taille de l'atome métallique. Il peut être extrait en chauffant le composé [6].

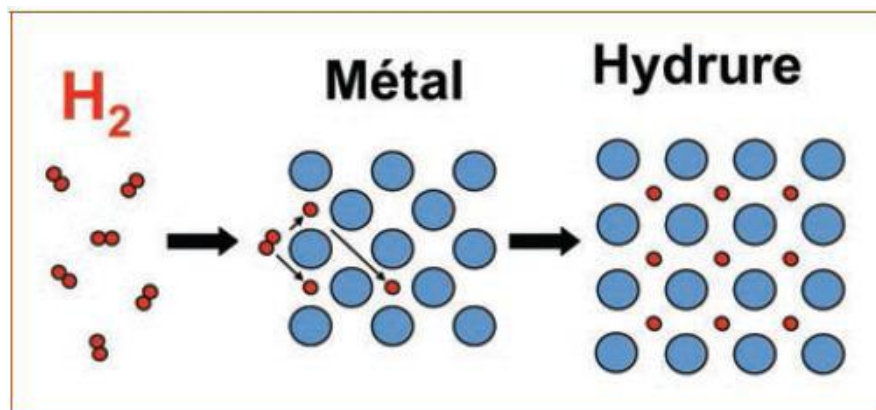


Figure I.6 : Processus de formation des hydrures à l'état solide.

I.4. Les différents types d'hydrures métalliques

Les principales familles d'hydrures intermétalliques sont du type **AB_n** avec :

- «A» élément généralement une terre rare.



- «B» est un élément de transition.

I.4.1. Les composés intermétalliques de type AB₅

AB₅ compose un atome A et cinq atome B, A peut être un élément de la famille des Lanthanides, de l'yttrium, du calcium, ou plus classiquement du mischmétal (Mm = minerai brut constitué d'un mélange de terres rares). B est souvent du nickel. Il peut être remplacé par d'autres éléments de transition, de l'aluminium ou du silicium. AB₅ ont été observées dans les laboratoires Philips Eindhoven vers 1969 [7], avec l'étude du composé binaire SmCo₅, puis de LaNi₅. Ces composés absorbent jusqu'à 6,7 atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f.)[8].

I.4.2. Les composés de type AB

Les composés de type AB absorbant l'hydrogène Leur capacité atomique en réaction solide gaz est comprise entre 2 et 3 atomes d'hydrogène par mole. Le premier intermétallique de type AB mentionné comme absorbant de l'hydrogène est le composé ZrNi [9]. Malheureusement, l'hydrure ZrNiH₃ est beaucoup trop stable pour une application pratique Au début des années 1970, 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 [7].

I.4.3. Les composés de type AB₂

Composés métalliques de type AB₂, dont certains absorbent facilement l'hydrogène. L'élément A peut-être une terre rare ou un mélange d'éléments de terres rares (Er, Ho, Dy, Mischmétal) ou un élément de transition qui forme un hydrure stable, tel que Zr ou Ti. L'élément B est un élément de transition comme V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni [7]. La capacité massique d'absorption de ces matériaux peut atteindre 2 wt. % [10–15]. Il est utilisé dans les électrodes négatives des batteries Ni - MH. Il a trois structures possibles : une face centrée cubique (C15), hexagonale (C14) et majoritaire et diagonale (C36). Ces alliages présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables mais également une capacité d'insertion très élevée.. Ces propriétés sont dues à la présence de nombreuses lacunes au sein du réseau et à la faible énergie de la liaison hydrogène-métal, elles permettent de suivre l'absorption



et l'absorption d'hydrogène avec température voisine de l'ambiante et à une pression atmosphérique.

I.5. Les applications des hydrures métalliques

Les hydrates métalliques jouent un rôle important dans le stockage de l'hydrogène. En raison des propriétés dynamiques et chimiques. Il absorbe l'hydrogène à une température et une pression modérées, et il a une densité d'hydrogène plus élevée que celle de l'hydrogène liquide. Les hydrates métalliques représentent une solution idéale pour stocker l'hydrogène. Les hydrates métalliques sont utilisés dans un grand nombre d'applications, telles que les batteries électriques, les compresseurs chimiques et le stockage d'hydrogène à bord des voitures.

I.5.1. Stockage à bord des véhicules

Le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure métallique est la solution la plus sûre que les deux solutions précédentes, car le stockage sous forme liquide nécessite une pression et des températures plus faibles (ou $-252,8^{\circ}\text{C}$). Elle a une densité volumique bien meilleure que la solution gazeuse en particulier, et celle-ci est récupérée par chauffage du composé, pour obtenir un rendement total de 90%. Où il peut stocker jusqu'à 3,3 MWh. Cette méthode de stockage présente un inconvénient majeur, qui est la masse du matériau absorbant vingt fois la masse de l'hydrogène stocké et donc un composé plus lourd. Les nouvelles technologies augmentent l'efficacité d'un véhicule alimenté par batterie à deux fois celle d'un véhicule à moteur à combustion interne et fournissent des réservoirs d'hydrure métallique à bord des véhicules.

I.5.2. Batteries

Les travaux sur les batteries Ni-MH ont commencé au Battelle -Genève Centre de recherche en 1967. Utilisent une électrode composée d'un alliage métallique de type LaNi_5 ou TiZrNi_x et une électrode composée de dioxyde de nickel. Il était basé sur l'équation suivante :



La densité de puissance jusqu'à 1000 W / kg et une durée de vie de 500 cycles de charge/décharge [16].

I.5.3. Compresseurs chimiques

Le principe de fonctionnement d'un compresseur à hydrogène est simple : l'hydrogène est absorbé à basse température dans un lit d'hydrure métallique, et ensuite désorbé à haute température. En utilisant un compresseur de plusieurs étages, où chaque étage est rempli d'un hydrure métallique différent, on atteint à des pressions supérieures plusieurs fois à la pression



d'entrée. L'avantage principal des compresseurs à hydrogène est l'absence de composantes mobiles dans l'environnement d'hydrogène. Ainsi, ils sont silencieux, plus fiables, plus sécuritaires et ils nécessitent moins d'opérations de maintenance. [17]

Conclusion :

L'hydrogène peut jouer un rôle déterminant dans le développement d'un système énergétique, il est à la fois sûr et compact. Une performance optimale d'une telle source d'énergie dépend Principalement de la manière dont il est stocké.

Les hydrures métalliques réversibles sont des systèmes prometteurs, qui ont prouvé leur efficacité Pour le stockage de l'hydrogène. Mais en raison de leur faible densité massique d'absorption, leur Utilisation a été limitée aux applications stationnaires. Une utilisation dans des applications Mobiles par exemple dans le secteur des automobiles nécessitent la conception des réservoirs Compacts et légers.

L'évaluation des performances de ces réservoirs en marche est une étape importante.

Références :

- [1] H. Derbal, M.B.A.M. Raoui, L'hydrogène, vecteur énergétique solaire, (2007) 235-247.
- [2] J. Labbé, L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, (2006).
- [3] Stéphanie, Stockage De L'Hydrogène Sous Forme De Gaz Comprimé, Afhypac. Mémento de (2016) 8.
- [4] F. Lamari, P. Malbrunot, C. Lamy, Mémento de l' Hydrogène FICHE 4 . 4, (2018) 2-7.
- [5] P. Hollmuller, B. Lachal, F. Romerio, W. Weber, J. Zraggen, L'HYDROGÈNE, FUTUR VECTEUR ENERGÉTIQUE ? Actes de la 15 Journée du Cuepe Colloque du cycle de formation du Cuepe 2004-2005, (2005).
- [6] P. De Rango, D. Fruchart, P. Marty, Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables, CNRS (Centre Natl. la Rech. Sci. (2011) 86-92.
- [7] C. Janot, B. Ilschner, Matériaux émergents, PPUR presses polytechniques, 2001.
- [8] B. Ourane, Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium : application au stockage d'hydrogène Bassem Ourane To cite this version : HAL Id : tel-01146548, (2015).



- [9] T.R.P. Gibb, F. Hayes, The system zirconium-nickel and hydrogen', 62 (1967) 76-79.
- [10] D.M. Gualtieri, K.S.V.L. Narasimhan, T. Takeshita, Control of the hydrogen absorption and desorption of rare-earth intermetallic compounds, J. Appl. Phys. 47 (1976) 3432-3435.
- [11] D.M. Gualtieri, W.E. Wallace, Hydrogen capacity and crystallography of ErFe₂-based and ErCo₂-based ternary systems, J. Less-Common Met. 55 (1977) 53-59.
- [12] G. Srinivas, V. Sankaranarayanan, S. Ramaprabhu, Diffusion of hydrogen in cubic Laves phase Ho_{1-x}MmxCo₂ (x = 0, 0.2 and 0.4) alloys, Int. J. Hydrogen Energy. 32 (2007) 2965-2970.
- [13] H.W. Li, K. Ishikawa, K. Aoki, Pressure dependence of hydrogen-induced transformations in C15 Laves phase DyFe₂ studied by pressure differential scanning calorimetry, J. Alloys Compd. 388 (2005) 49-58.
- [14] M. Kandavel, S. Ramaprabhu, Hydrogen solubility and diffusion studies of Zr-based AB₂ alloys and sol-gel encapsulated AB₂ alloy particles, Intermetallics. 15 (2007) 968-975.
- [15] M. Kandavel, V. V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, G.A. Nazri, J.M. Tarascon, Improvement of hydrogen storage properties of the AB₂ Laves phase alloys for automotive application, Int. J. Hydrogen Energy. 33 (2008) 3754-3761.
- [16] T. Araki, M. Nakayama, K. Fukuda, K. Onda, Thermal Behavior of Small Nickel/Metal Hydride Battery during Rapid Charge and Discharge Cycles, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1128.
- [17] Z. Feng, B. Deyou, J. Lijun, Z. Liang, Y. Xiaoyu, Z. Yiming, Metal hydride compressor and its application in cryogenic technology, J. Alloys Compd. 231 (1995) 907-909.

Chapitre II

Le cadre théorique



Chapitre II:Le cadre théorique

II.1.Introduction

L'étude des solides a connu un grand développement du simple concept des composants de la matière à la structure électronique précise et au comportement, et ceci est dû au développement de concepts et de théories. Ce fut le début des premières tentatives avec le modèle de Droud. Ce dernier a proposé une vision classique de l'électron, son point de départ est la théorie cinétique des gaz appliquée à l'électron [1]. Pauli a affiné le modèle de Droud en introduisant le concept de fermions dans son modèle. Fermi a ensuite développé les résultats du principe d'exclusion de Pauli vers une formule générale pour des statistiques de particules indépendantes [2]. D'un simple système électronique unique à un système électronique multiple, il est difficile à résoudre du point de vue des théories précédentes, et donc d'autres méthodes qui décrivent mieux les propriétés physiques et chimiques de la matière. D'où la nécessité d'introduire une nouvelle théorie, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) (densité fonctionnelle) vers 1967. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie "DFT" de la densité fonctionnelle et les méthodes *ab initio* qui en résultent sont devenues essentielles pour l'étude des propriétés des matériaux. Et avec le grand développement, en particulier dans le domaine de la technologie, cela signifie que la modélisation de composés réels (avec des structures potentiellement complexes) devient tout à fait réalisable, avec un raccourcissement rapide du temps et de bons résultats.

II.2.L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger[3,4] des états Stationnaires :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$



Avec

H: l'opérateur Hamiltonien du crystal.

Ψ : fonction d'onde décrivant l'état du système.

E: L'énergie totale du système.

$$H_{total} = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (II. 2)$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 \text{ Est l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{\nabla_k^2}{M_k} \text{ Est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ij}} \text{ Est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{R}_{kl}} \text{ Est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.}$$

$$V_{eN} = \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ik}} \text{ Est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.}$$

Les formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u .a ($\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$));

On écrit cet Hamiltonien Pour un système ayant N noyaux et n électrons

$$H_{total} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{R}_{kl}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ik}} \quad (II. 3)$$

où

m: est la masse de l'électron.

$\vec{r}_{ij}$: est la distance entre l'électron i et l'électron j.

M_k : est la masse du noyau.

$\vec{R}_{kl}$: est la distance entre le noyau k et le noyau l.

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l.



L'équation de Schrödinger (II-1) ne peut être résolue que pour l'hydrogène. Dans tous les autres cas (systèmes électroniques multiples), des estimations approximatives peuvent être utilisées.

II.3.Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation a été faite en 1926 par Born et Oppenheimer [5] sur la base de la séparation du mouvement électronique du noyau, qui est considéré La grande différence entre la masse des électrons et la masse du noyau comme la masse de l'électron est bien inférieure à la masse du noyau, tandis que la vitesse des électrons est bien supérieure à la vitesse du noyau . Cela revient à négliger l'énergie cinétique du noyau ,elle est considérée constante devant les électrons et que la limite d'interaction entre les noyaux est prise comme constante ou $V_{NN} = \text{cte}$ et $T_{NN} = 0$. Cette approximation est appelée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique du problème des vibrations du réseau (phonons).

L'hamiltonien électronique devient :

$$H_e = T_e + V_{e-N} + V_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{II.5})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_e(\vec{r}) = E_e \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

Les méthodes *ab initio* se basent sur ces deux dernières équations pour le calcul de la structure électronique.

II.4. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree, dépend du modèle électronique indépendant, ce qui signifie que chaque électron se déplace individuellement dans le champ médian généré par les noyaux et le reste des autres électrons, c'est-à-dire que le problème change d'un grand nombre des électrons à un seul électron, et donc les Hamiltoniens écrivent la phrase :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II-7})$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :



$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-8})$$

Avec

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi \left| \vec{r}_i - \vec{R}_k^0 \right|} \quad \text{Il représente l'énergie potentielle de l'électron } i \text{ est dans le champ des}$$

noyaux k et $\vec{R}_k^0$ représente la position des noyaux.

$$\text{Et } V_i(\vec{r}_i) = - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad \text{c'est le champ effectif de Hartree.}$$

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{\text{en}}(\vec{r}) \quad (\text{II-9})$$

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree.

$V_{\text{en}}(\vec{r})$: Le potentiel d'interaction électron-toutes autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-10})$$

La forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-11})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II-12})$$

L'approximation de «Hartree-Fock » [6,7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_e(\vec{r}) = E_e \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II-13})$$

Ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater[8].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-14})$$



Avec, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

$\Psi_i(\vec{r}_i)$ Est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du Spin des électrons.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) + V_x \right] \Psi_e(\vec{r}) = E_e \Psi_e(\vec{r})$$

La limite qui a fait la différence entre l'approximation Hartree et l'approximation Hartree Fock est la potentiel d'échange V_x .

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Cette théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*density functional theory*).) trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas-Fermi (1927) [9,10]. A été développée en deux temps, [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. L'objectif principal de la théorie de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [1,11].

II.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.6.1. Le premier théorème :

Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donné le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à un constant pré.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (II-15)$$



Avec

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-16})$$

$\rho(\vec{r})$ est la densité électronique, $(\rho(\vec{r}))$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant pré entre $V_e(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$. $((r))$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme $\int V_{ext}(\vec{r}).\rho(\vec{r}).d\vec{r}$ représente l'interaction noyau-électron.

II.6.2. Le deuxième théorème (principe variationnel)

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental

Vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II-17})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II.7. Les équations de Kohn et Sham :

En se basant sur l'approximation des électrons indépendants, Kohn et Sham ont transformé le système réel interactif en un système fictif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.18})$$

Où :



$T_0[\rho(\vec{r})]$ Est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,

$E_H[\rho(\vec{r})]$ Désigne le terme de Hartree (interaction de Coulomb classique entre les Électrons décrite à travers leur densité de charge).

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ Est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange-corrélation,

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le dernier terme existe déjà dans l'équation originale (équation (I.15)), mais les trois premiers termes résultent de l'application de l'approximation des électrons indépendants. Les termes T_0 et E_H sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger nanoélectronique à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (II-19)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II-20)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II-21)$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (II-22)$$

II.8. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation est celle de la densité Locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par



Celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région Spatiale, la distribution de charges d'un gaz non- homogène à une densité similaire à une Distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{xc} \left[\rho(\vec{r}) \right] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} \left[\rho(\vec{r}) \right] d^3 \vec{r} \quad (II-23)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons

Dont la distribution est supposée uniforme.

Généralement, la dépendance de potentiel d'échange et de corrélation est de la forme.

$$V_x = C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (II-24)$$

II.9. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c. à. d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [12]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc} = [\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de $E_{xc} = [\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA} \left[\rho(\vec{r}) \right] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} \left[\rho(\vec{r}) \right] \cdot \left| \nabla \rho(\vec{r}) \right| d^3 \vec{r} \quad (II-25)$$

Où $\varepsilon_{xc} \left[\rho(\vec{r}) \right] \cdot \left| \nabla \rho(\vec{r}) \right|$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système

D'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

Il existe plusieurs versions de la GGA et on va citer les plus connues :

- PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,



- Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,
- WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006,
- EV-GGA introduite par Engel et Vosko.

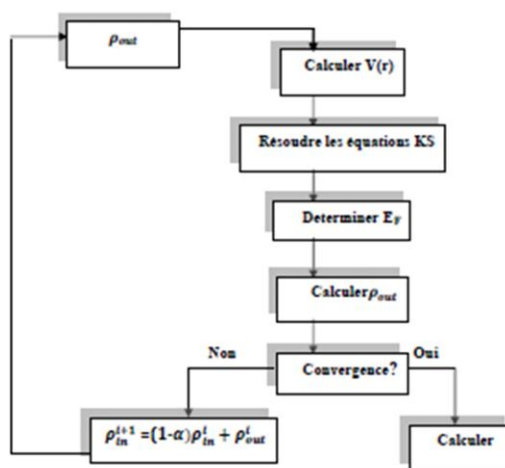


Figure II-1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.10.Méthodes de calcul

II.10.1. Méthode des pseudo-potentiels (P.P) :

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo-potentiel (Figure- II.2).

Le pseudo-potentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution.

La figure (Figure II.2) montre les variations de la fonction d'onde et de potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de (r) distance du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes (FP et PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous



le nom rayon de coupure (R_{cutoff}). On va utiliser le pseudo-potentiel de Troullier-Martins [13], généré sous les deux approximations LDA et GGA, et disponible pour la plupart des éléments du tableau périodique. Puisque les électrons de valence se comportent pratiquement comme des électrons libres, dans les métaux, et qu'un solide est modélisé par un arrangement périodique d'atomes, la base naturelle pour faire les calculs numériques est donc la base d'ondes planes[14,15].

De nombreuses méthodes ont été proposées pour générer des pseudo-potentiels, parmi ces méthodes on cite la méthode de Troullier et Martins [13]. Le pseudo-potentiel doit satisfaire les critères suivants :

1. Il doit tenir en compte de l'interaction avec le noyau écrantée, la répulsion électronique (Hartree), la répulsion due au principe de Pauli et l'interaction échange corrélation.
2. L'effet relativiste des électrons de cœur pour les atomes lourds.
3. Il doit assurer la continuité de la fonction d'onde.

Il y a des pseudo-potentiels pour la plupart des éléments du tableau périodique qui ont été calculés par plusieurs groupes de recherches, comme il y a des codes de calcul spécial pour générer ces pseudo-potentiels [www.abinit.org].

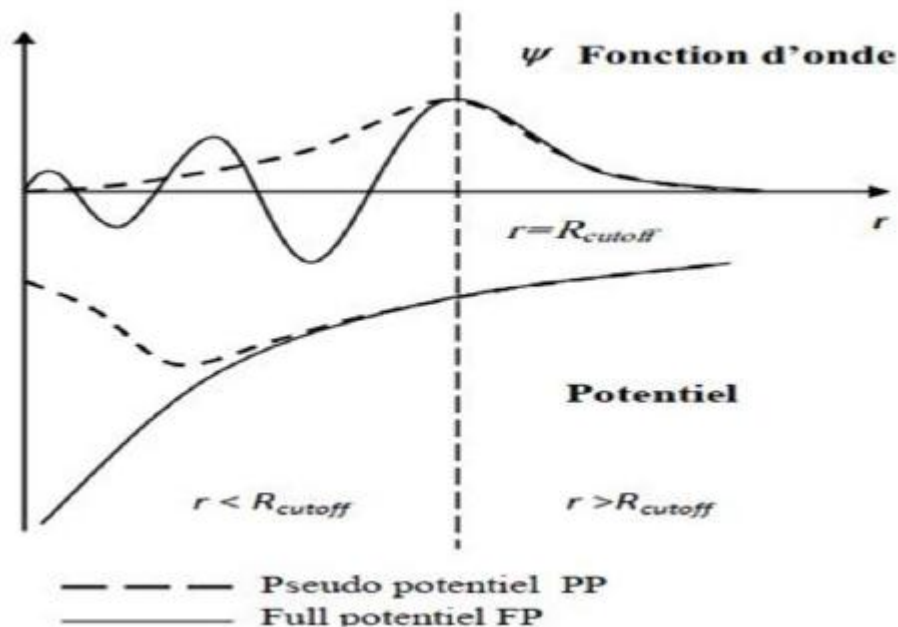


Figure II-2 : Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et de potentiel

II.10.2. Méthode tout électrons (FP-LAPW) :

FP-LAPW : « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave » développée par l'équipe de Schwarz, [16], cette méthode est basée sur les ondes planes augmentées et linéarisées [17]. Dans cette méthode l'espace atomique est divisé en deux régions, la première représente les sphères (α) centrées aux noyaux des atomes, appelées sphères Muffin tin, voir Figure- II.3. Les fonctions de base dans cette région, sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$, quant à leur tour, ces fonctions radiales sont développées en série de Taylor, autour de la valeur E_0 de l'énergie totale à état fondamental, pour chaque sphère (α) selon l'expression suivante [13,17].

$$U(r, E) = U(r, E_0) + (E - E_0) \dot{U}(r, E_0) + (E - E_0)^2 \ddot{U}(r, E_0) + \dots \quad (\text{II-26})$$

En se limitant aux deux premiers termes, les fonctions de base, seront donc des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U(r, E_0)$, et leurs dérivées $\dot{U}(r, E_0)$ multipliées par les harmoniques $Y_l(r)$. La deuxième région c'est ce qui reste de l'espace atomique, nommée région interstitielle ou les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans une base d'onde plane.

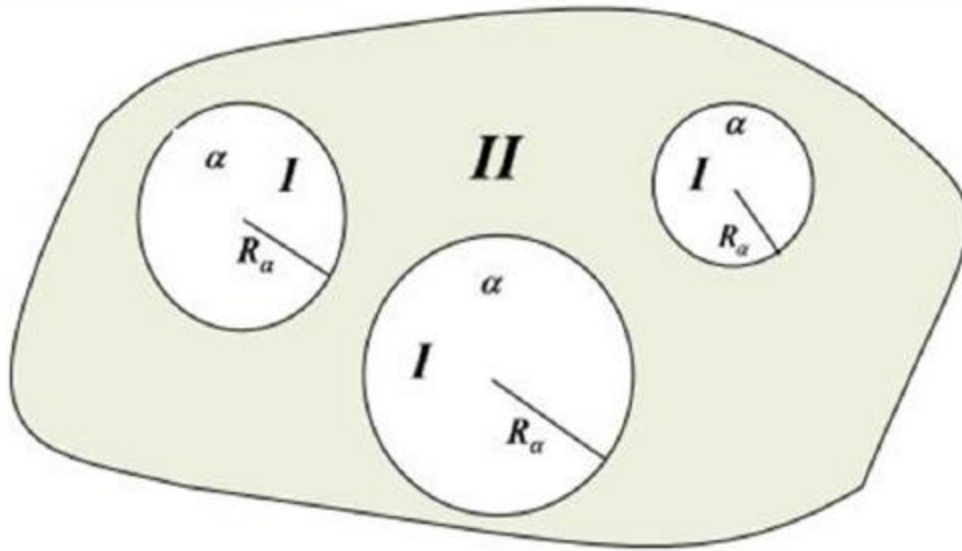


Figure II-3: les deux parties de l'espace atomique, (I) les sphères MT, (II) la région interstitielle

Lors du calcul des fonctions propres $\psi_{\mathbf{k}\mathbf{n}}$ dans la région (I), on doit poser un critère sur la valeur de l , pour limiter le nombre des fonctions de base.

On peut résumer les avantages de cette méthode comme suivant :



- ✓ Ondes planes linéairement augmentées dans la région des sphères Muffin tin.
- ✓ Ondes planes dans la région interstitielle.
- ✓ L'énergie des bandes aux points K, est obtenue par simple diagonalisation.
- ✓ Le problème de discontinuité est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie, qui garantit le non décuplement des ondes planes avec les fonctions d'ondes.
- ✓ La base est plus flexible, car il y a plus de liberté variationnelle.

Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2K [16], développé par *Blaha* et *Schwarz* depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

II.11.Code de calcul :

II.11.1. Wien2k

Le code de simulation WIEN a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université technique de Vienne et publié par P.Blaha, K.Schwarz, P.Sorintin et S.Tricky dans *Comput. Phys. Commun.* en 1990 et fonctionne sous une plateforme UNIX (Ou LINUX).

Dans les années qui suivirent, le code a subi plusieurs modifications et révisions et chaque version du code a pris une appellation selon l'année de parution (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). La version qui a paru en 2000 a pris l'appellation de « WIEN2k ».

Le package WIEN2k est basé sur les méthodes des ondes planes augmentées au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il est composé de deux parties :

- des programmes indépendants écrits en FORTRAN 90,
- des scripts c-Shell qui assurent le lien entre les programmes FORTRAN.

La version du WIEN2k que nous avons utilisé est WIEN2k_14.2 qui est parue le (Sortie le 15/10/2014) et qui utilise les méthodes (L) APW +Lo. Cette version de WIEN2K est dotée d'une interface graphique appelée « w2web » (qui veut dire : Wien to web). La version de Linux utilisée est OPENSEUSE 13.2

Le code de calcul WIEN2k est très utilisé dans la physique de la matière condensée ainsi que dans la chimie quantique. Il permet de calculer les propriétés des Matériaux telles que :



- Les propriétés électroniques: la structure de bande, la densité des états et la densité électronique,
- L'énergie totale (pour faire l'optimisation des structures et équilibres Géométriques),
- Propriétés magnétiques (moment magnétique) et polarisations de spin,
- Gradients de champ électronique et les champs hyperfins,
- Spectres d'émission et d'absorption aux RX,
- Les propriétés optiques (indice de réfraction, indice de réflexion,..),
- Les propriétés thermodynamiques (enthalpie,...).

II.11.2. ABINIT

Les calculs des propriétés élastiques et vibrationnelles a été effectué en utilisant le code Abinit [18], est un logiciel permettant de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique de systèmes composés d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, et la réponse linéaire (DFPT), en utilisant des pseudo-potentiels et une base d'ondes planes. Abinit comprend également des options pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire, ou de générer la matrice dynamique, charge effective de Born et les tenseurs diélectriques.

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

Références :

- [1] P. Hohenberg, Phys. Rev. 136(1964) B 864; W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A-1133.
- [2] L. Boltzmann, Leçons sur la théorie des gaz, Gauthier-Villars (Paris, 1902-1905), Ré-édition Jacques Gabay. (1987).
- [3] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, Ann. Phys. 385 (1926) 437-490.
- [4] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, Phys. Rev. 28 (1926) 1049-1070.



- [5] D. Terme, S. Beitrag, D. Grund, V. Standpunkte, Der physik 1., (1927).
- [6] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part I Theory and methods, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89-110.
- [7] V. V Fock, D. Gleit, F. Li, A. Resultate, Self-Consistent Field, Catal. from A to Z. (2020) 795-805.
- [8] R. Martin, Electronic Structure—Basic Theory and Practical Methods, Cambridge Univ, Pr., West Nyack, NY. (2004).
- [9] L.H. Thomas, Lh thomas, proc. cambridge philos. soc. 23, 542 (1927), in: Proc. Cambridge Philos. Soc, 1927: p. 542.
- [10] E. Fermi, A statistical method for determining some properties of the atom. I., Atti della Accad. Naz. dei Lincei, Cl. di Sci. Fis. Mat. e Nat. Rend. 6 (1927) 602-607.
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140, 1133, EKLER EK A. 1 (1965).
- [12] T. Asada, K. Terakura, Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn, Phys. Rev. B. 47 (1993) 15992-15995.
- [13] N. Troullier, N. Troullier and JL Martins, Phys. Rev. B. 43 (1991) 1993.
- [14] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Physique des solides, EDP sciences, 2012.
- [15] A.N. MAHAMMEDI, ÉTUDE ab-initio DES DÉFAUTS INTRINSÈQUES DANS LES MATÉRIAUX CHALCOPYRITES Cu-III-S₂, (2012).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Computer code WIEN2K, Vienna Univ. Technol. (2001).
- [17] G. Rosensteel, T. Dankova, Non-Abelian density functional theory, J. Phys. A. Math. Gen. 31 (1998) 8933-8940.
- [18] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 2582-2615.

Chapitre III
Le system
La-Mg-Ni-H

Chapitre III:Le system La-Mg-Ni-H

III.1.Introduction

Lanthane de nickel et de magnésium LaMgNi_4 contient trois hydrures le LaMgNi_4H et $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ avec une groupe d'espace $N^\circ 216$ ($F\bar{4}3m$). Et l'autre $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ de système orthorhombique avec une groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$ $N^\circ 31$. L'objectif de l'étude de ces hydrures est de savoir comment obtenir de l'énergie grâce à l'effet de l'hydrogène sur ces composés, ainsi qu'en utilisant cette énergie comme nouvelle source. L'application de stockage d'hydrogène comme carburant pour véhicules. Dans ce travail, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans l'approximation (GGA), avec deux méthode FP-LAPW et PW-PP.

III.2. Détails de travail

Avant de se lancer dans les calculs, nous devons faire une étude de convergence. Dans le cas de la méthode PW-PP il s'agit du paramètres tels que: l'énergie de coupure E_{cut} « Cutoff » et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (nkpt). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps de calcul considérable. L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points- k, dans cette méthode, l'énergie de coupure a été fixée à 70 Ha pour les deux phases et une grille de points k Monkhorst – Pack de 6x6x6 pour la phase cubique et orthorhombique respectivement pour assurer une bonne convergence de nos calculs. et pour la deuxième méthode FP-LAPW on a garantir une grande précision de notre calcul, le paramètre R.Kmax a été fixé à 4,5, la grille des points k Monkhorst – Pack a été réglée à 20x20x20 pour la phase orthorhombique et R.Kmax 5.5, k points 10x9x7 pour la phase cubique . Avec ces paramètres la variation de l'énergie totale est de l'ordre de 10^{-8} . Le calcul avec le code wien2k a été mené avec les électrons de valence : $5p^6 6s^2 5d^1$, $2s^2 2p^6 3s^2$, $3d^8 4s^2$ et $1s^1$ pour les atomes de La, Mg, Ni et H respectivement.

Les rayons muffin-tin R_{MT} pour les atomes La, Mg, Ni et H sont dans l'ordre : 2.2, 1.8 ,1.9 et 0.8 Bohr

III.3.Résultats et discussions

Nous avons effectué les calculs en utilisant les deux méthodes la première FP-LAPW (Full Potential Linearize Augmented Plane Waves) avec le code wien2k et la deuxième méthode PW-PP (Plane Waves Pseudo Potential) avec les codes ABINIT. La première méthode a été utilisée pour calculer les propriétés structurales, électroniques (densité de charge, densité d'états totale et partielle), en utilisant la approximation WC-GG [1] , pour le potentiel d'échange-corrélation. ABINIT en utilisant la approximation GGA-PBE [2], a été utilisée pour le calcul des propriétés structurales et en appliquant la DFPT on a calculé les propriétés : les constants élastiques, la dispersion des phonons les autres propriétés mécaniques telles que le Bulk module B, le module de Young E, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. Enfin, les variations des propriétés thermodynamiques en fonction de la température ont été calculées dans la gamme de 0-2000K°.

III.4. Energétique

Le Tableau III.1 présente les energies de cohésions E_{coh} , potentiel de stockage gravimétrique de l'hydrogène $C_{wt\%}$, enthalpie d'hydruration ΔH_{hydr} et l'enthalpie de formation ΔH de $LaMgNi_4H_x$. on a utilisé les équations III-1, III-2, III-3 et III-4. Avec N atomes.

$$E_{coh}^{LaMgNi_4H_x} = \frac{(E_{LaMgNi_4H_x} - E_{atom}^{La} - E_{atom}^{Mg} - 4E_{atom}^{Ni} - xE_{atom}^H)}{N} \quad (III-1)$$

$$\Delta H_{LaMgNi_4H_x} = \frac{\left(E_{LaMgNi_4H_x} - E_{solid}^{La} - E_{solid}^{Mg} - 4E_{solid}^{Ni} - \frac{x}{2} E_{gas}^H \right)}{N} \quad (III-2)$$

$$\Delta H_{hydr} = \frac{1}{n} \left(E(AB_2H_n) - E(AB_2) - \frac{n}{2} E(H_2) \right) \quad (III-3)$$

$$C_{wt\%} = \left(\frac{\left(\frac{H}{M} \right) M_H}{M_{Host} + \left(\frac{H}{M} \right) M_H} \times 100 \right) \% \quad (III-4)$$

Le rapport $\left(\frac{H}{M} \right)$ hydrogène/atome de matière . La masse molaire du matériau hôte M_{Host} , et la masse molaire de l'hydrogène M_H .

Tableau III.1 : Calcul de l'énergie cohésions E_{coh} , potentiel de stockage gravimétrique de l'hydrogène $C_{wt\%}$, enthalpie d'hydruration ΔH_{hydr} et de l'enthalpie de formation ΔH de $LaMgNi_4$, $LaMgNi_4H$, $LaMgNi_4H_4$ et $LaMgNi_4H_7$

	$E_{coh}(eV/Atom)$	$\Delta H(eV/Atom)$	$\Delta H_{hydr}(eV/Atom)$	$C_{wt\%}$
LaMgNi₄	-5.51	-0.48	-	-
LaMgNi₄H	-5.18	-0.66	-0.26	0.25
LaMgNi₄H₄	-4.17	-0.58	-1.24	0.98
LaMgNi₄H₇	-3.60	-0.51	-0.21	1.69

A partir de ce tableau, nous pouvons constater que les l'énergie cohésive, enthalpie d'hydruration et enthalpies de formations des quatre composés prennent des valeurs négatives indiquant une stabilité énergétique dans les différentes structures étudiées, et on remarque aussi que le composé $LaMgNi_4H_4$ présente de plus énergie pour l'enthalpies d'hydruration par rapport aux autres composés ci bon candidat pour les stockage. La capacité de stockage maximale entre les hydrures est pour $LaMgNi_4H_7$.

III.5. Propriétés structurales

III.5.1. Le système $LaMgNi_4$:

Lanthane de nickel et de magnésium $LaMgNi_4$. Il a été synthétisé la première fois en 2002 par Kadir et al [3], et déterminé la structure cristalline par Guinier-Hagg avec diffraction des rayons X. La stabilité structurale, les propriétés élastiques et électroniques de ce composé ont été étudié par Wang et al. [4], Il est stable à température 298K. L'étude expérimentale et théorique a été faite par Yang T et Guenee L [5]. Tous les atomes sont distribués sur cubiques à faces centrées, à chaque nœud un atome La (Lanthane) et les autres atomes Mg et Ni occupent des positions bien déterminées, tous les coordonnées sur le tableau III.2, et la figure III.1 présente la structure cristalline de $LaMgNi_4$.

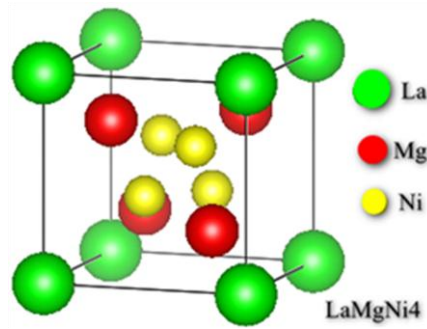
Figure III.1 : La structure cristalline de LaMgNi₄

Tableau III.2 : Les positions atomique avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP

	FP-LAPW					PW-PP				
	site	x	y	z		site	x	y	z	
LaMgNi ₄	La	4a	0.00	0.00	0.00	La	4a	0.00	0.00	0.00
	Mg	4c	0.25	0.25	0.25	Mg	4c	0.25	0.25	0.25
	Ni1	16e	0.62	0.12	0.12	Ni1	16e	0.62	0.62	0.62
	Ni2	48h	0.37	0.87	0.12	Ni2	48h	0.12	0.62	0.62

III.5.2. Le système LaMgNi₄H :

Le système La-Mg-Ni-H a été étudié par diffraction in situ de la poudre de neutrons et composition sous pression mesures isothermes à 100 C° et hydrogène (deutérium) jusqu'à 50 bars. Dans cette partie, nous nous intéressons à la formation d'un composé LaMgNi₄H_{0,75} de phase cubique face centre ou sous 0,01 bar de pression d'hydrogène . L'atome La (Lanthane) et occupé le nœud et les autre atomes Mg, Ni et H occupent des positions bien déterminées, tous les coordonnées sur le tableau III.3. Et la figure III.2 présente la structure cristalline de LaMgNi₄H.

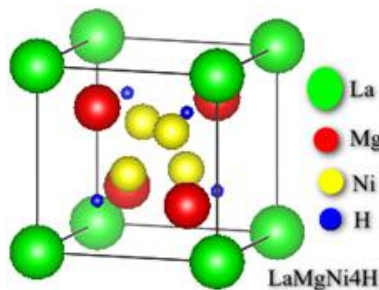
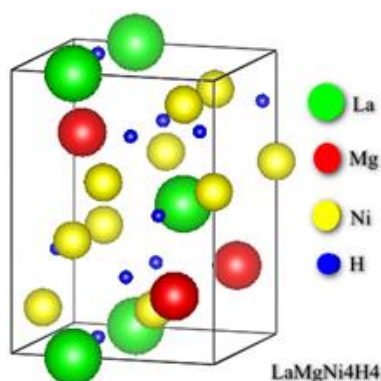
Figure III.2 : La structure cristalline de LaMgNi₄H

Tableau III.3 : Les positions atomique avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.

	FP-LAPW					PW-PP				
	site	x	y	z		site	x	y	z	
LaMgNi ₄ H	La	4a	0.00	0.00	0.00	La	4a	0.00	0.00	0.00
	Mg	4c	0.25	0.25	0.25	Mg	4c	0.25	0.25	0.25
	Ni	48h	0.62	0.12	0.12	Ni1	16e	0.618	0.618	0.618
						Ni2	48h	0.144	0.618	0.618
	H	4d	0.75	0.25	0.25	H	4b	0.75	0.75	0.75

III.5.3. Le système LaMgNi₄H₄ :

Vers 3 bars et à 100°C, se forme un deuxième hydrure (phase β) (LaMgNi₄D_{3.7}) ayant une concentration en hydrogène plus importante. L'atome La (Lanthane) et occupé le nœud et les autre atomes Mg, Ni et H occupent des positions bien déterminées, tous les coordonnées sur le tableau III.4. Et la figure III.3 présente la structure cristalline de LaMgNi₄H₄.

**Figure III.3** : La structure cristalline de LaMgNi₄H₄**Tableau III. 4** : Les positions atomique avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP

	FP-LAPW					PW-PP				
	site	x	y	z		site	x	y	z	
LaMgNi ₄ H ₄	La	2a	0.50	0.30	0.879	La	2a	0.00	0.30	0.00
	Mg	2a	0.50	0.80	0.112	Mg	2a	0.50	0.186	0.724
	Ni1	4b	0.25	0.25	0.25	Ni1	4b	0.75	0.22	0.381
	Ni2	2a	0.50	0.50	0.50	Ni2	2a	0.50	0.113	0.105
	H1	2a	0.50	0.726	0.393	H1	2a	0.50	0.536	0.325
	H2	4b	0.26	0.514	0.638	H2	4b	0.744	0.508	0.76

III.5.4. Le système LaMgNi₄H₇ :

Vers 20 bars et à 100°C, se forme un troisième hydrure (phase γ) (LaMgNi₄D_{4.85}) ayant une concentration en hydrogène plus importante. Avec pressions en deutérium allant de 0 à 52 bars, toujours à 100°C. L'atome La (Lanthane) et occupé le nœud et les autre atomes Mg, Ni et H occupent des positions bien déterminées, tous les coordonnées sur le tableau III.5, et la figure III.4 présente la structure cristalline de LaMgNi₄H₇.

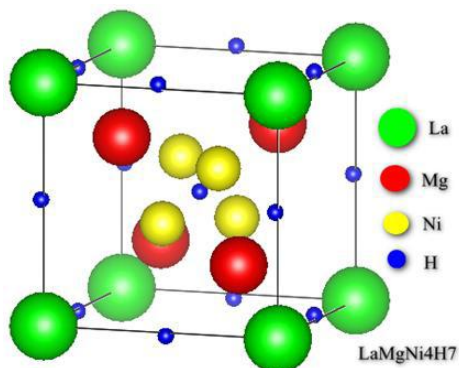


Figure III.4 : La structure cristalline de LaMgNi₄H₇

Tableau III.5 : Les positions atomique avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.

		FP-LAPW				PW-PP				
		site	x	y	z	site		x	y	z
LaMgNi4H7	La	4a	0.00	0.00	0.00	La	4a	0.00	0.00	0.00
	Mg	4c	0.25	0.25	0.25	Mg	4c	0.25	0.25	0.25
	Ni1	16e	0.619	0.119	0.119	Ni1	16e	0.624	0.624	0.624
	Ni2	48h	0.38	0.88	0.119	Ni2	48h	0.125	0.624	0.624
	H1	24g	0.75	0.25	0.48	H1	48h	0.50	0.995	0.995
	H2	4b	0.50	0.00	0.00	H2	24f	0.50	0.50	0.995
						H3	4b	0.50	0.50	0.50

Tableau III.6 : paramètre de maille, bulk modulus B_0 (Gpa), bulk modulus's pressure dérivatives B_p (Gpa), LaMgNi₄, LaMgNi₄H, LaMgNi₄H₇ et LaMgNi₄H₄ avec deux méthode.

	Méthode	a(A°)	b(A°)	c (A°)	B ₀	B _p	E(Ry)
LaMgNi ₄	FP-LAPW	7.02			112.82	2.80	-29556.64
	PW-PP	7.31			-	-	
		7.15*			110.3		
		7.13**			110.2		
		7.17***			106.24	4.55	
LaMgNi ₄ H	FP-LAPW	7.16			123.72	4.68	-29557.59
	PW-PP	7.43			-	-	
		7.25**					
		7.98*					
		7.27***			105.63	3.29	
LaMgNi ₄ H ₇	FP-LAPW	7.67			124.07	4.21	-29564.66
	PW-PP	7.87			-	-	
		7.72**					
		7.96*					
		7.65***			111.47	3.98	
LaMgNi ₄ H ₄	FP-LAPW	5.07	5.41	7.38	126.23	4.26	-29557.57
	PW-PP	5.15	5.65	7.59	-	-	
		5.10**	5.52**	7.39**			
		5.82*	5.56*	7.99*			
		5.12***	5.52***	7.45***	105.63	3.29	

Exp*** [5] Ref ** [6] Ref* [7]

$$E_{tot} = E_0 + \frac{B_0 \cdot V}{B_p} \cdot \left[\frac{1}{\left((B_p - 1) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{B_0} + 1 \right)} - \frac{B_0 \cdot V_0}{(B_p - 1)} \right] / 14703.6 \quad (\text{III. 3})$$

Où :

V_0 est le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

E_{tot} (V) représente l'énergie totale en fonction du volume V.

E_0 est l'énergie totale à l'équilibre.

B_0 le module de compressibilité défini par :

$$B_0 = V_0 \left(\frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \quad (\text{III.4})$$

La dérivée du module de compressibilité B_0 est donnée par :

$$B_p = \frac{\delta B_0}{\delta P} \quad (\text{III.5})$$

En analysant les résultats, on voit bien que la première méthode FP-LAPW. Les paramètres du maille a, b et c obtenus pour LaMgNi₄ (7.02 Å), LaMgNi₄H (7.16 Å), LaMgNi₄H₄ (5.07, 5.41, 7.38 Å) et LaMgNi₄H₇ (7.67 Å) sont très proches des valeurs obtenues dans les valeurs expérimentales [5], avec une erreur relative égale 0.26% et 2.09% respectivement. Les valeurs de a et c calculées pour le deuxième méthode PW-PP LaMgNi₄ (7.31 Å, LaMgNi₄H (7.43 Å), LaMgNi₄H₄ (5.15, 5.64, 7.59 Å) et LaMgNi₄H₇ (7.87 Å) sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans les valeurs expérimentales avec une erreur relative évaluée à 0.58% et 2.87% .

De même nos résultats pour le facteur de compressibilité B_0 sont en très bon accord avec des valeurs obtenus dans les références [5] avec une erreur relative (5.8 et 16.31%) pour tous les hydrures.

Les valeurs de la drivée B_p calculées pour LaMgNi₄ et leurs hydrures sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales [40] avec une erreur relative à (5.40 et 38.46%).

Tableau III.7 : La distance entre deux atomes.

	$d_{\text{H-H}} (\text{\AA})$	$d_{\text{H-Ni}} (\text{\AA})$	$d_{\text{H-Mg}} (\text{\AA})$	$d_{\text{H-La}} (\text{\AA})$
LaMgNi ₄ H	2.710	1.583	3.310	2.710
LaMgNi ₄ H ₄	1.936	1.756	3.289	2.129
LaMgNi ₄ H ₇	2.673	1.614	1.950	2.673

Tableau III.7 présentent la distance entre deux atomes après relaxation dans toutes les phases, l'interatomique le plus court dans toutes les structures est celui entre les atomes H et Ni,

On a aussi comparé la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomiques on a trouvé :

- La distance elle est inférieur de la somme sphérique atomiques qui indique la liassions covalent, enter les atomes H-Ni et H-Mg dans LaMgNi₄H₇.
- La distance elle est supérieur de la somme sphérique atomiques qui indique la liassions métallique, dans le reste des liassions.

Sphérique atomiques: $r(\text{La}) = 1.95 \text{ \AA}$, $r(\text{Mg}) = 1.5 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni}) = 1.49 \text{ \AA}$ et $r(\text{H}) = 0.53 \text{ \AA}$.

III.6. Structure électronique

Les Propriétés électroniques qui comprend la densité électronique, la structure des bandes d'énergie et la densité d'états électroniques totale et partielles ont été calculées par la méthode FP-LAPW. Le but principal est de connaître la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution de charges....etc.

III.6.1. Le système LaMgNi₄:

La figure III.5 présente les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les trois atomes La, Mg et Ni pour le composé LaMgNi₄ et On a remarqué sur ces figures les déformations de contours autour de l'atome des Lanthane, Nickel et Magnésium la déformation des contours est minime ce qui nous indique un caractère métallique de la liaison La-Mg, La-Ni et Ni-Mg, ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels.

La figure III.6 présente les densités partielles, la première région est localisée à environ [-5, 0eV], est composée principalement des états Ni 3d, avec une faible contribution des états La 5 et Mg 2p, 3s. La dernière région [0 eV, 12 eV], une bande de conduction constituée principalement par des états La f. Donc le caractère métallique très prononcé est dû aux états « d » des atomes de nickel.

La figure III.7 montre la topologie de la structure de bandes Il existe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que ce matériau a des propriétés métalliques.

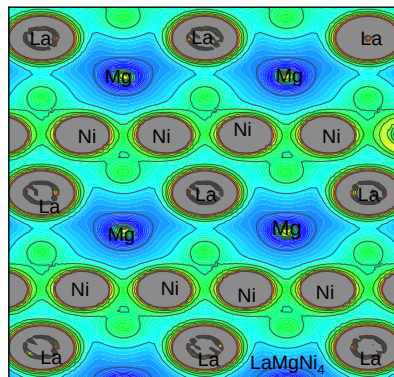


Figure III.5 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : La, Mg et Ni.

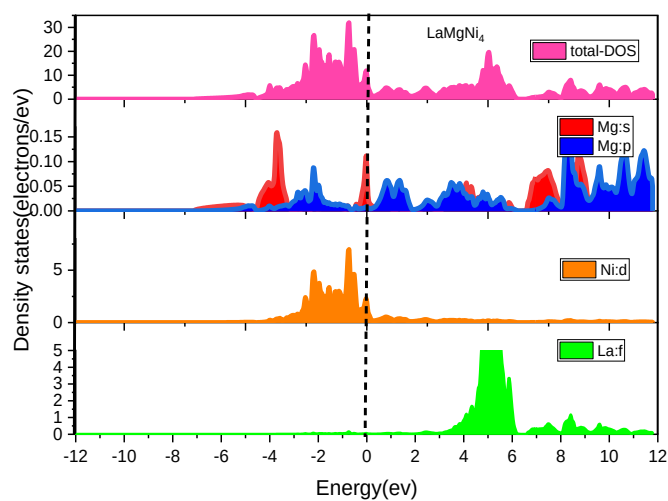


Figure III.6 : La densité électronique totale et les densités partielles de LaMgNi₄

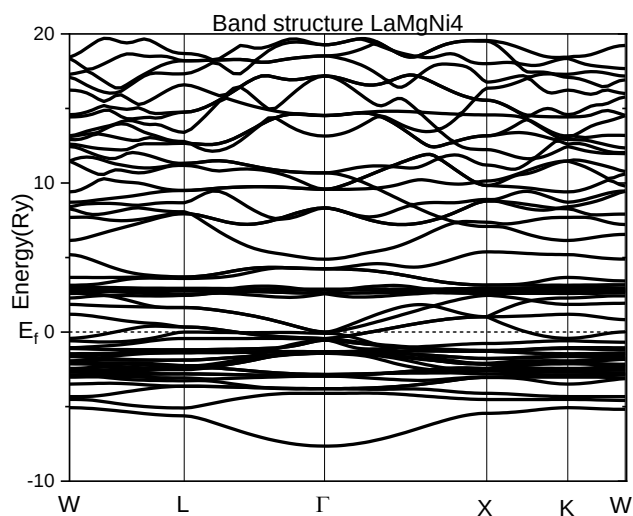


Figure III.7 : Structure des bandes d'énergie de LaMgNi₄ calculée suivant les points de haute symétrie

III.6.2. Le système LaMgNi₄H:

La figure III.8 présente les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les quatre atomes La, Mg, Ni et H pour le composé LaMgNi₄H et On a remarqué sur ces figures les déformations de contours autour de l'atome des Lanthane, Nickel, Magnésium et Hydrogène la déformation des contours est minime ce qui nous indique un caractère métallique de la liaison La-Mg, La-Ni et Ni-Mg et liaison covalent Mg-H ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels.

La figure III.9 présente les densités partielles, la première région est localisée à environ [-9,-8eV], est composée principalement des états Mg p et H s, avec une faible contribution des états Mg 2p et Ni 3d.

La seconde région comprise entre [-5.0 eV, 0eV] est composée principalement des états Ni 3d, et avec une faible contribution des états Mg p,s et H s.

La dernière région [0 eV, 12 eV], une bande de conduction constituée principalement par des états La f.

On a comparé la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomiques on a constaté que la première est supérieure à la deuxième ce qui indique que la liassions et métallique.

La figure III.10 montre la topologie de la structure de bandes Il existe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que ce mâtériau a des propriétés métalliques.

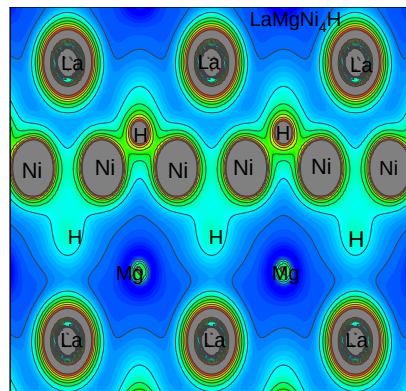


Figure III.8 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : La, Mg, Ni et H.

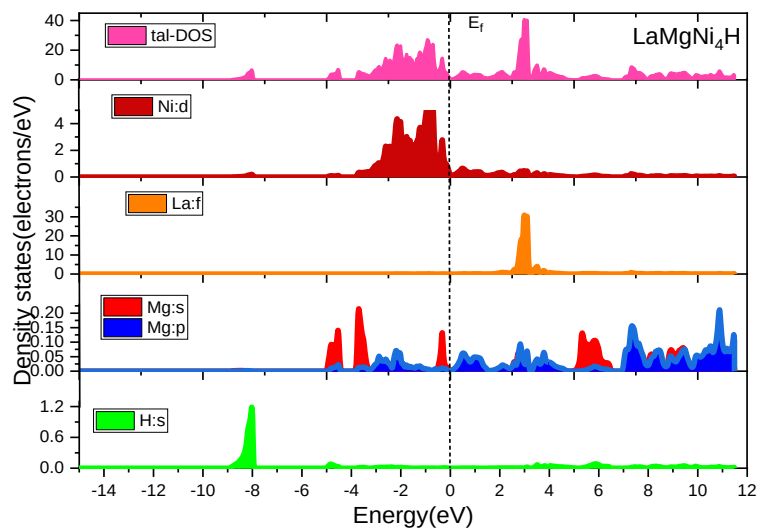


Figure III.9 : La densité électronique totale et les densités partielles de LaMgNi₄H

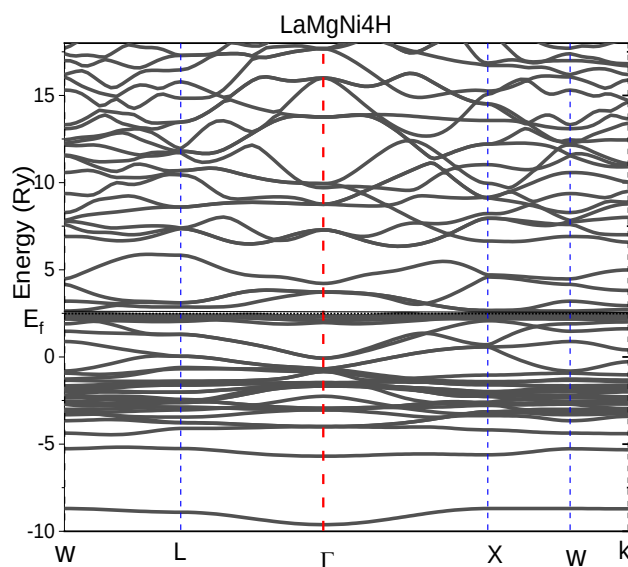


Figure III.10 : Structure des bandes d'énergie de LaMgNi₄H calculée suivant les points de haute symétrie

III.6.3. Le système LaMgNi₄H₄:

La figure III.11 présentent les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les quatre atomes La, Mg, Ni et H pour le composé LaMgNi₄H₄ et On a remarqué sur ces figures les déformations de contours autour de l'atome des Lanthane, Nickel, Magnésium et Hydrogène la déformation des contours est minime ce qui nous indique un caractère métallique de la liaison La-

Mg, La-Ni et Ni-Mg et liaison covalent Mg-H ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels.

La figure III.12 présente les densités partielles, la première région est localisée à environ $[-9, -5.5\text{eV}]$, elle est composée principalement des états Mg p et H s, avec une faible contribution des états Mg 2p et Ni 3d.

La seconde région comprise entre $[-5.0\text{ eV}, 0\text{eV}]$ est composée principalement des états Ni 3d, avec une faible contribution des états Mg p, s et H s.

- La dernière région $[0\text{ eV}, 12\text{ eV}]$, est une bande de conduction constituée principalement par des états La f.

On a comparé la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomiques on a trouvé la distance est supérieure de la somme tous ce qui indique que la liassions et métallique.

La figure III.5 montre la topologie de la structure de bandes Il existe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que ce mâtèreau a des propriétés métalliques.

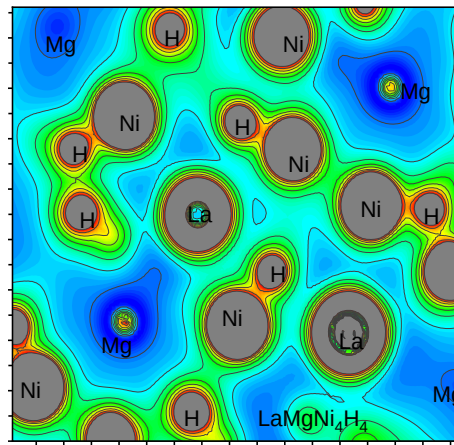


Figure III.11 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : La, Mg, Ni et H.

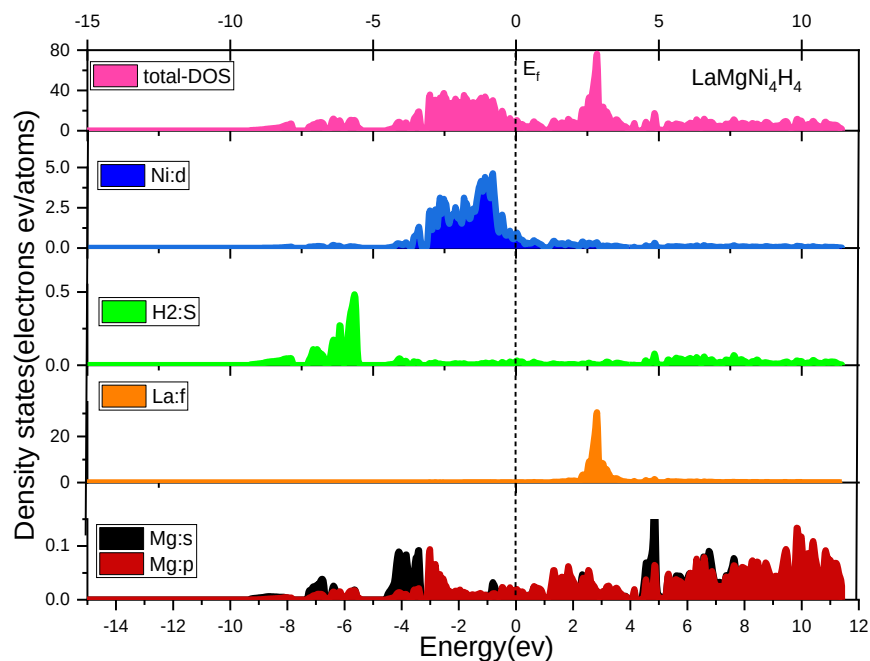


Figure III.12 : La densité électronique totale et les densités partielles de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$.

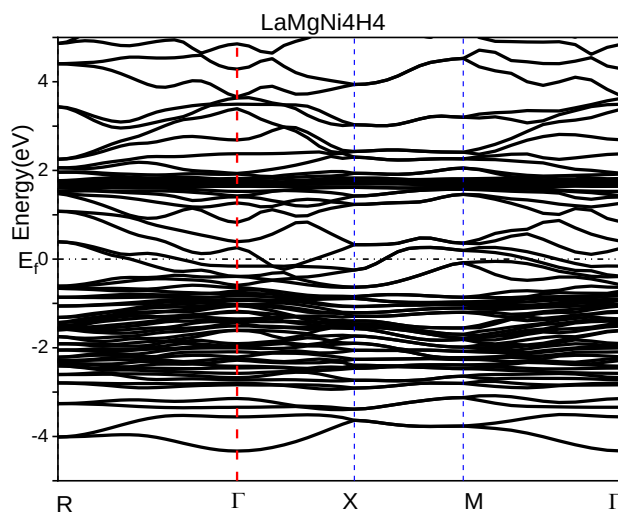


Figure III.13 : Structure des bandes d'énergie de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ calculée suivant les points de haute symétrie

III.6.4. Le système $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$:

La figure III-14 présente les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les quatre atomes La, Mg, Ni et H pour le composé $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ et On a remarqué sur cet figures les déformations de contours autour de l'atome des Lanthane, Nickel, Magnésium et Hydrogène la déformation des contours est minime ce qui nous indique un caractère métallique de la liaison La-

Mg, La-Ni et Ni-Mg et liaison covalent Mg-H ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels.

La figure III-15 présentent les densités partielles, la première région est localisée à environ $[-10, -5\text{eV}]$, est composée principalement des états Ni 3d, avec une faible contribution des états Mg 2p et H s.

La seconde région comprise entre $[-3.5\text{ eV}, 0\text{eV}]$ est composée principalement des états Ni 3d, avec une faible contribution des états Mg p, s et H s.

- La dernière région $[0\text{ eV}, 12\text{ eV}]$, est une bande de conduction constituée principalement par des états La f.

On a comparé la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomiques on a trouvé la distance elle est supérieure de la somme tous ce qui indique que la liassions et métallique.

La figure III-16 montre la topologie de la structure de bandes Il existe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que ce mâtériau a des propriétés métalliques.

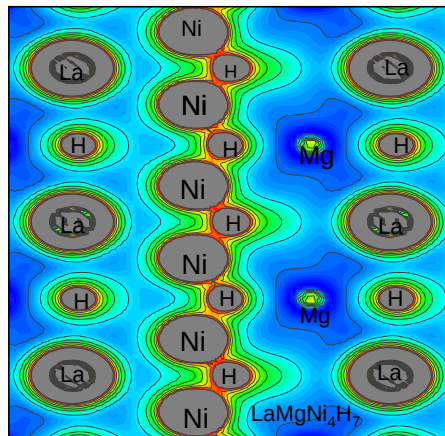


Figure III.14 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : La, Mg, Ni et H.

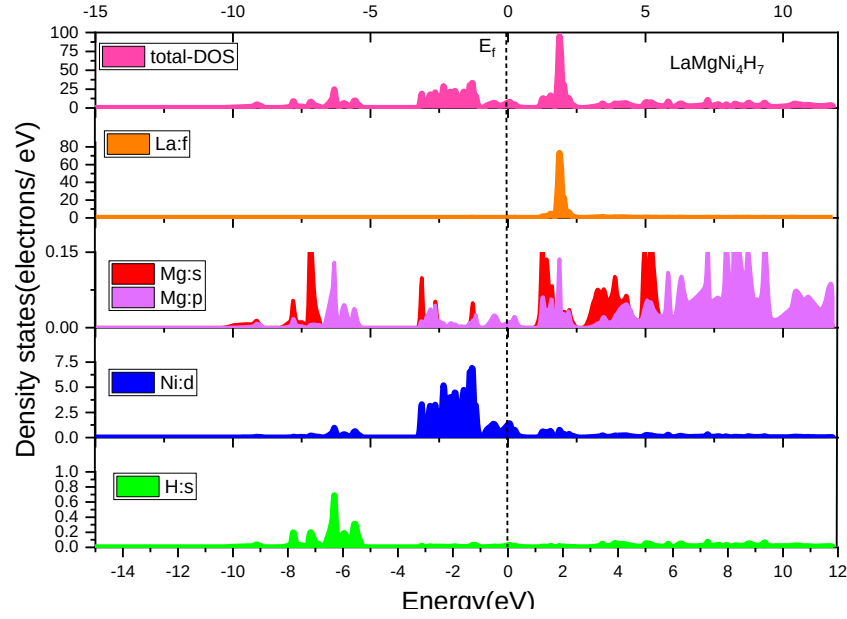


Figure III.15 : La densité électronique totale et les densités partielles de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$.

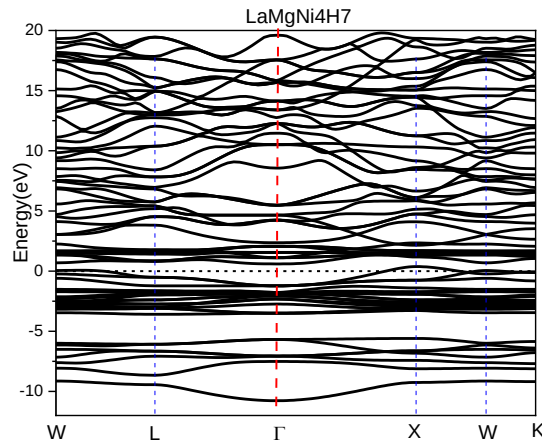


Figure III.16 : Structure des bandes d'énergie de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$ calculée suivant les points de haute symétrie

III.7. Propriétés élastiques et mécaniques

III.7.1. Les propriétés élastiques

En appliquant la méthode de Hamman [11] la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT). Implémentée dans le code ABINIT, on a pu calculer les Constantes élastiques et les coefficients piézoélectriques. Bien sûr cette étape vient après une Très bonne optimisation de la structure et relaxation des atomes pour annuler les forces d'Hellmann-Feynman. Les constants élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes)

externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère de liaison Entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur L'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure. La phase cubique possède trois constants élastiques indépendants C_{11} , C_{12} , C_{44} , le tenseur de ces constants prend la forme suivante pour cubique:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{III-6})$$

Avec les conditions de stabilité mécanique pour la phase cubique.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} > C_{12} \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{array} \right. \quad (\text{III-7})$$

Et pour la phase orthorhombique possède neuf constants élastiques indépendants C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} le tenseur de ces constants prend la forme suivante pour orthorhombique

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{III-8})$$

Avec les conditions de stabilité mécanique pour la phase orthorhombique.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0; C_{22} > 0; C_{33} > 0; C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0 \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \\ [C_{11} + C_{22} - 2C_{12}] > 0 \\ [C_{11} + C_{33} - 2C_{13}] > 0 \\ [C_{22} + C_{33} - 2C_{23}] > 0 \end{array} \right. \quad (\text{III-9})$$

Tableau III.8 : les constantes élastiques théories et calculés C_{ij} (GPa).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	Reference
LaMgNi4	124.32	69.84					42.47			Notre travail
	153.6	88.6					47.7			Théorie **
	154.9	88.0					48.6			Théorie *
LaMgNi4H	126.37	69.15					18.94			Notre travail
	161.2	86.1					32.7			Théories**
LaMgNi4H4	416.85	10.43	37.74	440.54	31.18	403.69	215.84	194.59	182.89	Notre travail
LaMgNi4H7	127.39	71.12					30.72			Notre travail
	149.8	89.6					34.5			théorie **

Reference *[6]. Reference ** [12].

Les résultats de calcul obtenus et les valeurs théorie et d'autres valeurs calculées sont présentés dans le tableau III-8. Les conditions de stabilité sont toutes satisfaites. En analysant les résultats et en comparant les valeurs calculées et théorie, on remarque une légère déviation qui varie entre 19.06% et 19.94% pour les constantes C_{11} , et 20.63% et 21.17%. Mais pour les valeurs de C_{44} on signale des erreurs relatives 10.96% et 12.61% respectivement. Si on compare nos résultats avec ceux de la référence [6],[12], on trouve que nos calculs sont plus proches des valeurs théorie.

III.7.2. Propriétés mécaniques :

Le module de compression (Bulk modulus) B, le module de cisaillement (shear modulus) G, le module de Young E et le coefficient de poisson ν , qui sont des paramètres important dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Ont étaient calculés à partir des constants élastiques C_{ij} , dans les trois approximations : Voigt [13], Reuss [14], et Hill [15] Pour le cas de la structure cubique en utilisant les équations (III-10 - III-12).

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-10})$$

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

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III-12})$$

Pour le cas de la structure orthorhombique en utilisant les équations (III-13 a III-20):

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (\text{III-13})$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (\text{III-14})$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (\text{III-15})$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) - 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (\text{III-16})$$

Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le rapport B/G, indice anisotrope universel AU et le coefficient de Poisson ν .

	B	G	B/G	E	A ^U	ν
LaMgNi₄	88.00	35.54	2.47	93.97	0.24	0.32
Thé **	110.26	40.90	2.69	109.20	0.17	0.33
LaMgNi₄H	88.22	22.35	3.94	61.84	0.20	0.38
Thé **	111.13	34.56	3.21	93.94	0.022	0.35
LaMgNi₄H₄	157.91	197.13	0.80	417.62	0.014	0.059
LaMgNi₄H₇	89.87	29.65	3.03	80.15	0.009	0.35
Thé **	109.66	34.59	3.35	89.14	0.022	0.36

Reference ** [12].

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (\text{III-17})$$

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (\text{III-18})$$

$$E = \frac{9BG}{G + 3B} \quad (\text{III-19})$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (\text{III-20})$$

Le coefficient de Poisson ν qui renseigne sur la fragilité d'un matériau donné, est généralement égal à 1/3 pour les matériaux ductiles et inférieur à cette valeur pour les matériaux fragiles (brittle materials). Le coefficient de poisson ν est de 0.32 ,0.38 et 0.35 pour les LaMgNi₄, LaMgNi₄H et LaMgNi₄H₇ et 0.059 pour LaMgNi₄H₄. En utilisant les valeurs de B et G on trouve le rapport B/G introduit par Pugh [16], on sait que la valeur de rapport est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux (fragile <1.75 < ductile). Lorsque $B/G \geq 1.75$ on peut considérer le matériau comme ductile. Dans notre travail le rapport B/G est supérieur à 1.75 pour LaMgNi₄, LaMgNi₄H et LaMgNi₄H₇ est de 2.47, 3.94 et 3.03, ce qui indique la ductilité de ces composés par contre pour les matériaux LaMgNi₄H₄, le rapport B/G est inférieur à 1.75, ce qui indique la fragilité de ces composés.

Nos résultats montrent que le module de Young de LaMgNi₄H₄ (417.62GPa) est plus grand que celui de LaMgNi₄ (93.97GPa) et ce dernier est plus grand que celui de LaMgNi₄H₇ (80.15GPa) et celle de LaMgNi₄H (61.84GPa). La phase cubique riche en hydrogène LaMgNi₄H₇ (28 atomes) les deux composés présentent de très bonnes propriétés mécaniques pour des éventuelles applications.

L'anisotropie élastique est un facteur important responsable de la microfissure[12], deux approches ont été utilisées pour étudier l'anisotropie élastique de ce matériau, et la première consiste à calculer l'indice universel d'anisotropie A^U [17] à partir de la relation suivante:

$$A^U = \frac{B_V}{B_R} + \frac{5G_V}{G_R} - 6 \quad (\text{III-21})$$

Si l'indice ($A^U=0$) est nul, le matériau est isotrope sinon le composé est anisotrope, dans notre cas nous pouvons confirmer que ce matériau est anisotrope.

La deuxième façon est de tracer le changement du Bulk module B et module de Young E en 3D qui sont donnés pour le système cubique par les relations suivantes [18]:

$$1/E = s_{11} - 2.(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}.s_{44}).(l_1^2.l_2^2 + l_1^2.l_3^2 + l_2^2.l_3^2). \quad (\text{III-22})$$

Et pour orthorhombique :

$$\begin{aligned} 1/E = & l_1^4 \cdot s_{11} + 2 \cdot l_1^2 \cdot l_2^2 \cdot s_{12} + \\ & 2 \cdot l_1^2 \cdot l_3^2 \cdot s_{13} + l_2^4 \cdot s_{22} + 2 \cdot l_2^2 \cdot l_3^2 \cdot s_{23} + \\ & l_3^4 \cdot s_{33} + l_2^2 \cdot l_3^2 \cdot s_{44} + l_1^2 \cdot l_3^2 \cdot s_{55} + l_1^2 \cdot l_2^2 \cdot s_{66}. \end{aligned} \quad (\text{III-23})$$

$$\begin{aligned} 1/B = & (s_{11} + s_{12} + s_{12}) \cdot l_1^2 + (s_{12} + s_{22} + s_{23}) \cdot l_2^2 + \\ & (s_{13} + s_{23} + s_{33}) \cdot l_3^2 \end{aligned} \quad (\text{III-24})$$

Où S_{ij} sont les constantes de conformité élastique qui peuvent être obtenues par l'inversion du tenseur des constantes élastiques et l_i représentent les cosinus de direction dans n'importe quelle direction.

III.7.2.1. Le system LaMgNi₄

Les graphiques obtenus pour le module de Young E sont représentés sur la figure III-17. Pour les matériaux isotropes, ces graphiques adoptent le plus la forme sphérique, dans notre cas, nous pouvons facilement remarquer l'écart de ces graphiques par rapport à cette forme. Le module pour le système cubique est isotrope. Dans le même cadre et pour une meilleure visualisation de la variation de module Young dans les différentes directions de l'espace, les projections de ce modules sur différents plans XY, XZ et YZ ont été tracées sur la figure. III-18. L'écart du graphe pour le Young modules de la forme circulaire sont plus prononcés dans les plans XZ et YZ, indiquant ainsi que l'anisotropie est plus importante dans ces deux plans.

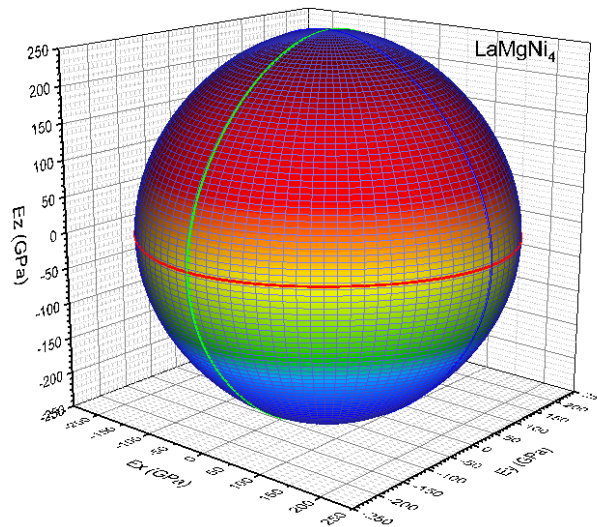


Figure III.17 : La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour LaMgNi₄ Cubique.

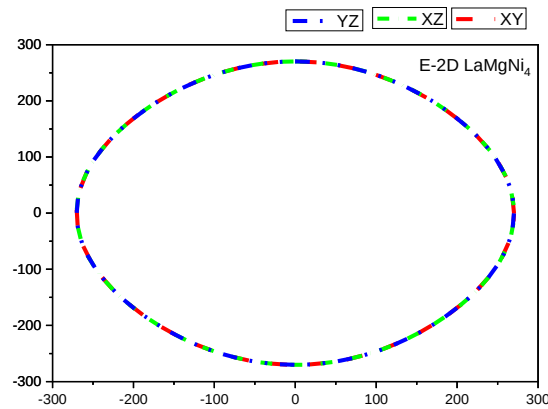


Figure III.18 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant LaMgNi₄ cubique.

III.7.2.2. Le system LaMgNi₄H

Les graphiques obtenus pour le module de Young E sont représentés sur les figures III-19. Pour les matériaux isotropes, ces graphiques adoptent le plus la forme sphérique, dans notre cas, nous pouvons facilement remarquer l'écart de ces graphiques par rapport à cette forme. Le module pour le système cubique est isotrope. Dans le même cadre et pour une meilleure visualisation de la variation de module Young dans les différentes directions de l'espace, les projections de ce modules sur différents plans XY, XZ et YZ ont été tracées sur la Figure III-20. L'écart du graphe pour le Young modules de la forme circulaire sont plus prononcés dans les plans XZ et YZ, indiquant ainsi que l'anisotropie est plus importante dans ces deux plans.

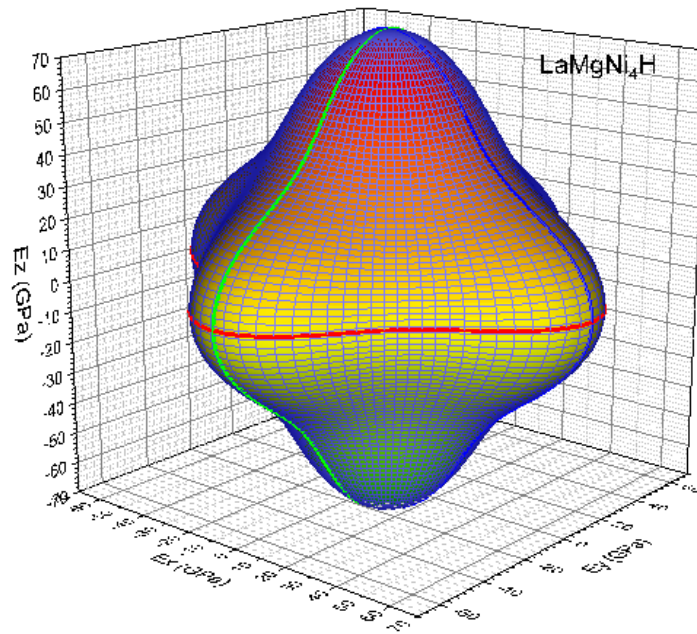


Figure III.19 : La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour LaMgNi₄H Cubique.

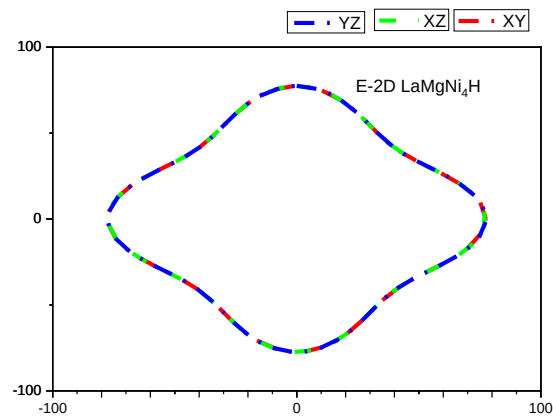


Figure III.20 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant LaMgNi₄H cubique.

III.7.2.3.Le system LaMgNi₄H₄

Les figures III-21 et III-23 présentent Les le module de Young E et Le Bluk module B pour le système Orthorhombique, ces graphiques adoptent le plus la forme sphérique, dans notre cas, nous pouvons facilement remarquer l'écart de ces graphiques par rapport à cette forme. Le Bluk module pour le système cubique est isotrope. Dans le même cadre et pour une meilleure visualisation de la variation de module Young dans les différentes directions de l'espace, les projections de ce modules sur différents plans XY, XZ et YZ ont été tracées sur les Figures III-22

et III-24. L'écart du graphe pour le Young modules de la forme circulaire sont plus prononcés dans les plans XZ et YZ, indiquant ainsi que l'anisotropie est plus importante dans ces deux plans.

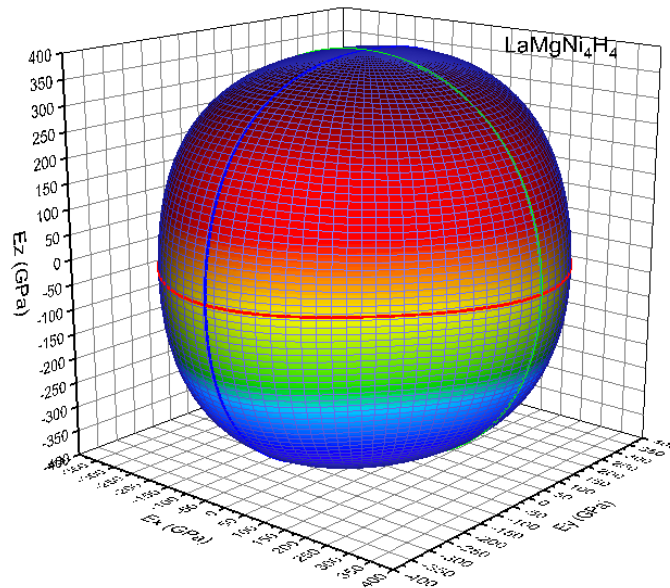


Figure III.21 : La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour LaMgNi₄H₄ orthorhombique.

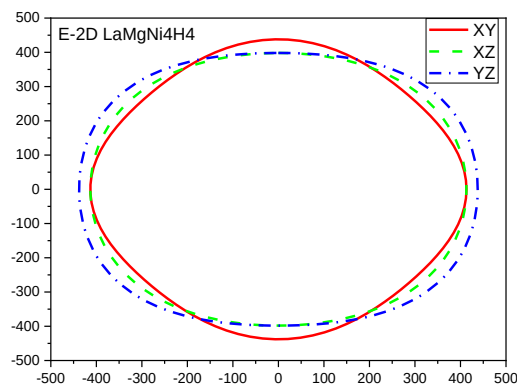


Figure III.22 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant LaMgNi₄H₄ Orthorhombique.

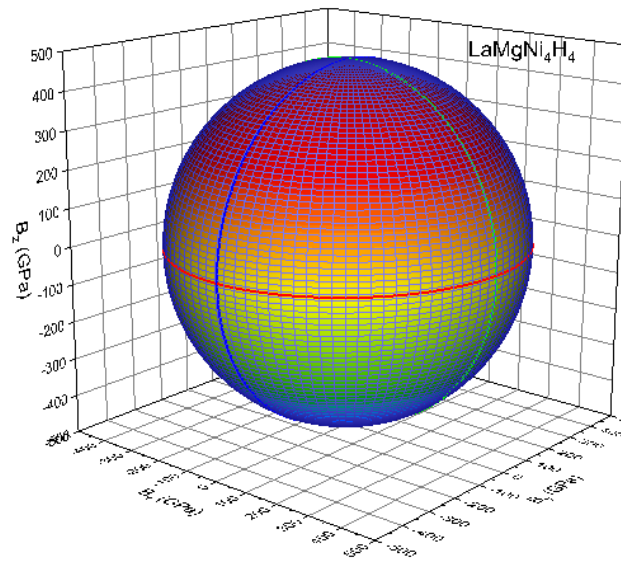


Figure III.23 : La dépendance directionnelle 3D du Bulk module pour LaMgNi₄H₄ Orthorhombique.

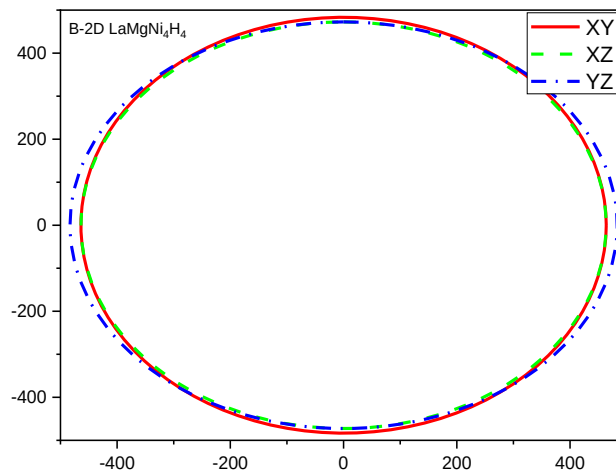


Figure III.24 : Les projections 2D de la directionnelle Bulk module dépendant LaMgNi₄H₄ Orthorhombique.

III.7.2.4. Le system LaMgNi₄H₇

Les graphiques obtenus pour le module de Young E sont représentés sur la figure III-25. Pour les matériaux isotropes, ces graphiques adoptent le plus la forme sphérique, dans notre cas, nous pouvons facilement remarquer l'écart de ces graphiques par rapport à cette forme. Le Bulk module pour le système cubique est isotrope. Dans le même cadre et pour une meilleure visualisation de la variation de module Young dans les différentes directions de l'espace, les

projections de ce modules sur différents plans XY, XZ et YZ ont été tracées sur la figure III-26. L'écart du graphe pour le Young modules de la forme circulaire sont plus prononcés dans les plans XZ et YZ, indiquant ainsi que l'anisotropie est plus importante dans ces deux plans.

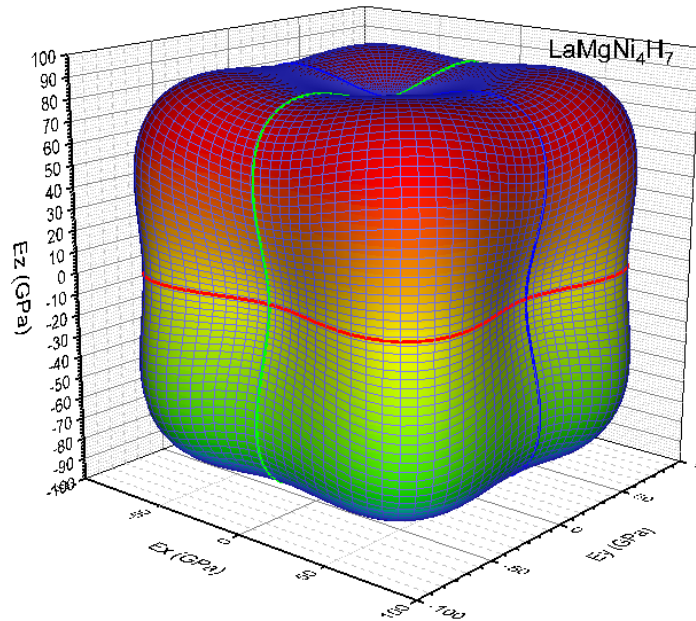


Figure III.25 : La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour LaMgNi₄H₇ Cubique.

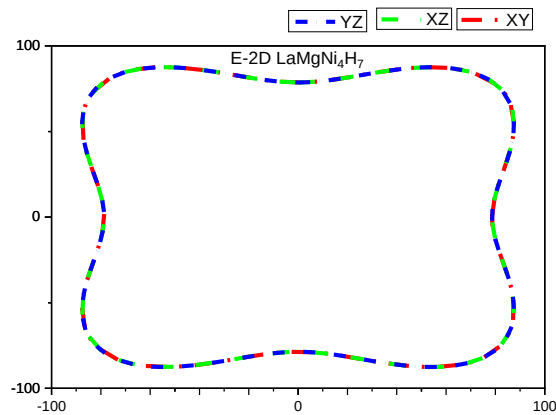


Figure III.26 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant LaMgNi₄H₇ cubique.

III.7.3. Propriétés dynamiques

La stabilité de phase, les transformations de phase et les propriétés thermodynamiques sont toutes liées aux fréquences des phonons qui présentent la réponse du matériau au déplacement atomique, ces fréquences ont été calculées à l'aide du schéma DFPT, nous n'avons pas l'obligation d'utiliser la technique super-celle. Les figures III-27 - III-30 représentent la dispersion des énergies des phonons calculée sur des points k longs à symétrie élevée pour les deux structures. À partir des deux graphiques, toutes les fréquences sont positives, ce qui indique que ces deux phases sont thermodynamiquement stables. On peut signaler une autre remarque, que les trois modes acoustiques sont nuls au point G dans les deux cas. La dernière remarque qu'il faut noter de ces deux graphes, que ces deux graphes contiennent trois lacunes, pense ce qui est dû à la grande différence entre les poids des atomes qui constituent ce matériau. L'énergie libre de Helmholtz F , l'entropie S et la chaleur spécifique à volume constant C_V sont calculées en utilisant l'approximation harmonique de la contribution des phonons avec les formules suivantes:

$$F(T) = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{max}} \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (\text{III-25})$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{III-26})$$

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (\text{III-27})$$

Où n est le nombre d'atomes par unité de cellule, N est le nombre d'unités de cellule, ω est les fréquences de phonons, T est la température, $\hbar$ est la constante de Boltzmann, ω_{max} est réduit la constante de Planck, $g(\omega)$ est la plus grande fréquence de phonons et est la densité d'états de phonons normalisée avec:

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{III-28})$$

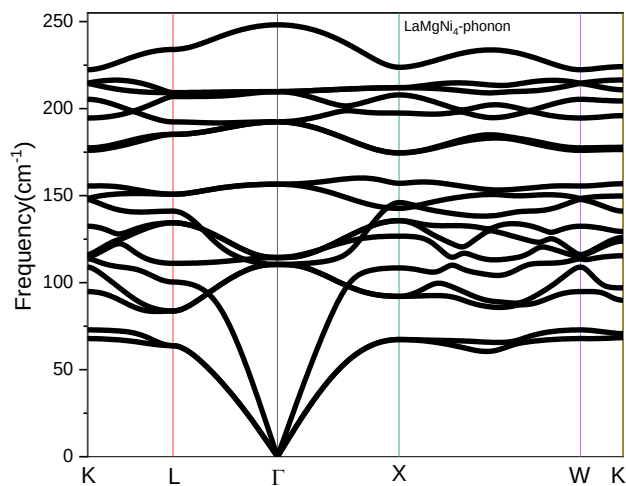


Figure III.27 : Les dispersions de phonons pour LaMgNi₄ cubique.

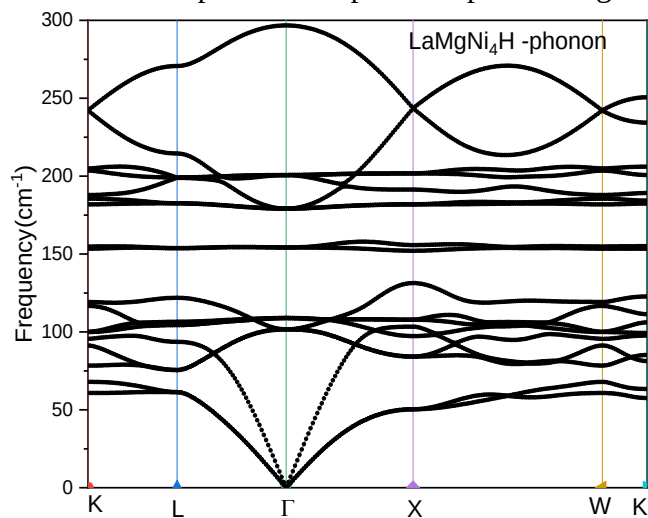


Figure III.28 : Les dispersions de phonons pour LaMgNi₄H cubique.

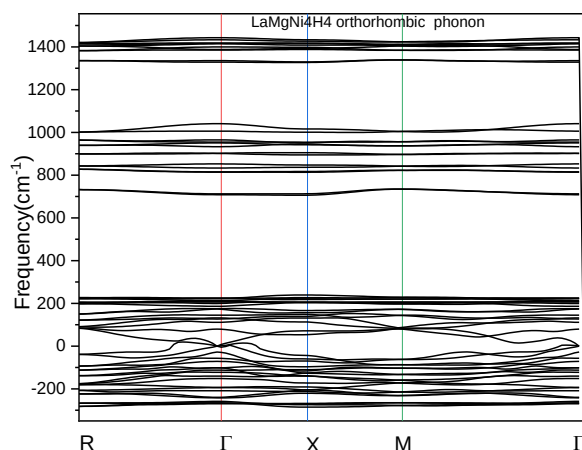


Figure III.29 : Les dispersions de phonons pour LaMgNi₄H₄ orthorhombique.

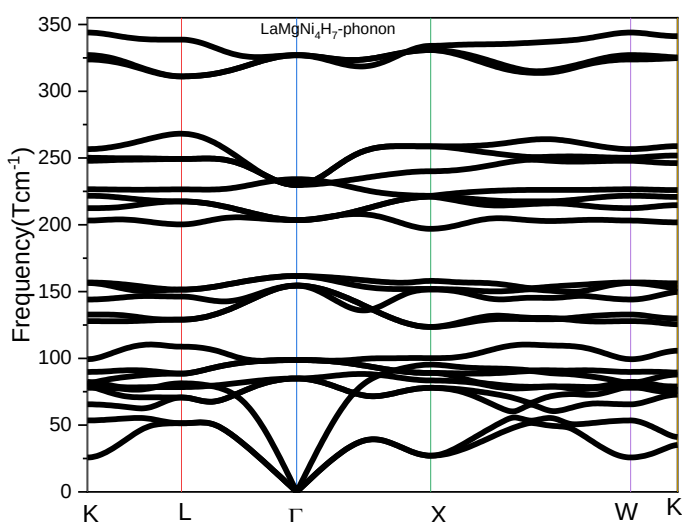


Figure III.30 : Les dispersions de phonons pour LaMgNi₄H₇ cubique.

Les résultats obtenus de ces propriétés sont tracés dans la plage de température de 0-2000K et présentés dans les figures III-31 - III-33. À partir de ces résultats, nous pouvons voir que l'énergie libre diminue avec l'augmentation de la température, inversement l'entropie et la capacité thermique diminuent avec l'augmentation de la température qui représente la tendance générale d'un matériau stable. Comme on peut le constater, l'énergie libre pour la structure cubique est inférieure à celle de la structure orthorhombique dans l'intervalle de température de 0-450 K au-delà de cet intervalle la phase orthorhombique devient la plus stable.

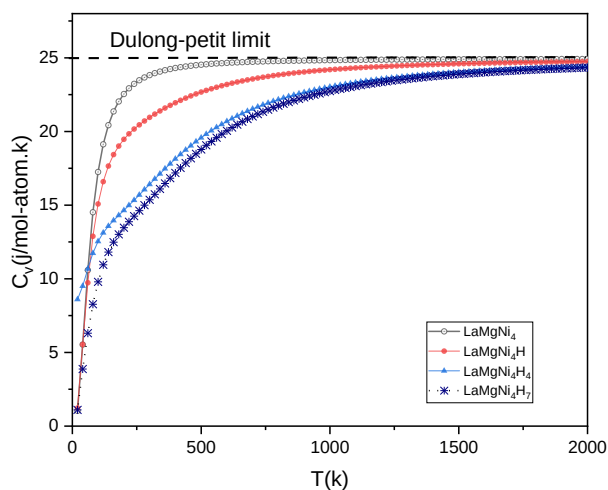


Figure III.31: La dépendance à la température de la capacité thermique pour $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$.

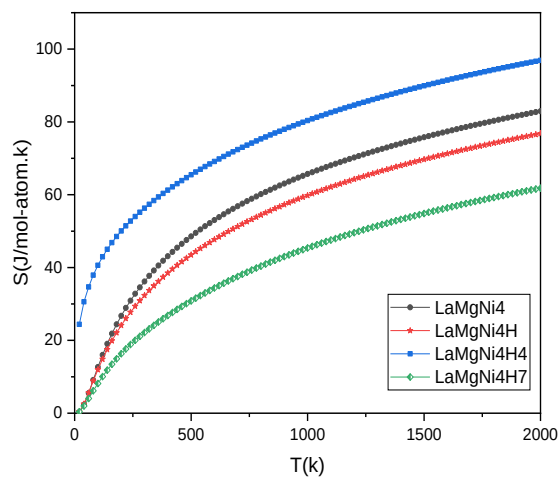


Figure III.32 : La dépendance à la température de l'Entropie pour $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$.

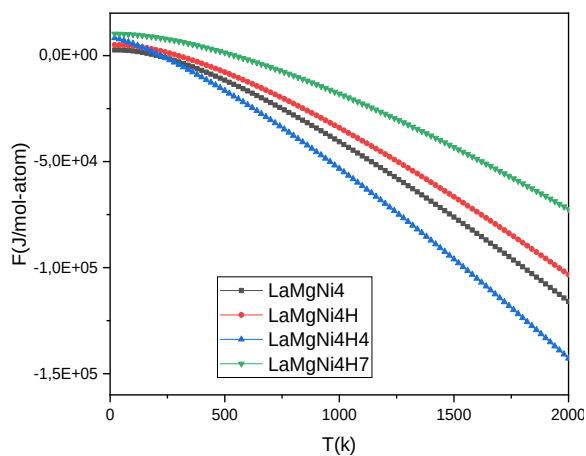


Figure III.33 : La dépendance à la température de l'énergie libre pour $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$.

Conclusion

Nous avons commencé le présent travail par le calcul des différentes propriétés de Lanthane de nickel et de magnésium. Les résultats obtenus pour le LaMgNi_4 et leurs hydrides sont généralement en très bon accord avec les valeurs expérimentales et la théorie. Les enthalpies de formation négatives obtenues suggèrent que tous les composés sont pourvus de manière thermodynamique structure cristalline stable. Les structures de bande pour tous les composés sont de nature métallique. Le DOS obtenu et les cartes de densité de charge montrent que tous les composés ont une nature métallique. A partir du comportement du constante élastique, il est déduit que ces composés sont élastiquement stables et de nature ductile. L'élastique calculé les indices d'anisotropie indiquent que tous les composés présentent une anisotropie évidente. La fréquence de phonon calculée indiquant que tous les composés sont dynamiquement stables sauf $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ quelque part négatives. Par ailleurs presque toutes les fréquences de phonons sont ascendantes avec le nombre d'atomes H insérés dans LaMgNi_4 . De plus, la capacité de stockage d'hydrogène la plus élevée est obtenue pour $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$. Nos résultats sont utiles pour comprendre le mécanisme de stockage de l'hydrogène et la conception de nouveaux matériaux de stockage d'hydrogène dans des alliages à base de magnésium.

References:

- [1] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006) 2-7.
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [3] K. Kadir, D. Noréus, I. Yamashita, Structural determination of AMgNi_4 (where A=Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the AuBe_5 type structure, *J. Alloys Compd.* 345 (2002) 140-143.
- [4] J.-W.W. Wang, F. Yang, T.-W.W. Fan, B.-Y.Y. Tang, L.-M.M. Peng, W.-J.J. Ding, Theoretical investigation of new type of ternary magnesium alloys AMgNi_4 (A= Y, La, Ce, Pr and Nd), *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 1330-1335.
- [5] K. Young, T. Ouchi, H. Shen, L.A. Bendersky, Hydrogen induced amorphization of LaMgNi_4 phase in metal hydride alloys, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 8941-8947.
- [6] I.P. Jain, C. Lal, A. Jain, Hydrogen storage in Mg: A most promising material, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 5133-5144.
- [7] L. Guénée, V. Favre-Nicolin, K. Yvon, Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds LaNi_4Mg and NdNi_4Mg , *J. Alloys Compd.* 348 (2003) 129-137.

- [8] H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie: von... Hans Hellmann,..., F. Deuticke, 1937.
- [9] R.P. Feynman, Forces in molecules, Phys. Rev. 56 (1939) 340-343. [10] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, Phys. Rev. 71 (1947) 809-824.
- [11] D.R. Hamann, X. Wu, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 71 (2005).
- [12] A. Marmier, Z.A.D. Lethbridge, R.I. Walton, C.W. Smith, S.C. Parker, K.E. Evans, ElAM: A computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties, Comput. Phys. Commun. 181 (2010) 2102-2115.
- [13] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, 1966.
- [14] A. Reuss, Account of the liquid limit of mixed crystals on the basis of the plasticity condition for single crystal, Z. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 49-58.
- [15] R. Hill, 138,330 ; 1932 B, Proc. Phys. Soc. Sect. A. 65 (1952) 349-354.
- [16] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 45 (1954) 823-843.
- [17] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 3-6.
- [18] J.F. Nye, Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices, Oxford university press, 1985.

Chapitre IV
Le system
Y-Mg-Ni-H



Chapitre IV:Le system Y-Mg-Ni-H

IV.1.Introduction

Le system Y, Mg, Ni et H il a Cinq Composés quatre avec un système cubique et de type AB5. le $YMgNi_4$, $YMgNi_4H$, $YMgNi_4H_4$ et $YMgNi_4H_7$ avec une groupe d'espace $N^\circ 216$ (F-43m). Et l'autre $YMgNi_4H_4$ de système orthorhombique avec un groupe d'espace $Pmn2_1$ $N^\circ 31$. L'objectif de l'étude de ces hydrures est de savoir comment obtenir de l'énergie grâce à l'effet de l'hydrogène sur ces composés, et ce, pour comprendre et maitriser le stockage d'hydrogène comme carburant pour véhicules. Dans ce travail, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans l'approximation (GGA), avec deux méthode FP-LAPW et PW-PP.

IV.2.Détails de travail

Nous avant réaliser une étude de convergence avant de lancer des calculs. Dans le cas de la méthode PW-PP il s'agit du paramètres tels que: l'énergie de coupure E_{cut} « Cuttof » et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (nkpt). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul. L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points-k, dans cette méthode, l'énergie de coupure a été fixée à 40 Ha pour les deux phases et une grille de points k Monkhorst – Pack de 6x6x6 pour la phase cubique et orthorhombique respectivement pour assurer une bonne convergence de nos calculs. et pour le deuxième méthode FP-LAPW on a garantir une grande précision de notre calcul, le paramètre R.Kmax a été fixé à 4,5, la grille des points k Monkhorst – Pack a été réglée à 20x20x20 pour la phase orthorhombique et R.Kmax 5.5, k points 10x9x7 pour la phase cubique. Aussi pour assurer une bonne convergence de nos calculs. Avec ces paramètres la variation de l'énergie totale est de l'ordre de 10^{-8} . Le calcul avec le code wien2k a été mené avec la configuration électronique suivante :

Y: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^1 5s^2$

Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Ni: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

H: $1s^1$



Les rayons muffin-tin R_{MT} pour les atomes Y, Mg, Ni et H sont dans l'ordre : 2.0, 1.8 ,1.9 et 0.8 Bohr.

IV.3.Résultats et discussions

Tout d'abord, une optimisation complète pour toutes les structures a été réalisée (paramètres du réseau et positions atomiques) pour minimiser l'énergie et les forces de Hellmann-Feynman avec les deux méthodes mentionnées ci-dessus. La première FP-LAPW (Full Potential Linearize Augmented Plane Waves) avec le code wien2k et la deuxième méthode PW-PP (Plane Waves Pseudo Potential) avec les codes ABINIT. L'approximation générale du gradient GGA a été utilisée pour décrire le potentiel d'échange-corrélation pour les deux méthodes. La première méthode a été utilisée pour étudier les propriétés structurelles et électroniques avec la fonctionnelle de Wu-Cohen (WC-GGA) [1] qui est bien adaptée pour donner de bons résultats pour les propriétés structurales [2]. Les propriétés structurelles obtenues sont en bon accord avec les travaux antérieurs. L'énergie cohésive et l'enthalpie de formation sont négatives pour toutes les structures, nos résultats prédisent que la phase orthorhombique est la plus stable. La structure de bande calculée indique que ce matériau a un comportement métallique. Les constantes élastiques ont été calculées en utilisant le formalisme DFPT (Density Functional Perturbation Theory) avec GGA-PBE [3], selon que leurs valeurs pour toutes les structures sont mécaniquement stables, en utilisant ces constantes élastiques, les autres propriétés mécaniques telles que le module de masse, le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson étaient évaluées. En analysant l'anisotropie élastique, ce matériau présente une anisotropie prononcée. En utilisant le DFPT la dispersion des phonons a été calculée pour toutes les phases, il indique la stabilité de ces toutes les phases car on constate l'absence de modes imaginaires. Enfin, les variations des propriétés thermodynamiques en fonction de la température ont été calculées dans la gamme de [0, 2000] K°.

IV.4.Energétique

Le Tableau IV.1 1 présente les energies du cohésions E_{coh} , potentiel de stockage gravimétrique de l'hydrogène $C_{wt\%}$, enthalpie d'hydruration ΔH_{hydr} et l'enthalpie de formation ΔH de $YMgNi_4H_x$. on a utilisé les équations III-1, III-2, III-3 et III-4.



Tableau IV-1: calcul de les energies du cohésions E_{coh} , potentiel de stockage gravimétrique de l'hydrogène $C_{wt\%}$, enthalpie d'hydruration ΔH_{hydr} et l'enthalpie de formation ΔH de $YMgNi_4H_x$.

	$E_{coh}(eV/Atom)$	$\Delta H(eV/Atom)$	$\Delta H_{hydr} (eV/Atom)$	$C_{wt\%}$
YMgNi ₄	-3.91	-3.10	-	-
YMgNi ₄ H	-5.20	-4.29	-1.63	0.27
YMgNi ₄ H ₇	-3.58	-2.43	-0.14	1.92
YMgNi ₄ H ₄	-4.08	-3.01	-0.29	1.12
YMgNi ₄ H ₄ orth	-4.02	-3.44	-0.27	1.12

A partir de ce tableau, nous pouvons constater que les l'énergie cohésive et enthalpies de formations des cinq composés prennent des valeurs négatives indiquant une stabilité énergétique dans les différentes structures étudiées, et on remarque aussi que le composé YMgNi₄H présente de plus énergie pour l'enthalpies d'hydruration par rapport aux autres composés ci bon candidat pour les stockage. La capacité de stockage maximale entre les hydrures est pour YMgNi₄H₇.

IV.5.Propriétés structurales

IV.5.1. Le système YMgNi₄ :

L'yttrium de nickel et de magnésium YMgNi₄. a était synthétisé la première fois en 2002 par Kadir et al [4] . Et déterminé la structure cristalline par Guiniere-Hagg avec diffraction des rayons X. La stabilité structurale, les propriétés élastiques et électroniques de ce composé ont été étudié par Wang et al. [5], Il est stable à température ambient. L'étude expérimentale et théorique a été faite par yang T et Guenee L [6–8]. Après cela, Aono et al. [9] synthétisé

Composé YMgNi₄ et étudié ses propriétés d'absorption d'hydrogène. L'interaction des composés RMgNi₄ avec l'hydrogène a été étudiée pour R = Y,La [9,10] . Ils absorbent la même quantité d'hydrogène ($H / M = 0,6-0,67$). Contrairement aux hydrures RNi₂ [11,12] ces composés sont stables vis-à-vis de l'hydrogène amorphisation et disproportionation à température ambiante et Pression H₂ de 1 à 2 MPa. Tous les atomes sont distribué sur cubiques à faces centrés, à chaque nœud un atome Y (L'yttrium) et les autre atomes Mg et Ni son cristallisé dans le type de structure MgCu₄Sn, qui est un ordre variante de type AuBe₅ ($F\bar{4}3m$) [13]a la phase cubique, où Mg occupe

la position de (4a) et l'un des sites (4c) occupent des positions bien déterminées, tous les coordonnées sur le tableau IV.2. Et la figure IV.1 présente la structure cristalline de YMgNi₄.

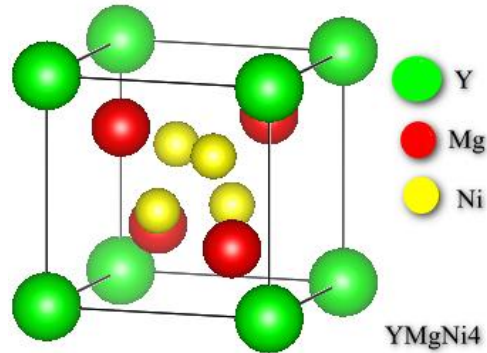


Figure IV.1 : La structure cristalline YMgNi₄

Tableau IV-2: Les positions atomiques avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.

	FP-LAPW					PW-PP				
			x	y	z			x	y	z
	site					site				
YMgNi ₄	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Y	4a	0.00	0.00	0.00
	Mg	4c	0.25	0.25	0.25	Mg	4c	0.25	0.25	0.25
	Ni	48h	0.375	0.375	0.624	Ni	48h	0.126	0.623	0.623

IV.5.2. Le système YMgNi₄H:

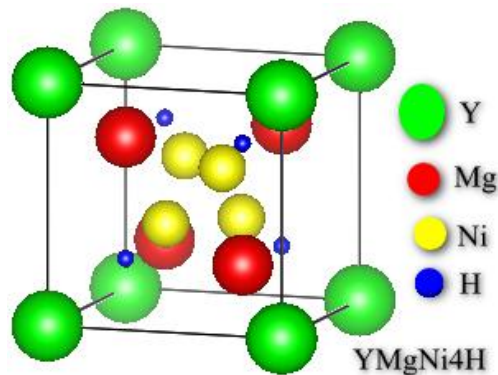


Figure IV.2 : La structure cristalline YMgNi₄H

**Tableau IV-3:** Les positions atomiques avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.

	FP-LAPW					PW-PP				
	site	x	y	z		site	x	y	z	
YMgNi ₄ H	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Y	4a	0.00	0.00	0.00
	Mg	4c	0.250	0.25	0.25	Mg	4c	0.25	0.25	0.25
	Ni1	16e	0.620	0.12	0.12	Ni1	16e	0.618	0.618	0.618
	Ni2	48h	0.379	0.879	0.12	Ni2	48h	0.379	0.879	0.12
	H1	24g	0.75	0.25	0.25	H	4d	0.75	0.75	0.75

IV.5.3. Le système YMgNi₄H₄:**Tableau IV-4:** Les positions atomiques avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.

	FP-LAPW					PW-PP				
	site	x	y	z		site	x	y	z	
YMgNi ₄ H ₄ cubic	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Y	2a	0.50	0.304	0.50
	Mg	4c	0.25	0.25	0.25	Mg	2a	0.50	0.805	0.733
	Ni	16e	0.61	0.118	0.118	Ni1	4b	0.251	0.224	0.881
	H	48h	0.66	0.339	0.160	Ni2	2a	0.50	0.453	0.121
						H1	4b	0.26	0.514	0.259
YMgNi ₄ H ₄ Orthorhombic						H2	2a	0.50	0.726	0.014
	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Y	2a	0.00	0.00	0.00
	Mg	4c	0.25	0.25	0.25	Mg	2a	0.00	0.182	0.219
	Ni1	16e	0.618	0.618	0.618	Ni1	4b	0.754	0.224	0.379
	Ni2	48h	0.618	0.145	0.618	Ni2	2a	0.00	0.455	0.628
	H1	48h	0.842	0.842	0.472	H1	4b	0.742	0.506	0.762
	H2	16e	0.842	0.842	0.842	H2	2a	0.50	0.283	0.307

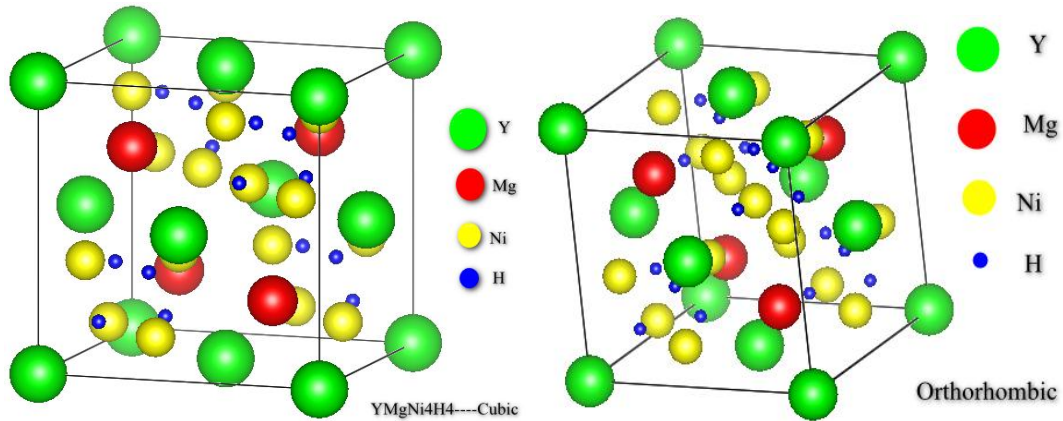


Figure IV.3: La structure cristalline YMgNi_4H_4

IV.5.4. Le système YMgNi_4H_7 :

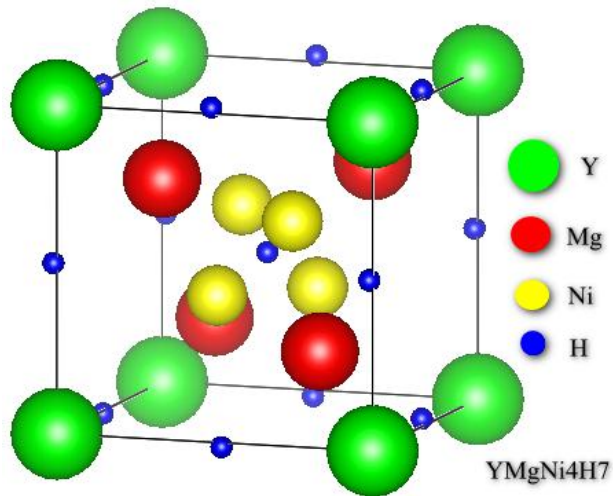


Figure IV.4: La structure cristalline YMgNi_4H_7

**Tableau IV-5:** Les positions atomiques avec deux méthodes FP-LAPW et PW-PP.

	FP-LAPW					PW-PP				
	site	x	y	z		site	x	y	z	
YMgNi ₄ H ₇	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Y	4a	0.00	0.00	0.00
	Mg	24g	0.75	0.25	0.25	Mg	4c	0.25	0.25	0.25
	Ni2	48h	0.12	0.876	0.376	Ni1	16e	0.625	0.625	0.625
	H1	24g	0.25	0.99	0.75	Ni2	48h	0.123	0.625	0.625
						H1	4b	0.50	0.50	0.50
						H2	48h	0.50	0.99	0.99
						H3	24f	0.50	0.50	0.99

La première étape avant de calculer les propriétés de chaque matériaux, il faut optimiser et relaxer la structure, en cherchant à minimiser l'énergie et annulé les forces d'Hellmann-Feynman [14,15] qui s'exercent sur les atomes. On a fait plusieurs cycles d'optimisation pour arriver à la structure optimale. Le tableau IV-6 expose les résultats obtenus par les deux méthodes. L'équation d'état théorique en ajustant les points de données de cette courbe à l'équation (III.1) de Birch-Murnaghan[16].



Tableau IV-6: paramètre de maille, bulk modulus (B), bulk modulus's pressure derivatives (Bp), YMgNi₄, YMgNi₄H, YMgNi₄H₇ et YMgNi₄H₄ avec deux méthode.

	methodes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B ₀ (Gpa)	B _p (Gpa)	E ₀ (Ry)
YMgNi ₄	- FP-LAPW	6.868			151.29	5.09	-19333.31
	- PW-PP	7.22			-	-	
	experimental	7.1853			121.1	-	
	- Théorie	7.017			121.6	4.22	
YMgNi ₄ H	- FP-LAPW	7.04			133.68	4.59	-19335.31
	- PW-PP	7.35			-	-	
	- Théorie	7.43			117.0	4.14	
YMgNi ₄ H ₇	- FP-LAPW	7.54			118.65	4.94	-19432.31
	- PW-PP	7.67			-	-	
	Théorie	7.68			112.38	4.61	
YMgNi ₄ H ₄ cubic	-FP-LAPW	7.34			130.85	4.93	-19338.76
	- PW-PP	7.41			-	-	
	Théorie	7.43			117.0	4.25	
YMgNi ₄ H ₄ Orthorhombic	-FP-LAPW	4.97	5.36	7.23	124.07	4.21	-19338.72
	- PW-PP	5.08	5.52	7.70	-	-	
	Théorie	5.13	5.51	7.47	122.0	4.25	
	expérimental	5.00	5.42	7.25	-	-	

Exp [9,17]

Théorie [18]

En analysant les résultats, on voit bien qui en appliquant la première méthode FP-LAPW, les paramètres de maille a, b et c obtenus pour YMgNi₄ (6.868Å), YMgNi₄H (7.54 Å), YMgNi₄H₄ (cubique (7.34 Å)), YMgNi₄H₄ (4.97, 5.36, 7.23 Å) et YMgNi₄H₇ (7.54 Å) sont très proches des valeurs obtenues dans les valeurs expérimentales [9,14] et les valeurs théorie [18] avec une erreur



relative égale 0.27% et 5.20% respectivement. Les valeurs de a et c calculées pour la deuxième méthode PW-PP YMgNi₄ (7.22 Å), YMgNi₄H (7.35 Å), YMgNi₄H₄ (cubique (7.41 Å)), YMgNi₄H₄ (5.08 ,5.52 ,7.70 Å) et YMgNi₄H₇ (7.67 Å) sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans les valeurs expérimentales et les valeurs théorie respectivement avec une erreur relative évaluée à 0.10% et 6.27%.

De même nos résultats pour le facteur de compressibilité B_0 sont en très bon accord avec des valeurs obtenus dans les références [18] avec une erreur relative 1.60 et 19.60% pour tous les hydrures.

Les valeurs de la dérivée B_p calculées pour LaMgNi₄ et leurs hydrures sont en très bon accord avec les valeurs théoriques [18] avec une erreur relative à 0.90 et 17%.

Tableau IV-7: La distance entre deux atomes.

	d_{H-H} (Å)	d_{H-Ni} (Å)	d_{H-Mg} (Å)	d_{H-Y} (Å)
YMgNi ₄ H	4.989	1.579	3.528	3.055
YMgNi ₄ H ₇	2.673	1.614	1.950	2.673
YMgNi ₄ H ₄ (C)	1.936	1.756	3.289	2.129
YMgNi ₄ H ₄ (O)	2.357	1.646	2.183	2.463

Tableau IV-7 présentent la distance entre deux atomes après relaxation dans toutes les phases, l'interatomique le plus court dans toutes les structures est celui entre les atomes H et Ni, On a aussi comparé la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomiques on a trouvé :

- La distance elle est inférieure de la somme sphérique atomiques qui indique la liaisons covalent, entre les atomes H-Ni et H-Mg dans YMgNi₄H₇.
- La distance elle est supérieure de la somme sphérique atomiques qui indique la liaisons métallique, dans le reste des liaisons.

Sphérique atomiques: $r(Y) = 2.12$ Å, $r(Mg) = 1.5$ Å, $r(Ni) = 1.49$ Å et $r(H) = 0.53$ Å.

IV.6. Structure électronique

Les Propriétés électroniques qui comprennent la densité électronique, la structure des Bandes d'énergie et la densité d'états électroniques totale et partielles ont été calculées par la Méthode FP-LAPW. Le but principal est de connaître la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution de charges...etc.

IV.6.1. Le système YMgNi₄:

La figure IV-5 présente les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les trois atomes Y, Mg et Ni pour le composé YMgNi₄ et On a remarqué sur ces figures les déformations de contours autour des l'atome L'yttrium, Nickel et Magnésium la déformation des contours est minime ce qui nous indique un caractère métallique de la liaison Y-Mg, Y-Ni et Ni-Mg, ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels.

La figure IV-6 présente les densités partielles, la première région est localisée à environ [-5, 0eV], est composée principalement des états Ni 3d, avec une faible contribution des états Y s et Mg 2p, 3s.

- La dernière région [0 eV, 12 eV], est une bande de conduction constituée principalement par des états Y f.

La figure IV.7 montre la topologie de la structure de bandes Il existe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que ce matériau a des propriétés métalliques.

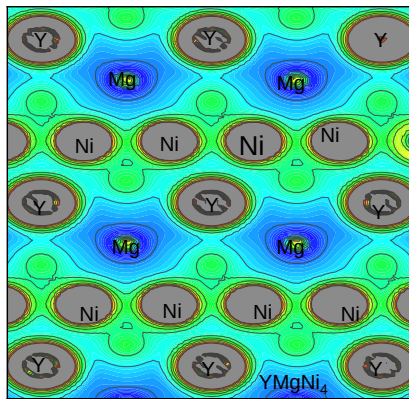


Figure IV.5: Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : Y, Mg, Ni et H.

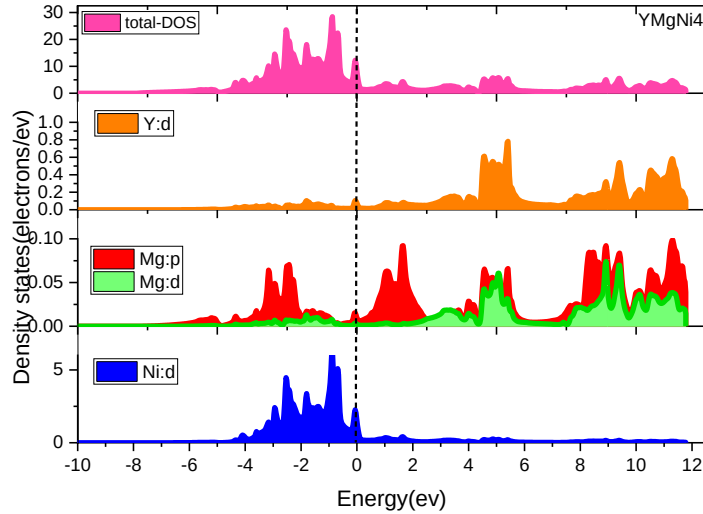


Figure IV.6 : La densité électronique totale et les densités partielles YMgNi₄.

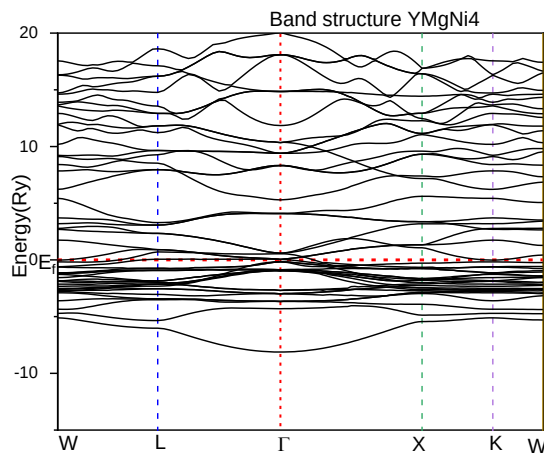


Figure IV.7 : Structure des bandes d'énergie YMgNi₄ calculée suivant les points de haute symétrie

IV.6.2. Le système YMgNi₄H:

La figure IV-8 présente les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les quatre atomes Y, Mg, Ni et H pour le composé YMgNi₄H et On a remarqué sur ces figures les déformations de contours autour de l'atome L'yttrium, Nickel, Magnésium et Hydrogène la déformation des contours est minime ce qui nous indique un caractère métallique de la liaison Y-Mg, Y-Ni et Ni-Mg et liaison covalent Ni-H ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels.



La figure IV-9 présente les densités partiels, la première région est localisée à environ $[-9, -8\text{eV}]$, est composée principalement des états Mg p et H s, avec une faible contribution des états Mg 2p et Ni 3d.

La seconde région comprise entre $[-5.0\text{ eV}, 0\text{eV}]$ est composée principalement des états Ni 3d, et avec une faible contribution des états Mg p et H s.

- La dernière région $[0, 12\text{ eV}]$, est une bande de conduction constituée principalement par des états Y d.

On a comparé la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomiques on a trouvé la distance elle est supérieure de la somme tous ce qui indique que la liassions est métallique. La figure IV-10 montre la topologie de la structure de bandes Il existe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que ce mâtériau a des propriétés métalliques.

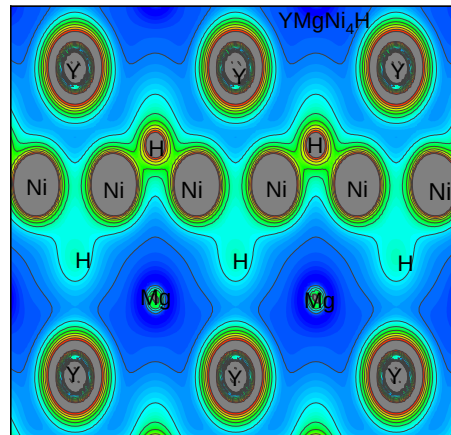


Figure IV.8 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : Y, Mg, Ni et H.

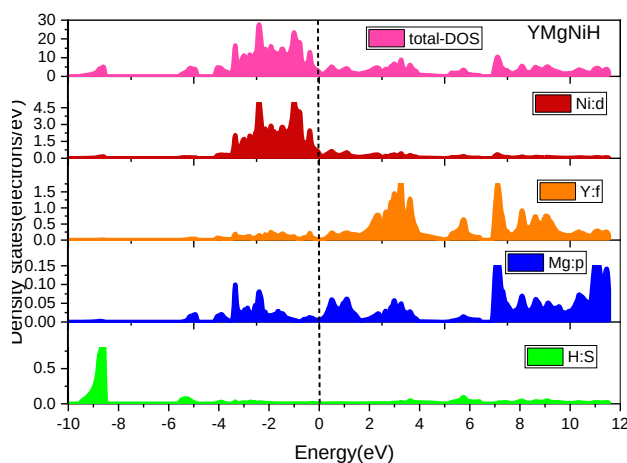


Figure IV.9 : La densité électronique totale et les densités partielles YMgNi₄H.

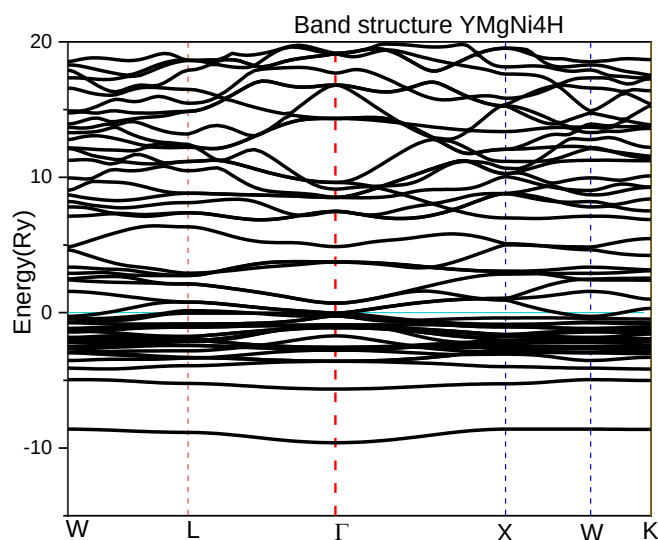


Figure IV.10 : Structure des bandes d'énergie YMgNi₄H calculée suivant les points de haute symétrie

IV.6.3. Le système YMgNi₄H₄ cubique:

La figure IV-11 présente les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les quatre atomes Y, Mg, Ni et H pour le composé LaMgNi₄H₄ à la phase cubique et On a remarqué sur ces figures les déformations de contours autour de l'atome L'yttrium, Nickel, Magnésium et Hydrogène la déformation des contours est minime ce qui nous indique un caractère métallique de



la liaison Y-Mg, Y-Ni et Ni-Mg et la liaison covalent Ni-H ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels.

La figure IV-12 présente les densités partielles, la première région est localisée à environ $[-9, -8\text{eV}]$, est composée principalement des états Mg p et H s, avec une faible contribution des états Mg 2p et Ni 3d.

La seconde région comprise entre $[-5.0, 0\text{eV}]$ est composée principalement des états Ni 3d, et avec une faible contribution des états Mg p et H s.

- La dernière région $[0\text{ eV}, 12\text{ eV}]$, est une bande de conduction constituée principalement par des états Y d.

On a comparés la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomiques on a trouvé la distance elle est supérieur de la somme tous ce qui indique que la liassions est métallique.

La figure IV-13 montre la topologie de la structure de bandes Il existe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que ce mâtériau a des propriétés métallique.

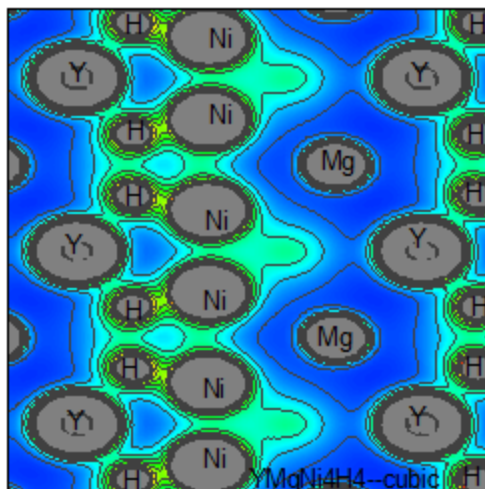


Figure IV.11 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les quatre atomes : Y, Mg, Ni et H.

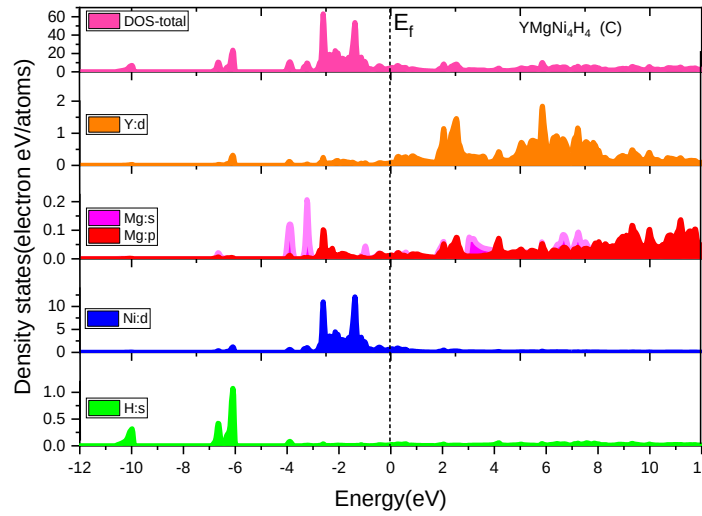


Figure IV.12 : La densité électronique totale et les densités partielles YMgNi₄H₄ cubique.

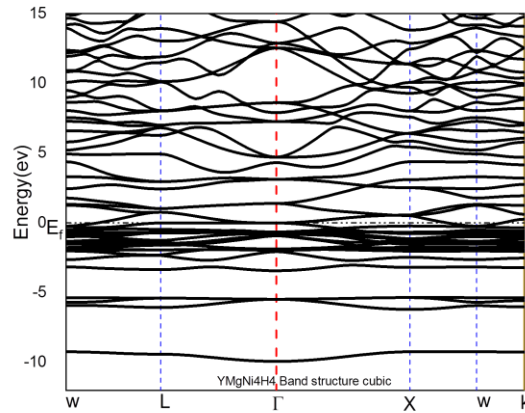


Figure IV.13: Structure des bandes d'énergie YMgNi₄H₄ cubique calculée suivant les points de haute symétrie

IV.6.4. Le système YMgNi₄H₄ Orthorhombique:

La figure IV-14 présente les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les quatre atomes La, Mg, Ni et H pour le composé YMgNi₄H et On a remarqué sur ces figures les déformations de contours autour de l'atome L'yttrium, Nickel, Magnésium et Hydrogène la déformation des contours est minimale ce qui nous indique un caractère métallique de la liaison Y-Mg, Y-Ni et Ni-Mg et liaison covalent Ni-H ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels.



La figure IV-15 présente les densités partiels, la première région est localisée à environ $[-9, -6\text{eV}]$, est composée principalement partielles états Mg p et H s, avec une faible contribution des états Mg 2p et Ni 3d.

La seconde région comprise entre $[-4.0, 0\text{ eV}]$ est composée principalement des états Ni 3d, et avec une faible contribution des états Mg p et H s.

- La dernière région $[0, 12\text{ eV}]$, est une bande de conduction constituée principalement par des états Y d.

On a comparés la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomiques on a trouvé la distance elle est supérieur de la somme tous ce qui indique que la liassions et métallique.

La figure IV-16 montre la topologie de la structure de bandes Il existe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que ce matériau a des propriétés métallique.

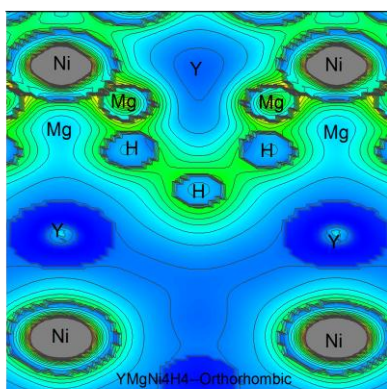


Figure IV.14 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les quatre atomes : Y, Mg, Ni et H.

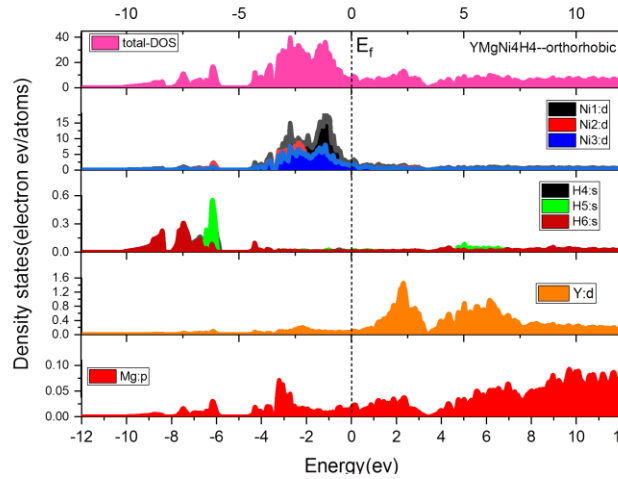


Figure IV.15 : La densité électronique totale et les densités partielles YMgNi₄H₄ orthorhombique.

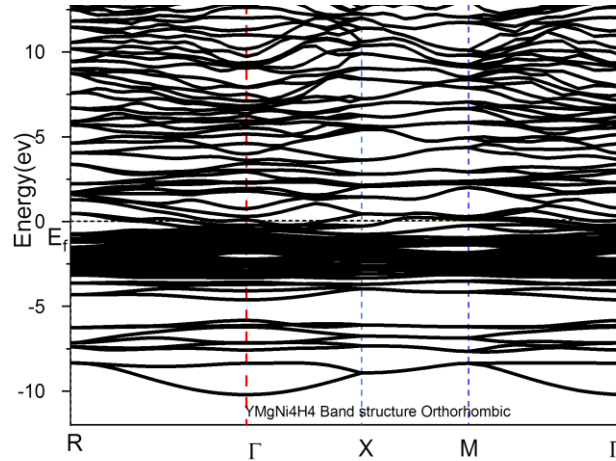


Figure IV.16 : Structure des bandes d'énergie YMgNi₄H₄ orthorhombique calculée suivant les points de haute symétrie

IV.6.5. Le système YMgNi₄H₇:

La figure IV-17 présente les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les quatre atomes Y, Mg, Ni et H pour le composé YMgNi₄H et On a remarqué sur ces figures les déformations de contours autour de l'atome L'yttrium, Nickel, Magnésium et Hydrogène la déformation des contours est minimale ce qui nous indique un caractère métallique de la liaison Y-Mg, Y-Ni et Ni-Mg et liaison covalent Mg-H et H-Mg ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels.



La figure IV-18 présente les densités partiels, la première région est localisée à environ $[-9, -6\text{eV}]$, est composée principalement des états Mg p et H s, avec une faible contribution des états Mg 2p et Ni 3d.

La seconde région comprise entre $[-3.0, 0\text{eV}]$ est composée principalement des états Ni 3d, et avec une faible contribution des états Mg p et H s.

La dernière région $[0, 12\text{ eV}]$, est une bande de conduction constituée principalement par des états Y d.

On a comparés la distance entre deux atomes et la somme sphérique atomiques on a trouvé la distance elle est supérieur de la somme tous ce qui indique que la liassions est métallique.

La figure IV-19 montre la topologie de la structure de bandes Il existe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que ce mâtériau a des propriétés métallique.

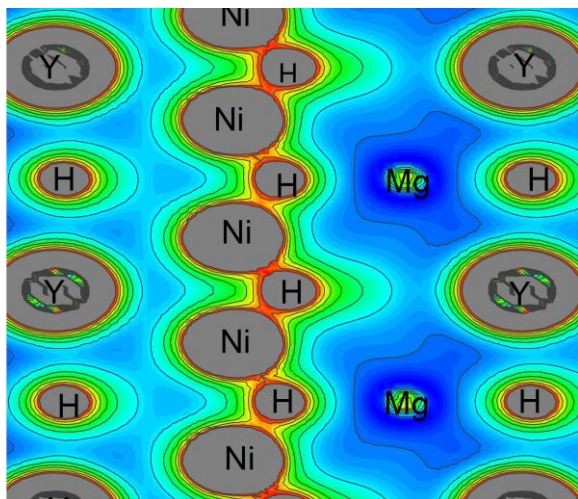


Figure IV.17 : Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : Y, Mg, Ni et H.

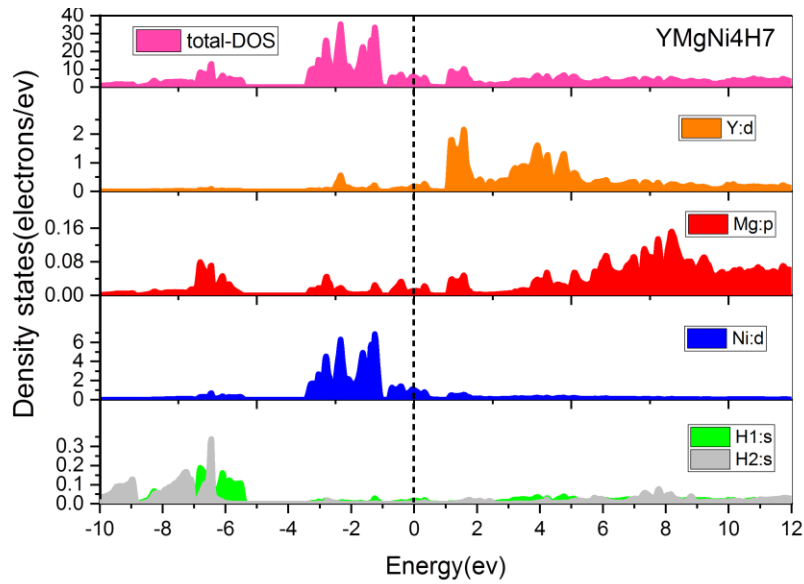


Figure IV.18 : La densité électronique totale et les densités partielles de YMgNi₄H₇

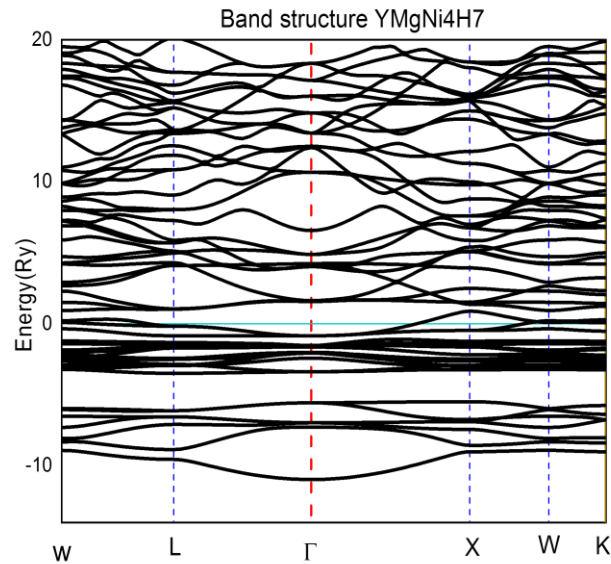


Figure IV.19: Structure des bandes d'énergie de YMgNi₄H₇ calculée suivant les points de haute symétrie



IV.7. Propriétés élastiques et mécaniques

IV.7.1. Les propriétés élastiques

En appliquant la méthode de Hamman [19] la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT). Implémentée dans le code ABINIT, on a pu calculer les Constantes élastiques et les coefficients piézoélectriques. Bien sûr cette étape vient après une Très bonne optimisation de la structure et relaxation des atomes pour annuler les forces d'Hellmann-Feynman. Les constants élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère de liaison Entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur L'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure. La phase cubique Possède trois constants élastiques indépendants C_{11} , C_{12} , C_{44} , le tenseur de ces constants prend la forme (III-6) pour cubique. Avec les conditions de stabilité mécanique pour la phase cubique (III-7). Et pour la phase orthorhombique possède neuf constants élastiques indépendants C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} le tenseur de ces constants prend la forme (III-8) pour orthorhombique. Avec les conditions de stabilité mécanique (III-9) pour la phase orthorhombique.

Tableau IV-8: les constantes élastiques théories et calculés C_{ij} (GPa).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
YMgNi ₄	150.73	75.87					53.21		
YMgNi ₄ H	170.31	69.51					42.82		
YMgNi ₄ H ₇	158.91	87.13					36.01		
YMgNi ₄ H ₄ cubic	152.37	113.18					53.64		
YMgNi ₄ H ₄ orthorho	166.92	60.17	73.88	157.12	80.64	139.97	48.50	48.57	32.49

Les résultats de calcul obtenus, les valeurs théorique et d'autres valeurs calculées sont présentés dans le tableau IV-8. Les conditions de stabilité sont toutes satisfaites. En analysant les résultats et en comparant les valeurs calculées et théorie, on remarque une légère déviation qui varie entre 19.06% et 19.94% pour les constantes C_{11} , et pour C_{12} entre 20.63% et 21.17%. Mais pour les valeurs de C_{44} on signale des erreurs relatives 10.96% et 12.61% respectivement. Si on



compare nos résultats avec ceux de la référence [7]-[20], on trouve que nos calculs sont plus proches des valeurs théorique.

IV.7.2. Propriétés mécaniques :

Le module de compression (Bulk modulus) B, le module de cisaillement (shear modulus) G, le module de Young E et le coefficient de poisson ν , qui sont des paramètres important dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Ont étaient calculés à partir des constants élastiques C_{ij} , dans les trois approximations : Voigt [21], Reuss [22], et Hill [23] Pour le cas de la structure cubique en utilisant les équations (III-10 a III-12).

Pour le cas de la structure orthorhombique en utilisant les équations (III-13 a III-20).

Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau IV-9.

Tableau IV-9: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le rapport B/G, indice anisotrope universel A^U et le coefficient de Poisson ν .

	B	G	B/G	E	A^U	ν
YMgNi ₄	100.82	46.21	2.18	120.26	0.150	0.301
YMgNi ₄ H	103.11	45.65	2.26	119.40	0.031	0.307
YMgNi ₄ H ₇	111.05	35.96	3.08	97.37	1.34E-5	0.353
YMgNi ₄ H ₄ (C)	126.24	35.83	3.52	98.21	1.32	0.37
YMgNi ₄ H ₄ (O)	99.26	41.60	2.38	109.50	0.22	0.31

Le coefficient de poisson ν est de 0.301 ,0.307 et 0.353 pour les mâtereaux YMgNi₄, YMgNi₄H et YMgNi₄H₇ et 0.37 ,0.31 pour YMgNi₄H₄ cubique et orthorhombique indiquant ainsi la dominance du caractère la nature dans les Liaisons. En utilisant les valeurs de B et G en trouve le rapport B/G introduit par Pugh [24], on sait que la valeur de rapport est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux (fragile $<1.75 <$ ductile). Lorsque $B/G \geq 1.75$ on peut considérer le matériau comme ductile. Dans notre travail le rapport B/G est supérieur à 1.75 pour tous ce qui indique la ductilité de ces composés. Nos résultats montrent que le module de Young de YMgNi₄ (120.26GPa) est plus grand Que celui d'YMgNi₄H (119.40GPa) et ce dernier est plus grand que celui de YMgNi₄H₄ orthorhombique (109.50GPa) et celle d'YMgNi₄H₄ cubique (98.21GPa) est plus grand



Que celui de YMgNi_4H_7 (97.37GPa) et donc YMgNi_4 est plus dur que YMgNi_4H , et ce dernier est plus dur que YMgNi_4H_4 orthorhombique est plus dur que YMgNi_4H_4 cubique et à la fois à YMgNi_4H_7 . la phase cubique riche en hydrogène YMgNi_4H_7 et YMgNi_4H_4 les deux composés présentent de très bonnes propriétés mécaniques pour des éventuelles applications dans le stockage d'hydrogène.

L'anisotropie élastique est un facteur important responsable de la microfissure[20], deux approches ont été utilisées pour étudier l'anisotropie élastique de ce matériau, et la première consiste à calculer l'indice universel d'anisotropie A^U [25] à partir de la équation (III-21):

Si l'indice ($A^U=0$) est nul, le matériau est isotrope sinon le composé est anisotrope, dans notre cas nous pouvons confirmer que ce matériau est anisotrope.

La deuxième façon est de tracer le changement du Bulk module B et module de Young E en 3D qui sont donnés pour le système cubique par les équation (III-22) [26]:

Et pour orthorhombique à partir des équations (III-23 –III-24):

Où S_{ij} sont les constantes de conformité élastique qui peuvent être obtenues par l'inversion du tenseur des constantes élastiques et l_i représentent les cosinus de direction dans n'importe quelle direction.

IV.7.2.1.Le system YMgNi_4

Les graphiques obtenus pour le module de Young E sont représentés sur la figure IV-20. Pour les matériaux isotropes, ces graphiques adoptent le plus la forme sphérique, dans notre cas, nous pouvons facilement remarquer l'écart de ces graphiques par rapport à cette forme. Le Bulk module pour le système cubique est isotrope. Dans le même cadre et pour une meilleure visualisation de la variation de module Young dans les différentes directions de l'espace, les projections de ce modules sur différents plans XY, XZ et YZ ont été tracées sur la figure. IV-21 –IV-22. L'écart du graphe pour le Young modules de la forme circulaire sont plus prononcés dans les plans XZ et YZ, indiquant ainsi que l'anisotropie est plus importante dans ces deux plans.

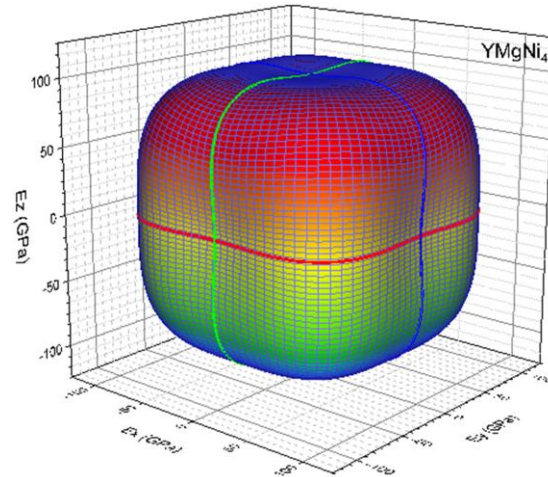


Figure IV.20: La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour YMgNi₄

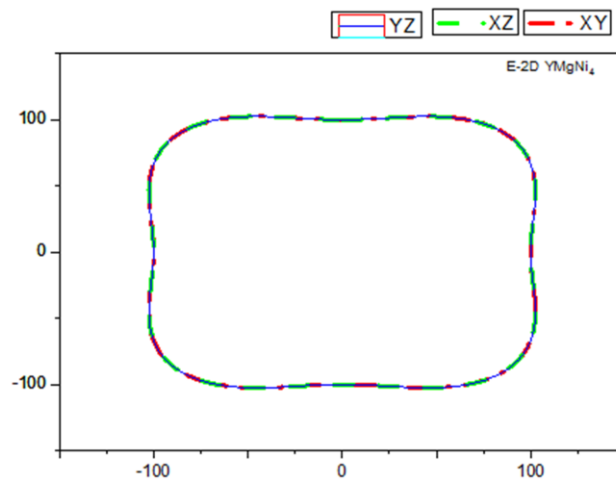


Figure IV.21 : Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant YMgNi₄

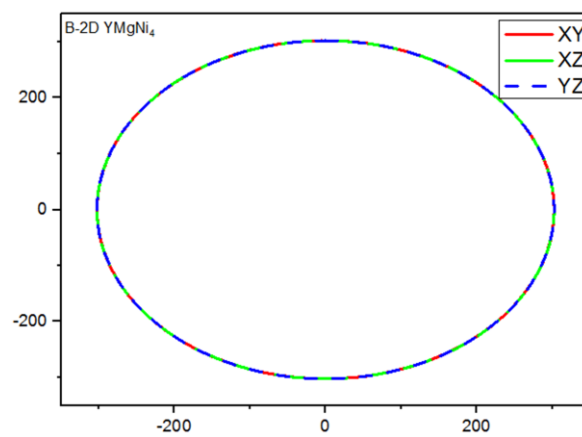


Figure IV.22: The 2D Projections of the directional dependent Bulk modulus YMgNi₄.

IV.7.2.2. Le system YMgNi₄H

Les graphiques obtenus pour le module de Young E sont représentés sur la figure IV-23. Pour les matériaux isotropes, ces graphiques adoptent le plus la forme sphérique, dans notre cas, nous pouvons facilement remarquer l'écart de ces graphiques par rapport à cette forme. Le Bulk module pour le système cubique est isotrope. Dans le même cadre et pour une meilleure visualisation de la variation de module Young dans les différentes directions de l'espace, les projections de ce modules sur différents plans XY, XZ et YZ ont été tracées sur la Figure IV-24. L'écart du graphe pour le Young modules de la forme circulaire sont plus prononcés dans les plans XZ et YZ, indiquant ainsi que l'anisotropie est plus importante dans ces deux plans.

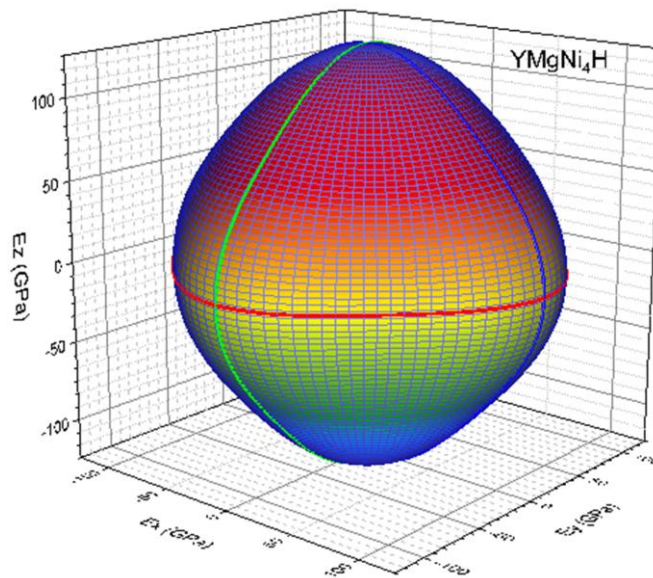


Figure IV.23: La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour YMgNi₄H.

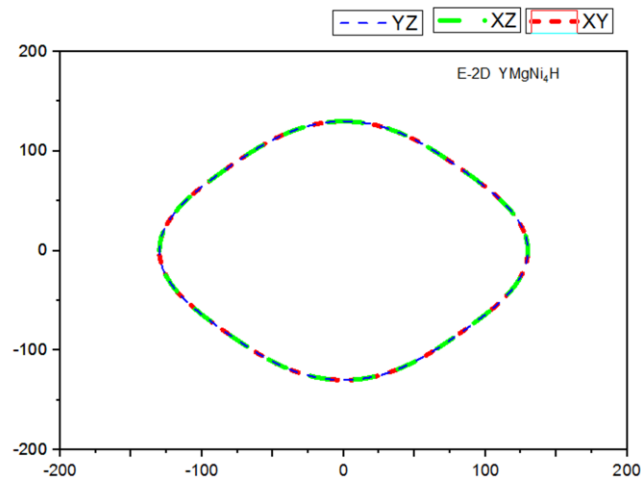


Figure IV.24: Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant YMgNi₄H cubique.

IV.7.2.3. Le system YMgNi₄H₄

Les figures IV-25 et IV-27 présentent Les le module de Young E et Le Bluk module B pour le système Orthorhombique, ces graphiques adoptent le plus la forme sphérique, dans notre cas, nous pouvons facilement remarquer l'écart de ces graphiques par rapport à cette forme. Le Bluk module pour le système cubique est isotrope. Dans le même cadre et pour une meilleure visualisation de la variation de module Young dans les différentes directions de l'espace, les projections de ce modules sur différents plans XY, XZ et YZ ont été tracées sur les Figures IV-28 et IV-30. L'écart du graphe pour le Young modules de la forme circulaire sont plus prononcés dans les plans XZ et YZ, indiquant ainsi que l'anisotropie est plus importante dans ces deux plans.

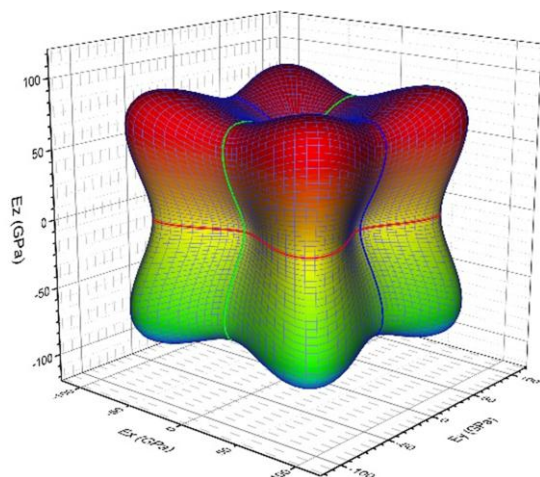


Figure IV.25: La dépendance directionnelle 3D du module de Young $YMgNi_4H_4$ Cubique

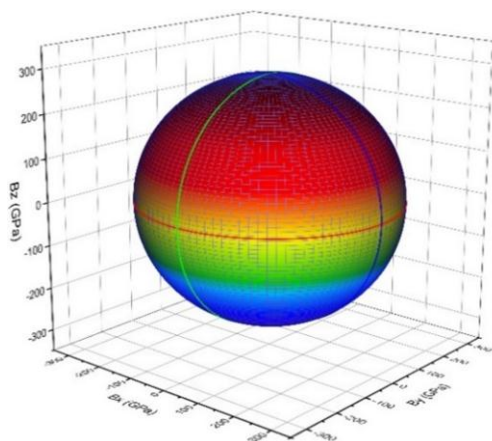


Figure IV.26: La dépendance directionnelle 3D bulk modulus $YMgNi_4H_4$ orthorhombique structure

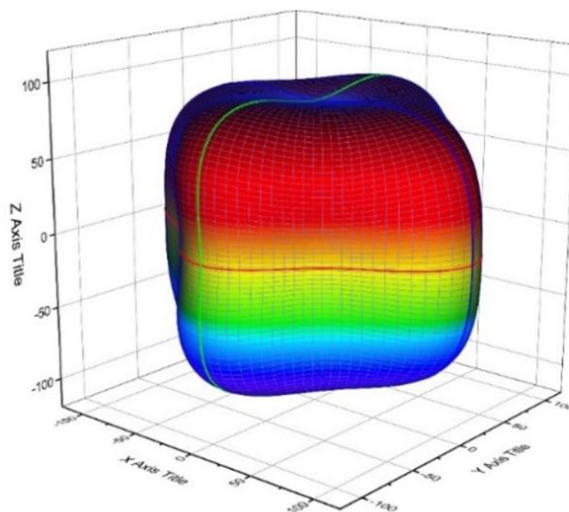


Figure IV.27: La dépendance directionnelle 3D Young de module YMgNi₄H₄ orthorhombique structure

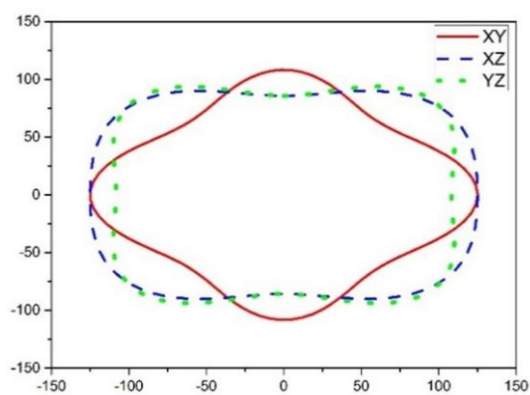


Figure IV.28: Les projections 2D du module de Young dépendant de la direction orthorhombique YMgNi₄H₄.

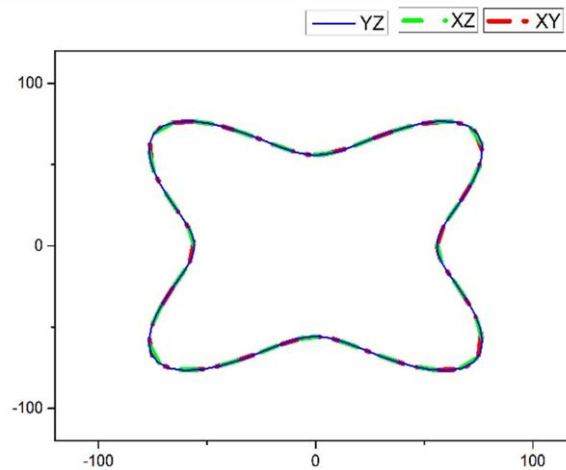


Figure IV.29: Les projections 2D du module de Young dépendant de la direction cubique $YMgNi_4H_4$.

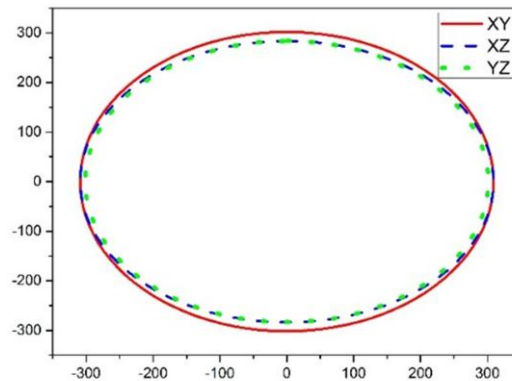


Figure IV.30: Les projections 2D de la structure orthorhombique du bluk module dépendante directionnelle $YMgNi_4H_4$.

IV.7.2.4. Le system $YMgNi_4H_7$

Les graphiques obtenus pour le module de Young E sont représentés sur la figure IV-31. Pour les matériaux isotropes, ces graphiques adoptent le plus la forme sphérique, dans notre cas, nous pouvons facilement remarquer l'écart de ces graphiques par rapport à cette forme. Le Bulk module pour le système cubique est isotrope. Dans le même cadre et pour une meilleure visualisation de la variation de module Young dans les différentes directions de l'espace, les

projections de ce modules sur différents plans XY, XZ et YZ ont été tracées sur la figure IV-32. L'écart du graphe pour le Young modules de la forme circulaire sont plus prononcés dans les plans XZ et YZ, indiquant ainsi que l'anisotropie est plus importante dans ces deux plans.

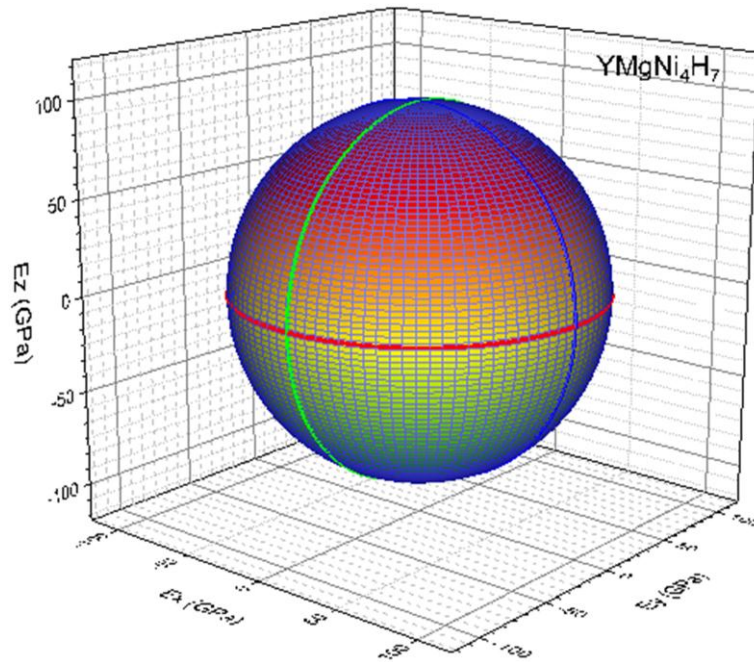


Figure IV.31: La dépendance directionnelle 3D du module de Young pour YMgNi_4H_7 Cubique.

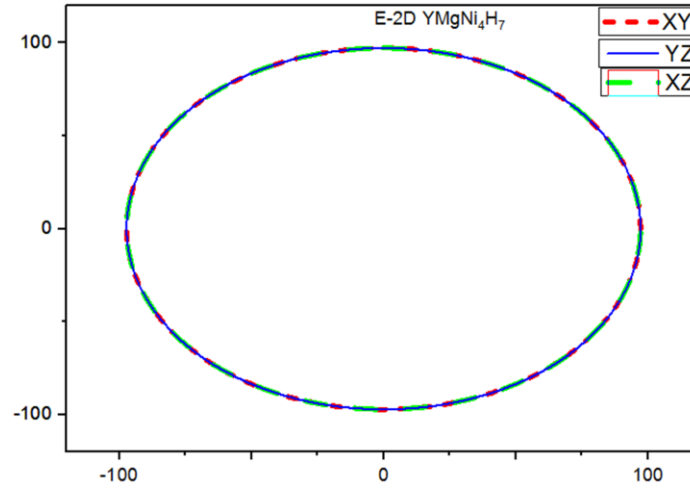


Figure IV.32: Les projections 2D de la directionnelle Module de Young dépendant YMgNi₄H₇ cubique.

IV.7.3. Propriétés dynamiques

La stabilité de phase, les transformations de phase et les propriétés thermodynamiques sont toutes liées aux fréquences des phonons qui présentent la réponse du matériau au déplacement atomique, ces fréquences ont été calculées à l'aide du schéma DFPT, nous n'avons pas l'obligation d'utiliser la technique super-celle. Les figures IV-33 - IV-37 représentent la dispersion des énergies des phonons calculée sur des points k longs à symétrie élevée pour les deux structures. À partir des deux graphiques, toutes les fréquences sont positives, ce qui indique que ces deux phases sont thermodynamiquement stables. On peut signaler une autre remarque, que les trois modes acoustiques sont nuls au point G dans les deux cas. La dernière remarque qu'il faut noter de ces deux graphes, que ces deux graphes contiennent trois lacunes, pense ce qui est dû à la grande différence entre les poids des atomes qui constituent ce matériau. L'énergie libre de Helmholtz F , l'entropie S et la chaleur spécifique à volume constant C_v sont calculées en utilisant l'approximation harmonique de la contribution des phonons avec les équations (III-25 – III-27)

Où n est le nombre d'atomes par unité de cellule, N est le nombre d'unités de cellule, ω est les fréquences de phonons, T est la température, $\hbar$ est la constante de Boltzmann, ω_{max} est réduit la

constante de Planck, $g(\omega)$ est la plus grande fréquence de phonons et est la densité d'états de phonons normalisée avec l'équation (III-28):

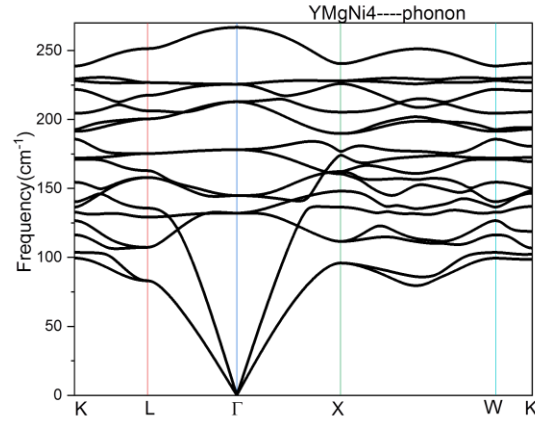


Figure IV.33: Les dispersions de phonons pour YMgNi₄.

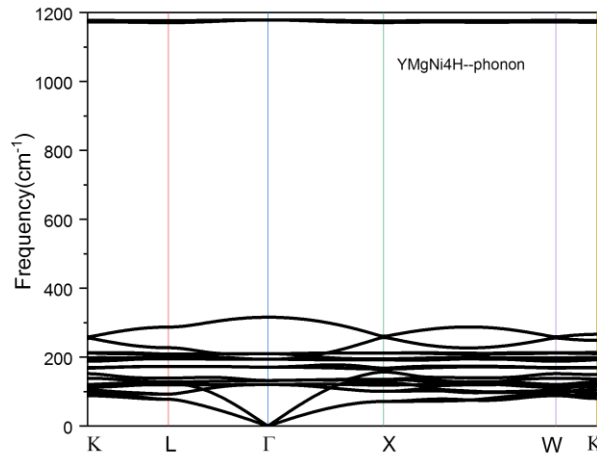


Figure IV.34: Les dispersions de phonons pour YMgNi₄H.

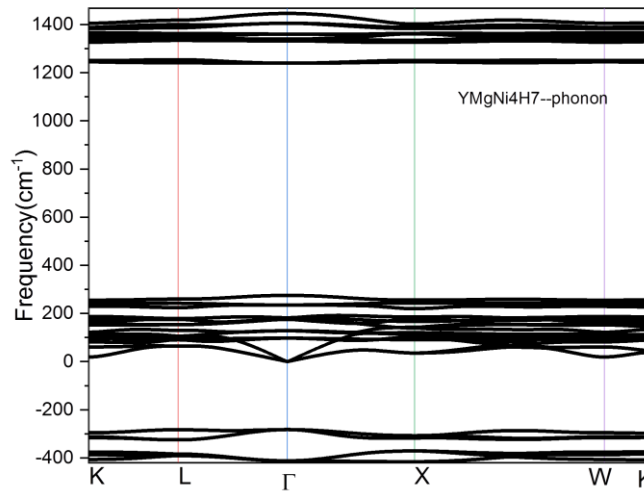


Figure IV.35: Les dispersions de phonons pour YMgNi₄H₇.

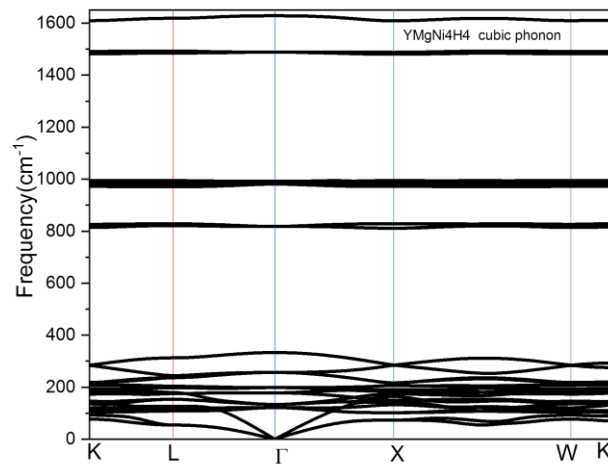


Figure IV.36: Les dispersions de phonons pour YMgNi₄H₄ cubique.

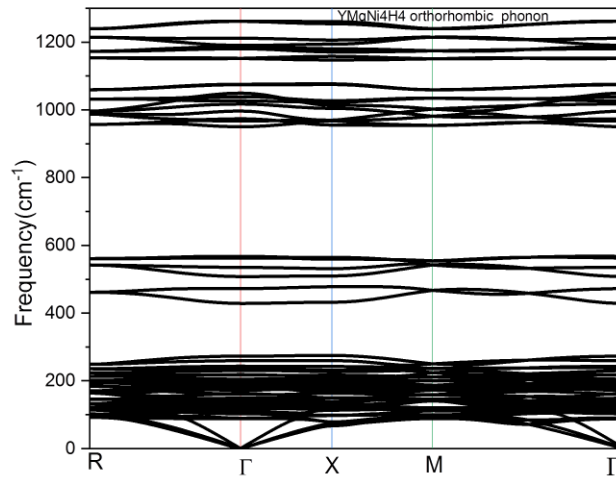


Figure IV.37: Les dispersions de phonons pour YMgNi₄H₄ orthorhombique.

Les résultats obtenus de ces propriétés sont tracés dans la plage de température de 0-2000K et présentés dans les figures IV-38 - IV-40. À partir de ces résultats, nous pouvons voir que l'énergie libre diminue avec l'augmentation de la température, inversement l'entropie et la capacité thermique diminuent avec l'augmentation de la température qui représente la tendance générale d'un matériau stable. Comme on peut le constater, l'énergie libre pour la structure cubique est inférieure à celle de la structure orthorhombique dans l'intervalle de température de 0-450 K au-delà de cet intervalle la phase orthorhombique devient la plus stable.

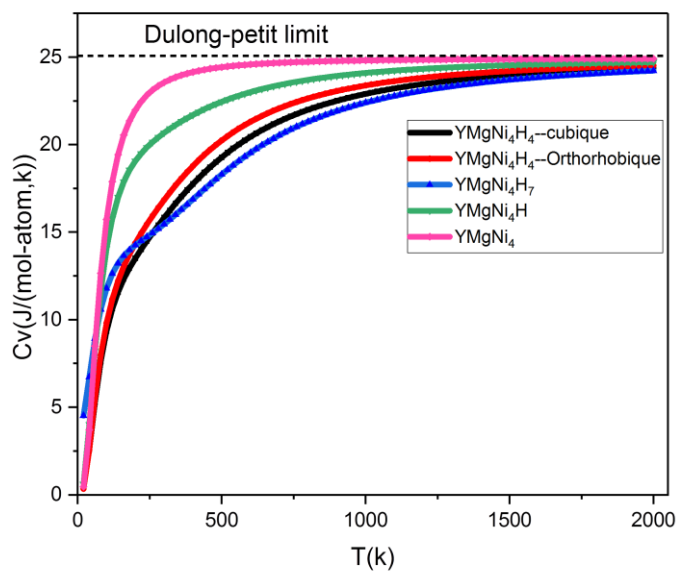


Figure IV.38: La dépendance à la température de la capacité thermique pour YMgNi_4H_x .

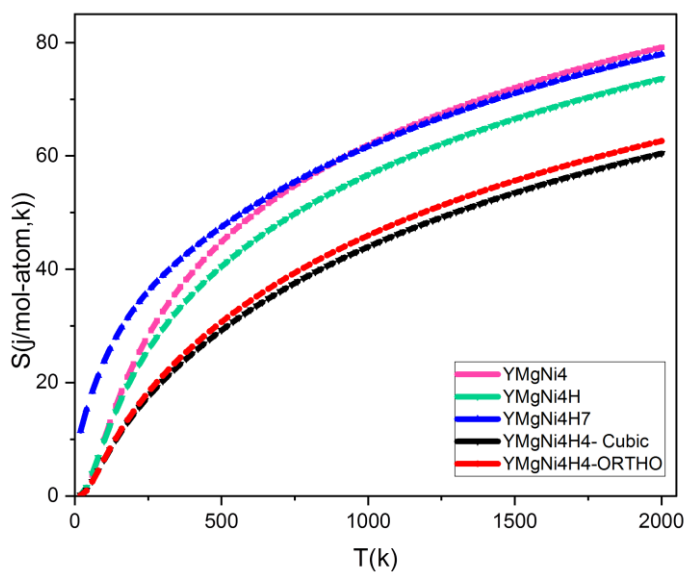


Figure IV.39: La dépendance à la température de l'Entropie pour YMgNi_4H_x .

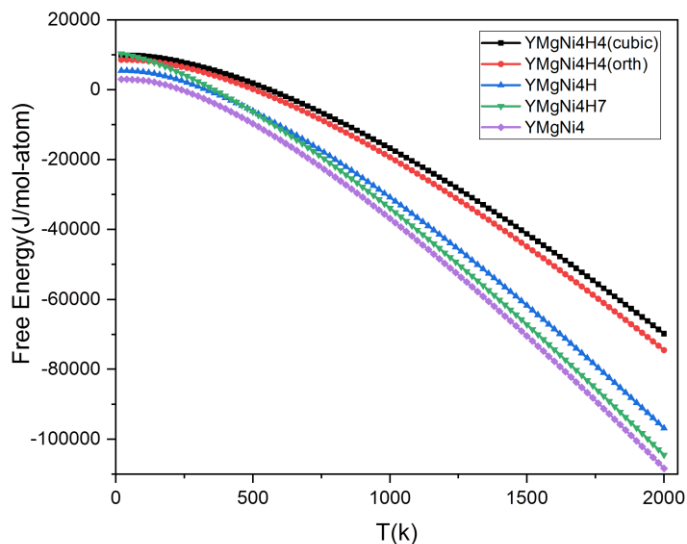


Figure IV.40: La dépendance à la température de l'énergie libre pour YMgNi_4H_x .

Conclusion :

Nous avons commencé le présent travail par le calcul des différentes propriétés de L'yttrium de nickel et de magnésium. Les résultats obtenus pour le YMgNi_4 et leurs hydrures sont généralement en très bon accord avec les valeurs expérimentales et la théorique. Les enthalpies de formation et le négatives l'énergie de cohésions obtenues suggèrent que tous les composés sont pourvus de manière stable énergétique. Les structures de bande pour tous les composés sont de nature métallique. Le DOS obtenu et les cartes de densité de charge montrent que tous les composés ont une nature métallique. A partir du comportement du constante élastique, il est déduit que ces composés sont élastiquement stables et de nature ductile. L'élastique calculé les indices d'anisotropie indiquent que tous les composés présentent une anisotropie évidente. La fréquence de phonon calculée indique que tous les composés sont dynamiquement stables sauf YMgNi_4H_7 quelque partie négatives. De plus, la capacité de stockage d'hydrogène la plus élevée est obtenu pour YMgNi_4H_7 . Nos résultats sont utiles pour comprendre le mécanisme de stockage de l'hydrogène et la conception de nouveaux matériaux de stockage d'hydrogène dans des alliages à base de magnésium.

**References:**

- [1] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006).
- [2] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 1-14.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [4] K. Kadir, D. Noréus, I. Yamashita, Structural determination of AMgNi₄ (where A=Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the AuBe₅ type structure, *J. Alloys Compd.* 345 (2002) 140-143.
- [5] J.-W.W. Wang, F. Yang, T.-W.W. Fan, B.-Y.Y. Tang, L.-M.M. Peng, W.-J.J. Ding, Theoretical investigation of new type of ternary magnesium alloys AMgNi₄ (A= Y, La, Ce, Pr and Nd), *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 1330-1335.
- [6] K. Young, T. Ouchi, H. Shen, L.A. Bendersky, Hydrogen induced amorphization of LaMgNi₄ phase in metal hydride alloys, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 8941-8947.
- [7] I.P. Jain, C. Lal, A. Jain, Hydrogen storage in Mg: A most promising material, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 5133-5144.
- [8] L. Guénée, V. Favre-Nicolin, K. Yvon, Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds LaNi₄Mg and NdNi₄Mg, *J. Alloys Compd.* 348 (2003) 129-137.
- [9] K. Aono, S. Orimo, H. Fujii, Structural and hydriding properties of MgYNi₄: a new intermetallic compound with C15b-type Laves phase structure, *J. Alloys Compd.* 309 (2000) 4-7.
- [10] N. Hanada, S.I. Orimo, H. Fujii, Hydriding properties of ordered-/disordered-Mg-based ternary Laves phase structures, *J. Alloys Compd.* 356-357 (2003) 429-432.
- [11] J.C. Achard, C. Lartigue, J. Pannetier, T. Rares, in *Situ Neutron Powder Diffraction Measurements*, 143 (1988) 301-313.
- [12] M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, Structural instability in R₁ - xNi₂ compounds and their hydrides (R = Y, rare earth), *Zeitschrift fur Phys. Chemie.* 1 (1992) 277-284.
- [13] L. Guénée, K. Yvon, Structure stability maps for intermetallic AB₅ compounds, *J. Alloys Compd.* 356-357 (2003) 114-119.
- [14] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie: von...* Hans Hellmann,..., F. Deuticke, 1937.
- [15] R.P. Feynman, Forces in molecules, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340-343.



- [16] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809-824.
- [17] V. V. Shtender, R. V. Denys, V. Paul-Boncour, A.B. Riabov, I.Y. Zavaliy, Hydrogenation properties and crystal structure of $YMgT_4$ ($T = Co, Ni, Cu$) compounds, *J. Alloys Compd.* 603 (2014) 7-13.
- [18] J.G. Roquefere, S.F. Matar, J.L. Bobet, Stability of the hydrides $RE MgNi_4H_4$ ($RE = Y, Gd$) from first principles, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 7858-7865.
- [19] D.R. Hamann, X. Wu, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005).
- [20] A. Marmier, Z.A.D. Lethbridge, R.I. Walton, C.W. Smith, S.C. Parker, K.E. Evans, ElAM: A computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties, *Comput. Phys. Commun.* 181 (2010) 2102-2115.
- [21] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, 1966.
- [22] A. Reuss, Account of the liquid limit of mixed crystals on the basis of the plasticity condition for single crystal, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49-58.
- [23] R. Hill, 138,330 ; 1932 B, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 65 (1952) 349-354.
- [24] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 45 (1954) 823-843.
- [25] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 3-6.
- [26] J.F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*, Oxford university press, 1985.

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

Conclusion général

Dans ce travail, nous avons étudié les paramètres structuraux, électroniques, élastiques et les propriétés dynamiques des $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$ et YMgNi_4H_x avec ($x=0,1,4$ et 7) sont calculées par le calcul des premiers principes dans le approximation du gradient GGA basée sur la fonctionnelle de densité formalisme DFT. Les enthalpies de formation négatives obtenues suggèrent que tous les composés sont pourvus de manière thermodynamique structure cristalline stable. Les structures de bande pour tous les composés sont de nature métallique. Le DOS obtenu et les cartes de densité de charge montrent que tous les composés ont une nature métallique. A partir du comportement du paramètre élastique, il est déduit que ces composés sont élastiquement stables et de nature ductile. Les indices d'anisotropie évalués à partir des constantes élastique calculées au chapitre III suggèrent que tous les composés étudiés dans cette thèse présentent une anisotropie évidente. La fréquence de phonon calculée indique que tous les composés sont dynamiquement stables sauf $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ et YMgNi_4H_7 . L'énergie libre augmente progressivement tandis que l'entropie et la capacité calorifique diminuent avec l'insertion d'hydrogène dans les LaMgNi_4 et YMgNi_4 composé. De plus, la capacité de stockage d'hydrogène la plus élevée est obtenu pour $\text{LaMgNi}_4\text{H}_7$.

Nos résultats sont utiles pour comprendre le mécanisme de stockage de l'hydrogène et la conception de nouveaux matériaux de stockage d'hydrogène dans des alliages à base de magnésium.



ABSTRACT

Abstract

Structural, electronic and lattice dynamical properties, using FP-LAPW and PW-PP techniques, within density functional theory, are investigated for the compounds $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$, YMgNi_4H_x with ($x = 0, 1, 4$ and 7) in cubic phases. The structural parameters are in good agreement with both experimental and theoretical results. The calculated cohesive energy and the formation enthalpy are negative for this structure, the YMgNi_4H has good thermodynamic stability. The calculated band structure indicates that all structures have a metallic behavior. The Electron density shows strong covalent interactions between Mg–H and metallic interactions between Y–Ni elements. From calculated elastic constants, mechanical properties and the dispersion of the phonons within DFPT, we found that all structures are mechanically stable. The thermodynamic properties as a function of temperature were calculated in the range of $[0, 2000] \text{ K}^\circ$.

Keywords: Hydrogen storage, Phonon, Thermodynamic properties, DFT

Résumé

Les propriétés structurelles, électroniques et dynamiques du réseau, en utilisant les techniques FP-LAPW et PW-PP, dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité, sont étudiées pour les composés $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$, YMgNi_4H_x ($x = 0, 1, 4$ et 7) dans les phases cubiques. Les paramètres structure sent en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. L'énergie de cohésion calculée et l'enthalpie de formation sont négatives pour cette structure, le YMgNi_4H a une bonne stabilité thermodynamique. La structure de bande calculée indique que toutes les structures ont un comportement métallique. La densité électronique montre de fortes interactions covalentes entre Mg-H et des interactions métalliques entre les éléments Y-Ni. À partir des constantes élastiques calculées, des propriétés mécaniques et de la dispersion des phonons au sein du DFPT, nous avons constaté que toutes les structures sont mécaniquement stables. Enfin, les propriétés thermodynamiques on fonction de la temperature ont été calculées dans la gamme de $[0, 2000] \text{ K}^\circ$.

Mots clés : Stockage d'hydrogène, Phonon, Propriétés thermodynamiques, DFT

المخلص

تمت دراسة الخصائص الديناميكية الإنشائية والإلكترونية والشبكية ، باستخدام تقنيات FP-LAPW و PW-PP ، ضمن النظرية الوظيفية للكثافة ، للمركبات $\text{LaMgNi}_4\text{H}_x$ و YMgNi_4H_x ($x = 0$ و 1 و 4 و 7) في المراحل التكعيبية. تتوافق المعلمات الهيكلية بشكل جيد مع النتائج التجريبية والنظرية. الطاقة المتماسكة المحسوبة والمحتوى الحراري للتكوين سالبان لهذه البنية ، يتمتع YMgNi_4H باستقرار ديناميكي حراري جيد. يشير هيكل النطاق المحسوب إلى أن جميع الهياكل لها سلوك معدني. تظهر كثافة الإلكترون تفاعلات تساهمية قوية بين Mg-H والتفاعلات المعدنية بين عناصر Y-Ni. من الثوابت المرنة المحسوبة والخصائص الميكانيكية ونشتت الفونونات داخل DFPT ، وجدنا أن جميع الهياكل مستقرة ميكانيكيًا. أخيرًا ، تم حساب الخصائص الديناميكية الحرارية كدالة لدرجة الحرارة في نطاق $[0, 2000] \text{ كالفن}$

الكلمات المفتاحية: تخزين الهيدروجين ، الفونون ، الخصائص الديناميكية الحرارية ، DFT

PUBLICATIONS et COMMUNICATIONS

Publications international

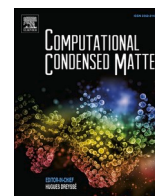
- **Tahar. Smain**, Brahim. Lagoun , Abdelnacer. Guibadj , Ali. Amor , Brahim. Beladel
Ab initio calculations of structural, electronic and lattice dynamical properties of YMgNi_4H_x ($x=0, 1$ and 7) for hydrogen storage applications (Computational Condensed Matter ISSN 2352-2143)
- K Souleh, **Tahar Smain**, H Ladjici, B Lagoun, M Boucenna
Electronic structure and magnetization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ternary alloys with zinc-blende, rocksalt and wurtzite
- Tahar brahimi .**Tahar Smain**
A Nonstationary Mathematical Model for Acceleration Time Series A (Mathematical Modelling of Engineering Problems Vol. 8, No. 2, April, 2021, pp. 246-252).
- **T.Smain** B.Lagoun B.Beladel A.Guibadj S.Djaili F.Hicham A.Benyoussef
Investigation of structural, electronic and lattice dynamical properties of YMgNi_4H_4 cubic and orthorhombic for hydrogen storage applications (Materials Chemistry and Physics)

Communications international

- **Smain tahar** ,nouri abdelkhader
The 3rd International Conference on Power Electronics and their Applications (ICPEA 2017) Djelfa on 16-17 September 2017, Algeria

Option : Study of the proton irradiation effect on the performances of the GaAs solar cell
- **Smain tahar** ,lagoun brahim,ali amor, K Souleh
13emes Journees de Chimie Theorique et Computationnelle Biskra, 02-03 Fevrier 2020
Option : Investigation of structural, electronic and lattice Dynamical properties of $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ cubic and orthorhombic for hydrogen storage applications
- Salim djaili, GUEDDIM Ahmed, LAGOUN Brahim, AMOUR Ali, **Smain Tahar**
1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA (Virtual conference)

Option: (mBJ) potential investigation of the electronic and optical properties of MgO rock-salt material



Ab initio calculations of structural, electronic and lattice dynamical properties of YMgNi_4H_x ($x=0, 1$ and 7) for hydrogen storage applications

T. Smain^{a,b,*}, B. Lagoun^{a,c}, A. Guibadi^{a,b}, A. Amor^b, B. Beladel^d

^a Materials Physics and Chemistry Laboratory, Amar TELIDJI University, UAT, Laghouat, Algeria

^b Faculty of Sciences, Amar TELIDJI University, UAT, Laghouat, Algeria

^c Physical Materials Laboratory, Amar TELIDJI University, UAT, Laghouat, Algeria

^d Faculty of Exact Sciences, Department of Physics, Ziane Achour University, Djelfa, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

YMgNi_4H_x

Hydrogen storage

Phonon

Thermodynamic properties

DFT

ABSTRACT

Structural, electronic and lattice dynamical properties, using FP-LAPW and PW-PP techniques, within density functional theory, are investigated for the compound YMgNi_4H_x ($x = 0, 1$ and 7) in cubic phases. The structural parameters are in good agreement with both experimental and theoretical results. The calculated cohesive energy and the formation enthalpy are negative for this structure, the YMgNi_4H has good thermodynamic stability. The calculated band structure indicates that all structures have a metallic behavior. The Electron density shows strong covalent interactions between Mg–H and metallic interactions between Y–Ni elements. From calculated elastic constants, mechanical properties and the dispersion of the phonons within DFPT, we found that all structures are mechanically stable. Finally, thermodynamic properties as a function of temperature were calculated in the range of $[0, 2000]$ K°.

1. Introduction

Recently, people have been looking for an alternative to fossil energy. Therefore, interest in renewable energies has increased, including energy resulting from hydrogen absorption and emission [1,2]. These renewable energies are very popular and given great attention, but they face great difficulties, especially in storing them in their solid form. This type of energy relies on Mg based compounds for its absorption of hydrogen [3–6]. Recently several studies have been devoted to Mg_3TNi_2 where the derivatives T (Ti, Al, Mn) are of type Ti_2Ni [7–9], particularly researchers focused their efforts on triple alloys based on Mg. Among these compounds are the R-Mg-T family of materials (R = rare earth elements and T = transition metals) [10,11]. Substances of general formula RMgNi_4 showed a great potential for storing hydrogen. Aono et al. [12] and Kadir [13] synthesized the YMgNi_4 compounds, Wang et al. [14] investigated the effect of hydrogen adsorption in such compounds by casting and mechanical milling methods, Li et al. [15] calculated the elastic constant and mechanical properties of this material, while the structural and electronic properties of YMgNi_4 were the subject of Prigent and Gupta's paper [16]. We present in this study an ab initio calculation of structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of YMgNi_4H_x ($x = 0, 1$ and 7) in cubic phases in

the framework of DFT using FP-LAPW and PW-PP methods.

2. Computational details

Both Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW and Plane Waves Pseudo Potential PW-PP methods were adopted in the framework of Density Functional Theory implemented in WIEN2K and ABINIT code respectively. The General Gradient Approximation GGA was used to describe the exchange-correlation potential for both methods. The first method was used to investigate structural and electronic properties with Wu-Cohen functional (WC-GGA) [17] which is well suited to give good results for structural properties [18]. In this method, the muffin-tin radii RMT were set to 2.0, 1.9, 1.8 and 0.8 Bohr for Y, Ni, Mg and H atoms respectively. To ensure high accuracy of our calculation the R.Kmax parameter was set to 5.5, the grid of Monkhorst–Pack k-points were set to $20 \times 20 \times 20$ for YMgNi_4 and $10 \times 9 \times 7$ for the two remaining compounds. The second method (i.e PW-PP) was used to study structural, elastic, vibrational and thermodynamic properties of our systems using Density Functional Perturbation Theory DFPT with GGA-PBE [19], in this method the cutoff energy was set to 40 Ha and a grid of Monkhorst–Pack k-points of $6 \times 6 \times 6$ for all structures to ensure a good convergence of our calculations.

* Corresponding author. Materials Physics and Chemistry Laboratory, Amar TELIDJI University, UAT, Laghouat, Algeria
E-mail address: smaintahar4@gmail.com (T. Smain).

<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00584>

Received 7 April 2021; Received in revised form 25 June 2021; Accepted 11 August 2021

Available online 13 August 2021

2352-2143/© 2021 Published by Elsevier B.V.

3. Results and discussion

Full optimization of both structures was accomplished (lattice parameters and atomic positions) to minimize the energy and the Hellmann-Feynman forces within FP-LAPW and PW-PP methods.

In this study two hypothetical crystalline structures were adopted because no experimental structural data exists for this compound in our knowledge, the first one is the face center cubic with space group $N^\circ 216$ as seen experimentally for $YMgNi_4$ and $YMgCo_4H_{6.8}$ [20,21].

For comparison purposes, the obtained lattice parameters for both structures after optimization are listed together with other theoretical results in Table 1. The theoretical Equation of State EOS is determined by fitting the data points obtained with the FP-LAPW method of total energy vs. volume to Murnaghan EOS. We present also in this table the bulk modulus B_0 and his pressure derivative B_p values.

$$E = E_0 + \frac{B_0 \cdot V}{B_p} \cdot \left[\frac{1}{\left((B_p - 1) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{B_{p0}} + 1 \right)} - \frac{B_0 \cdot V_0}{(B_p - 1)} \right] / 14703.6 \quad (1)$$

From these results, one can note that our values are in good agreement with those calculated previously [21–23]. Table 2 presents the positions of atoms after relaxation, the shortest interatomic in the two structures is that between H and Ni atoms, Table 3 list the inter-atomic distance between two atoms. On another hand we have calculated the cohesive energy and the enthalpy of formation from the constituents; the results are tabulated in Table 4, the energies for all structures are negative which indicate the energetic stability of all structures.

We also compared the distance between two atoms d to the sum of their radius R , we found:

- for d less than R this indicates the covalent bonds, between the H–Ni and H–Mg atoms in $YMgNi_4H_7$.
- for d greater than R , this indicates the metallic bonds, in the rest of the bonds.

$$E_{coh}^{YMgNi_4H_x} = \frac{(E_{YMgNi_4H_x} - E_{atom}^Y - E_{atom}^{Mg} - 4E_{atom}^{Ni} - xE_{atom}^H)}{N} \quad (2)$$

$$\Delta H_{YMgNi_4H_x} = \frac{(E_{YMgNi_4H_x} - E_{solid}^Y - E_{solid}^{Mg} - 4E_{solid}^{Ni} - \frac{x}{2}E_{gas}^H)}{N} \quad (3)$$

3.1. Electronic properties

The electronic structure of all structures is obtained from the FP-LAPW method. The total Density of States DOS and Partial Density of States PDOS are presented in Fig. 1 for the three structures. From these three graphs, we can see two kinds of interatomic interaction, the first one in the energetic interval of $[-3, 0]$ eV for $YMgNi_4$ the second one $[-9, -8]$ eV for $YMgNi_4H$ and finally $[-9, -6]$ eV for $YMgNi_4H_7$, where the

DOS is dominated by 1s H states with a small contribution of 3s Mg, 4d Y and 3d Ni, which indicate the existence of covalent bonds between H atoms and the other atoms, on the contrary, the valence region which spreading out the interval $[-4, 0]$ eV for the $YMgNi_4H$ ($[-3, 0]$ eV for the $YMgNi_4H_7$) with the conduction bands were dominated by 3s Mg, 4d Y and 3d Ni states, which indicate the metallic bond in this material, which provide this compound the intermetallic nature. These conclusions are supported by electronic density presented in Fig. 2 for the three structures, where we can see clearly the slight deformation in the circular shape especially around the H atoms and partially around the other atoms. Fig. 3 presents the band structure for all structures calculated along the high symmetry k-point in the Brillouin zone, which indicate clearly the conductor nature of this material.

3.2. Elastic properties

Elastic properties determine the response of the crystal to applied stress and the ability of the crystal to regain its shape upon the removal of the deforming force. Elastic properties also help to understand the mechanical stability of the material which is an important consideration for technological applications. The elastic constants C_{ij} were calculated using the DFPT method, in which the elastic constants represent the second derivatives of the Hamiltonian with respect to strain perturbation. Concerning the elastic constants, mechanical stability for cubic systems, require the satisfaction of the well-known Born criterion, these criteria are given by the following relations:

$$C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{11} > C_{12} \text{ and } C_{11} + 2C_{12} > 0$$

One can show from Table 5 that all restriction mentioned above are satisfied, indicating that these structures are mechanically stables. Moreover, one can note some remarks: on the one hand, the constants of compression such as C_{11} are two to three times higher than the constants of shearing or torsion: C_{12} and C_{44} , on the other hand, the compression constants for the cubic structure of the three compounds are of the same order and verify $C_{11} > C_{12} > C_{44}$ which means that the compression in direction a is stronger than those in directions b and c. The C_{12} of the cubic phase is larger than the C_{44} . The latter are generally in the same order. if we compare the values of the elastic constants calculated for this material for its hypothetical phases with those calculated recently for a material of the same family $LaMgNi_4H_x$, we note that those of $YMgNi_4H_x$ are slightly lower [24]. The other mechanical properties such as bulk modulus B , shear modulus G according to Voigt-Reuss-Hill schemes [25] defined for the cubic system as follow:

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4)$$

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

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (6)$$

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (7)$$

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (8)$$

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

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (10)$$

The calculated value of B and G are tabulated in Table 6. The obtained values of bulk modulus from elastic constants are in the same order as that get from the EOS reported in Table 1. For both structures,

Table 1

Optimized values of the lattice constant, unit cell volume, bulk modulus (B_0), bulk modulus's pressure derivatives (B_p) of $YMgNi_4H_x$ with WIEN2K and ABINIT code.

	method	a(A)	B_0 (Gpa)	B_p (Gpa)
$YMgNi_4$	- FP-LAPW	6.868	151.29	5.09
	- PW-PP	7.22	–	–
	Experimental [13]	7.1853	122.1	–
	-Roquefere [21,22]	7.016	121.6	4.42
$YMgNi_4H$	- FP-LAPW	7.04	133.68	4.59
	- PW-PP	7.35	–	–
	Djazia B [23]	7.43	117.0	4.15
	- FP-LAPW	7.54	118.65	4.94
$YMgNi_4H_7$	- PW-PP	7.67	–	–
	Djazia B [23]	7.68	112.38	4.61

Table 2

Atomic position within FP-LAPW and PW-PP.

		FP-LAPW				PW-PP			
		site	x	y	z	site	x	y	z
YMgNi ₄	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Y	4a	0.00	0.00
	Mg	4a	0.25	0.25	0.25	Mg	4c	0.25	0.25
	Ni	48h	0.37	0.37	0.62	Ni	48h	0.12	0.62
YMgNi ₄ H	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Y	4a	0.00	0.00
	Mg	4c	0.25	0.25	0.25	Mg	4c	0.25	0.25
	Ni1	16e	0.62	0.12	0.12	Ni1	16e	0.61	0.61
	Ni2	48h	0.37	0.87	0.12	Ni2	48h	0.37	0.87
YMgNi ₄ H ₇	H1	24g	0.75	0.25	0.25	H	4d	0.75	0.75
	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Y	4a	0.00	0.00
	Mg	24g	0.75	0.25	0.25	Mg	4c	0.25	0.25
	Ni2	48h	0.12	0.87	0.37	Ni1	16e	0.62	0.62
	H1	24g	0.25	0.99	0.75	Ni2	48h	0.12	0.62
						H1	4b	0.50	0.50
						H2	48h	0.50	0.99
						H3	24f	0.50	0.99

Table 3

The distance between two atoms.

	d _{H-H} (Å)	d _{H-Ni} (Å)	d _{H-Mg} (Å)	d _{H-Y} (Å)
YMgNi ₄ H	4.989	1.579	3.528	3.055
YMgNi ₄ H ₇	2.673	1.614	1.950	2.673

Table 4Cohesive energy E_{coh} and formation enthalpy ΔH of YMgNi₄H_x.

	E _{coh} (ev/Atom)	ΔH(ev/Atom)
YMgNi ₄	-3.91	-3.10
YMgNi ₄ H	-5.20	-4.29
YMgNi ₄ H ₇	-3.58	-2.43

the bulk modulus is 2–3 twice larger than the shear modulus, which indicates that this material is more resistant to volume change than the shear stress. The ratios of Young's and Poisson's modulus are obtained from the bulk modulus and shear modulus in the Hill scheme.

Young's modulus represents the connection between stress and strain in the elastic limit, the Young's modulus for all systems are too close to each other. Poisson's ratio represents the variation in volume throughout uniaxial deformation, it is used as an indicator of the nature of bonds in the materials, and the obtained values for Poisson's ratio for all structures are about 0.30–0.35. These values indicate that the dominant forces in these materials are central. Pugh [23] introduced a constant B/G to determine the nature of the material regarding ductility and brittleness with a critical value of 1.75. Thus, this material is ductile in all structures. The elastic anisotropy is an important factor responsible for micro crack [26], two approaches were used to study the elastic anisotropy of this material, the first one is to calculate the universal

index of anisotropy A^U [27] from the following relation:

$$A^U = \frac{B_V}{B_R} + \frac{5G_V}{G_R} - 6 \quad (11)$$

If the index A^U is null the material is isotropic otherwise the compound is anisotropic, in our case we can confirm that this material is anisotropic. The second method is to plot the change of the Young's modulus E in 3D which are given for the all systems by the following relations [28]: For cubic system:

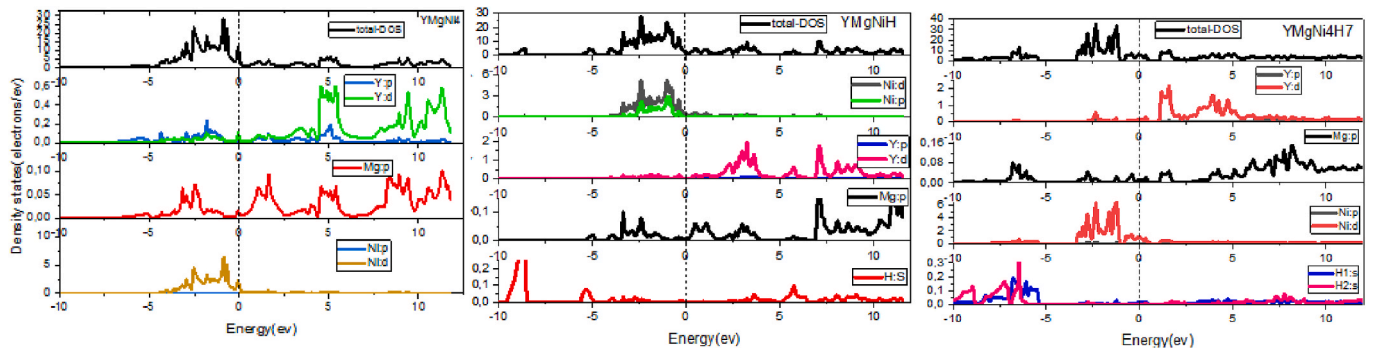
$$1/E = s_{11} - 2 \cdot \left(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44} \right) \cdot (l_1^2 \cdot l_2^2 + l_1^2 \cdot l_3^2 + l_2^2 \cdot l_3^2). \quad (12)$$

Where s_{ij} are the elastic compliance constants that can be obtained by the inversion of the elastic constants tensor and l_i represent the direction cosines in both x, y and z directions. The obtained graphs for Young's modulus E are shown in Fig. 4. Generally, for isotropic materials, their graphs must be spherical, which applies to YMgNi₄H₇, while YMgNi₄H, it deviates slightly from the iso material to the anisotropic one, while the isotropic property appears to the compound YMgNi₄.

In the same frame and for better visualization of the variation of the Young's module, the projections of this module on different planes XY, XZ and YZ were plotted in Fig. 5. The deviation of the graphs for both moduli from the circular form is more pronounced in XZ and YZ plans, which indicates that the anisotropy is more important in these two plans.

3.3. Dynamical properties

Phase stability, phase transformations and thermodynamic properties are all related to phonons frequencies which present the response of the material to atomic displacement, these frequencies were calculated

**Fig. 1.** Density states for YMgNi₄H_x.

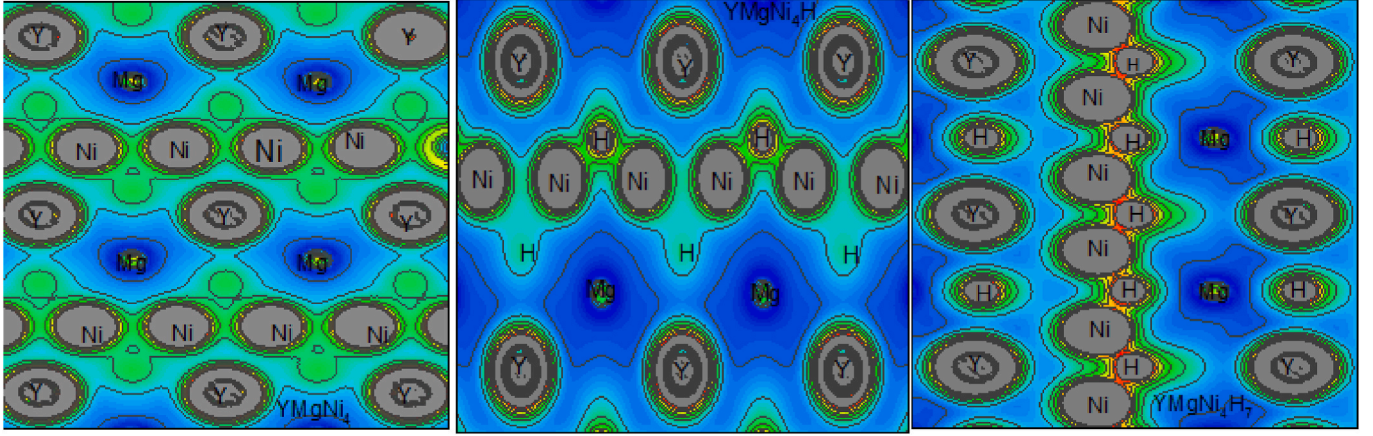
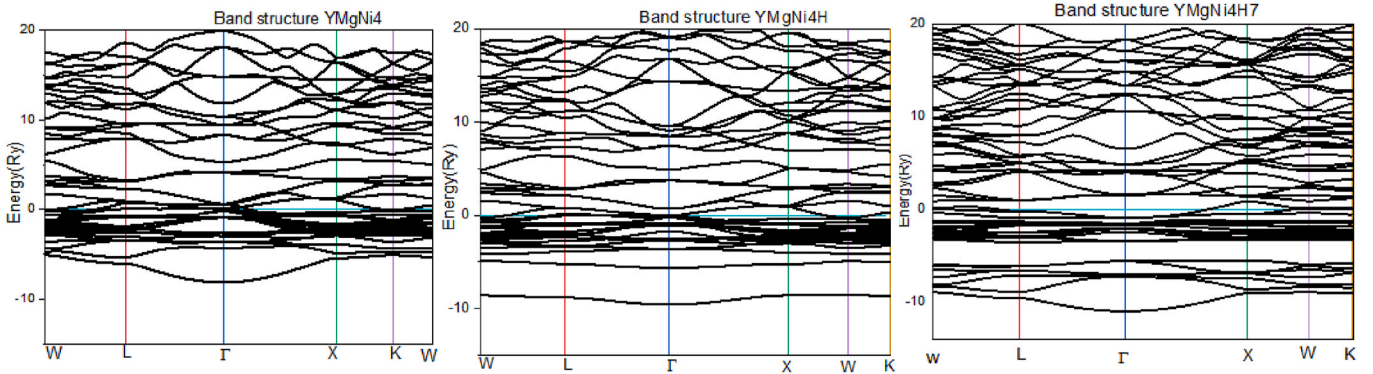
Fig. 2. Electron charge density in 2-D for YMgNi₄H_x.Fig. 3. Band structure for YMgNi₄H_x.

Table 5

Elastic constants C_{ij} (GPa) for YMgNi₄H_x.

Compounds	C_{11}	C_{12}	C_{44}
YMgNi ₄	150.73	75.87	53.21
YMgNi ₄ H	170.31	69.51	42.82
YMgNi ₄ H ₇	158.91	87.13	36.01

Table 6

Bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), B/G ratio, Young's modulus E (GPa), universal anisotropic index A^U and Poisson's ratio ν .

	B	G	B/G	E	A^U	ν
YMgNi ₄	100.82	46.21	2.18	120.26	0.150	0.30
YMgNi ₄ H	103.11	45.70	2.25	119.46	0.03	0.30
YMgNi ₄ H ₇	111.05	35.96	3.08	97.37	1.34e-5	0.35

using the DFPT scheme, for this we did not need to use the supercell technique. Fig. 6 represents the phonon energies dispersion calculated along with a high symmetry k-points for all structures. From these graphs, we conclude that YMgNi₄ and YMgNi₄H are thermodynamically stable whereas YMgNi₄H₇ shows a weakly thermodynamically instability because a part of the phonon energy is negative. One can point out another remark, that the three acoustic modes are null at the G point for both cases. The last remark which should be noted from these graphs, that this graph contain three gaps, Which leads us to think that it is the result to the big difference between the weights of the atoms constituting this material. The Helmholtz free energy F , the entropy S , and the constant-volume specific heat C_V are calculated using the harmonic

approximation from phonon contribution.

$$F(T) = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{\max}} \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (13)$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (14)$$

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (15)$$

where n is the number of atoms per unit cell, N is the number of unit cells, ω is the phonon frequencies, T is temperature, k_B is Boltzmann constant, $\hbar$ is reduced Planck constant, $\omega_{\max}$ is the largest phonon frequency and $g(\omega)$ is the normalized phonon density of states with:

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (16)$$

The obtained results of these properties are plotted in the temperature range of 0–2000K in Fig. 7. From these results, we can see that the free energy decrease with increasing temperature, inversely the entropy and heat capacity decrease with increasing temperature which represents the general trend of stable materials. As one can notice, free energy for the YMgNi₄H structure is less than that of the YMgNi₄H₇ in the temperature interval of 0–450 K beyond this interval the YMgNi₄H becomes most stable.

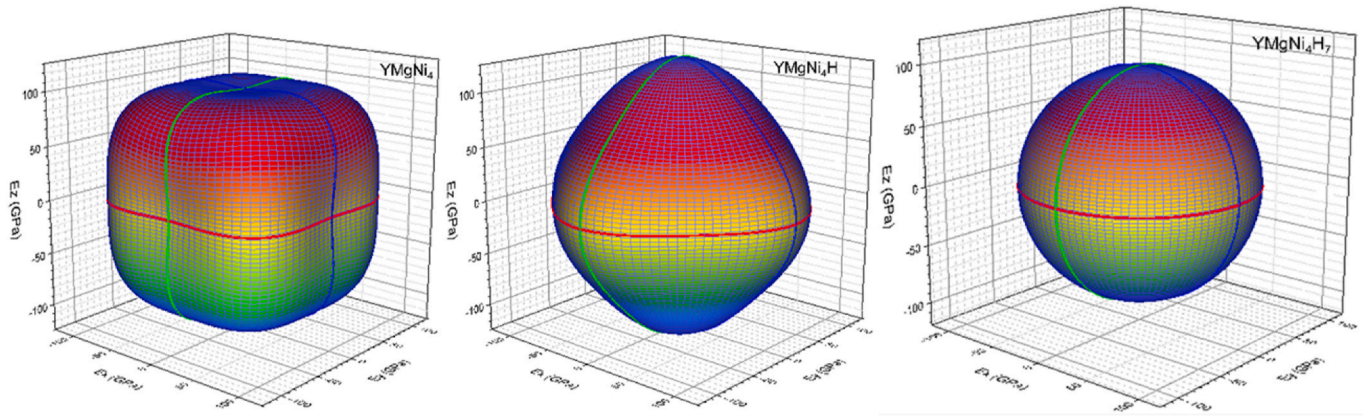


Fig. 4. The 3D directional dependence of Young's modulus YMgNi₄H_x cubic structure.

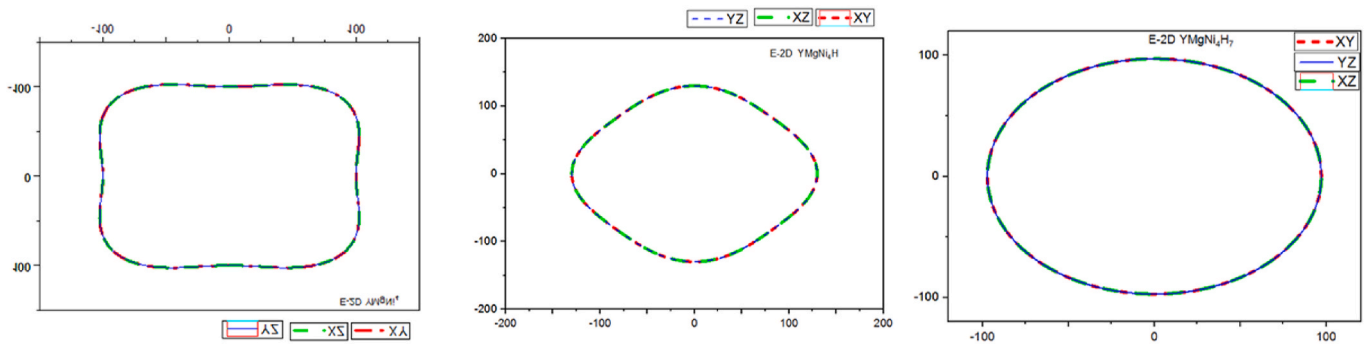


Fig. 5. The 2D Projections of the directional dependent Young's modulus YMgNi₄H_x.

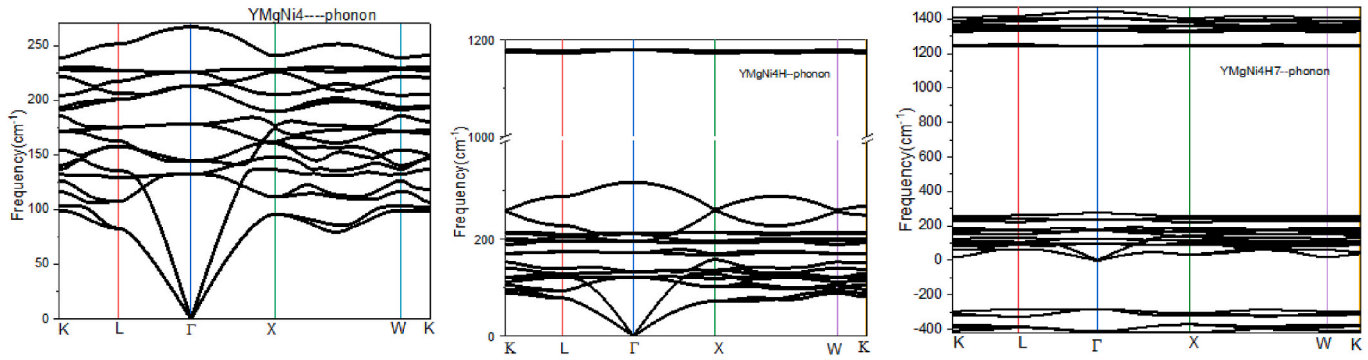


Fig. 6. The phonon dispersions for YMgNi₄H_x.

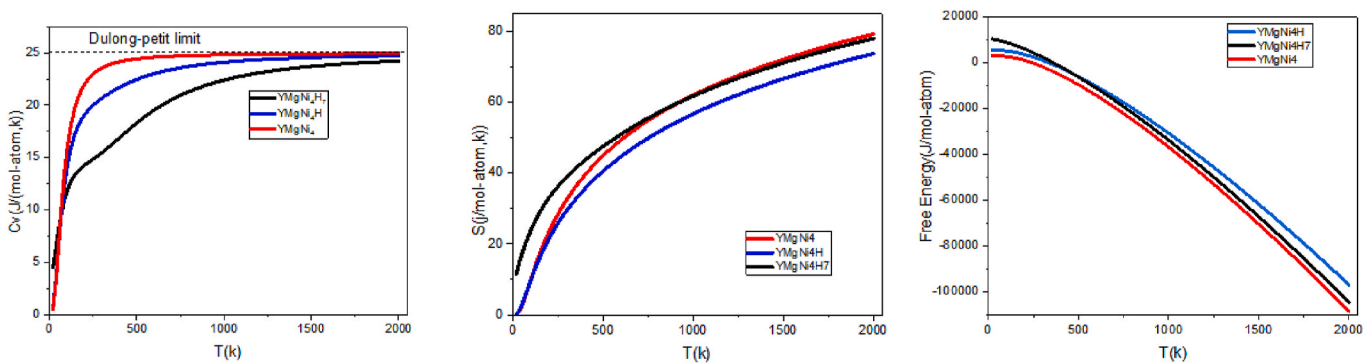


Fig. 7. The temperature dependence of heat capacity, Entropy and free energy for YMgNi₄H_x.

4. Conclusions

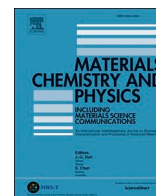
In summary, a theoretical study was carried out in the framework of DFT to determine the structural, electronic, elastic, thermodynamic and vibrational properties of the compound YMgNi_4H_x in the cubic hypothetical structures. All structures are generally stable according to the negative values of the cohesion energies and the formation enthalpies. The electronic band structure clearly indicates the metallic nature of this compound in all structures. From the elastic constants, we can confirm the mechanical stability of this material. The absence of negative phonon modes confirms the thermodynamic stability of YMgNi_4 and YMgNi_4H .

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: This research work has been carried out utilizing the computational materials physics and chemistry laboratory, Amar TELIDJI University, UAT, Laghouat, ALGERIA.

References

- [1] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
- [2] S. Dutta, A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1148–1156, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.037>.
- [3] E. David, An overview of advanced materials for hydrogen storage, *J. Mater. Process. Technol.* (2005) 169–177, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.027>, 162–163.
- [4] L. Wang, J. Jiang, A. Ma, Y. Li, D. Song, A critical review of mg-based hydrogen storage materials processed by equal channel angular pressing, *Metals (Basel)* 7 (2017) 1–12, <https://doi.org/10.3390/met7090324>.
- [5] H. Shao, L. He, H. Lin, H.W. Li, Progress and trends in magnesium-based materials for energy-storage research: a review, *Energy Technol.* 6 (2018) 445–458, <https://doi.org/10.1002/ente.201700401>.
- [6] J.C. Crivello, R.V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D.M. Grant, J. Huot, T. R. Jensen, P. de Jongh, M. Latroche, G.S. Walker, C.J. Webb, V.A. Yartys, Mg-based compounds for hydrogen and energy storage, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process* 122 (2016) 1–17, <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9601-1>.
- [7] L. Guangle, C. Linshen, W. Lianbang, Y. Huantang, Study on the phase composition of $\text{Mg}_2\text{-xMxNi}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}$) alloys, *J. Alloys Compd.* 321 (2001) L1, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01464-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01464-X).
- [8] R.V. Denys, I.Y. Zavaliy, V.V. Berezovets, V. Paul-Boncour, V.K. Pecharsky, Phase equilibria in the Mg-Ti-Ni system at 500 °C and hydrogenation properties of selected alloys, *Intermetallics* 32 (2013) 167–175, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.09.010>.
- [9] R.V. Denys, I.Y. Zavaliy, V. Paul-Boncour, V.V. Berezovets, I.V. Koval'chuk, A. B. Riabov, New Mg-Mn-Ni alloys as efficient hydrogen storage materials, *Intermetallics* 18 (2010) 1579–1585, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.04.011>.
- [10] S. Couillaud, E. Gaudin, J.L. Bobet, Rich magnesium ternary compound so-called LaCuMg_8 derived from $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$. Structure and hydrogenation behavior, *Intermetallics* 19 (2011) 336–341, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.10.011>.
- [11] Q. Li, Q. Luo, Q.-F.F. Gu, Insights into the composition exploration of novel hydrogen storage alloys: evaluation of the Mg–Ni–Nd–H phase diagram, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 3848–3864, <https://doi.org/10.1039/c6ta10090b>.
- [12] K. Aono, S. Orimo, H. Fujii, Structural and hydriding properties of MgYNi_4 : a new intermetallic compound with C15b-type Laves phase structure, *J. Alloys Compd.* 309 (2000) 4–7, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01065-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01065-3).
- [13] K. Kadir, D. Noréus, I. Yamashita, Structural determination of AMgNi_4 (where $\text{A} = \text{Ca}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Y) in the AuBe_5 type structure, *J. Alloys Compd.* 345 (2002) 140–143, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00323-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00323-7).
- [14] Z.M. Wang, H.Y. Zhou, G. Cheng, Z.F. Gu, A.B. Yu, Preparation and electrode properties of new ternary alloys: REMgNi_4 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), *J. Alloys Compd.* 384 (2004) 279–282, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.087>.
- [15] R. Li, J. Shen, F. Tian, A theoretical study of the thermodynamic properties of YMgX_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) compounds, *AIP Adv.* 4 (2014), <https://doi.org/10.1063/1.4896139>, 0–11.
- [16] J. Prigent, M. Gupta, Ab initio study of the hydrogenation properties of Mg-based binary and ternary compounds Mg_2X ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Si}$) and YMgNi_4 , *J. Alloys Compd.* (2007) 90–95, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.104>, 446–447.
- [17] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [18] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 1–14, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.115131>.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [20] V.V. Shtender, R.V. Denys, V. Paul-Boncour, A.B. Riabov, I.Y. Zavaliy, Hydrogenation properties and crystal structure of YMgT_4 ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) compounds, *J. Alloys Compd.* 603 (2014) 7–13, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.030>.
- [21] J.G. Roquefere, S.F. Matar, J.L. Bobet, Stability of the hydrides $\text{REMgNi}_4\text{H}_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) from first principles, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7858–7865, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.091>.
- [22] J.-G. Roquefere, Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, phd these, 2009. L'UNIVERSITE BORDEAUX 1 france.
- [23] D. Bouabdallah, Etude par les méthodes ab-initio des propriétés structurales, mécaniques et de stockage d'Hydrogène dans les composés à bases de Terres Rares RENi_4Mg ($\text{RE} : \text{Y et La}$), Master These, 2017. UNIVERSITY ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN ALGERIA.
- [24] M.B. Baysal, G. Surucu, E. Deligoz, H. Ozisik, The effect of hydrogen on the electronic, mechanical and phonon properties of LaMgNi_4 and its hydrides for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 23397–23408, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.183>.
- [25] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, 1966, <https://doi.org/10.1007/978-3-663-15884-4>.
- [26] A. Marmier, Z.A.D. Lethbridge, R.I. Walton, C.W. Smith, S.C. Parker, K.E. Evans, ElAM: a computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties, *Comput. Phys. Commun.* 181 (2010) 2102–2115, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.08.033>.
- [27] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 3–6, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.055504>.
- [28] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford university press, 1985.



Investigation of structural, electronic and lattice dynamical properties of YMgNi_4H_4 cubic and orthorhombic for hydrogen storage applications

T. Smain^{a,b,*}, B. Lagoun^{a,c}, B. Beladel^d, A. Guibadij^{a,b}, S. Djaili^e, F. Hicham^f, A. Benyoussef^g

^a Materials Physics and Chemistry Laboratory, Amar TELIDJI University, UAT, Laghouat, Algeria

^b Faculty of Sciences, Amar TELIDJI University, UAT, Laghouat, Algeria

^c Physical Materials Laboratory, Amar TELIDJI University, UAT, Laghouat, Algeria

^d Faculty of Exact Sciences, Department of Physics, Ziane Achour University, Djelfa, Algeria

^e Ecole Normale Supérieure ENS, Laghouat, Algeria

^f Active Devices and Materials Laboratory, UOB, Oum Bouaghi, Algeria

^g University Mohammed V, Faculty of Sciences, Rabat, Morocco

HIGHLIGHTS

- Investigation two phase cubic and orthorhombic of YMgNi_4H_4 within DFT and GGA-WC.
- Hydrogen storage in YMgNi_4H_4 .
- YMgNi_4H_4 compound have a metallic behavior and are mechanically and dynamically stable.
- Thermodynamic stability of YMgNi_4H_4 make it a promising material for clean and renewable energy.

ARTICLE INFO

Keywords:

YMgNi_4H_4

Hydrogen storage

DFT

Thermodynamic properties

ABSTRACT

This work presents the results obtained from *ab initio* calculations based on Density Functional Theory (DFT), to study the compound YMgNi_4H_4 in two phases cubic and orthorhombic, two methods were used: Full Potential Linearize Augmented Plane Waves (FP-LAPW) and Plane Waves Pseudo Potential (PW-PP). The obtained structural properties agree well with previous works. The cohesive energy, hydrating enthalpy and the formation enthalpy are negative for both structures, our results predict that the orthorhombic phase is the most stable. The calculated band structure indicates that this material has metallic behavior. The elastic constants were calculated using the Density Functional Perturbation Theory (DFPT) formalism. The two structures are mechanically stable based on their values, and other mechanical properties such as the bulk modulus, Young's modulus, shear modulus, Poisson's coefficient were calculated using these elastic constants. By analyzing the elastic anisotropy, this material has a pronounced anisotropy. Using the DFPT, the dispersion of the phonons has been calculated for the two phases, it indicates the stability of these two phases because we notice the absence of imaginary modes. Finally, in the $[0, 1540] \text{ K}^\circ$ range, the variations of thermodynamic properties as a function of temperature were measured.

1. Introduction

For decades, humanity has been looking for other sources of energy than fossil fuels for economic, environmental and geopolitical reasons, which explains the enormous efforts made by the scientific community in the field of renewable energies. Among these renewable energies is the hydrogen energy [1,2]. This form of energy encounters several obstacles to become applicable and competitive, among these obstacles the

solid storage of hydrogen. Mg-based alloys represent potential compounds for hydrogen storage to mobile applications [3–6]. The goal was to get hydrides with a better ability to store hydrogen and less stable than MgH_2 , and this will be achieved by adding elements with a low affinity for hydrogen [7–12], which was obtained for MgNi_2 with a lower desorption temperature, but still too high [13]. Then the efforts of the researchers focused on ternary alloys based on Mg. among these compounds the family of materials R-Mg-T (R = rare earth and T =

* Corresponding author. Materials Physics and Chemistry Laboratory, Amar TELIDJI University, UAT, Laghouat, Algeria.

E-mail address: smaintahar4@gmail.com (T. Smain).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125614>

Received 22 April 2021; Received in revised form 11 August 2021; Accepted 14 December 2021

Available online 17 December 2021

0254-0584/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

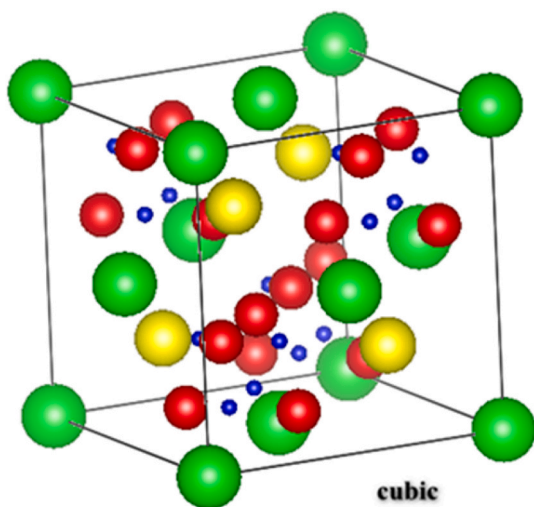


Fig. 1. Crystallographic cubic structure for YMgNi₄H₄.

transition metals) [14,15]. In this family of materials, the compounds, with the general formula RMgNi₄ showed a high capacity for storing hydrogen with very interesting properties and presents potential materials for hydrogen storage. The YMgNi₄ compound was synthesized by K. Aono et al. [16] by casting and mechanical milling methods, the effect of hydrogen adsorption in the electronic structure was investigated in Ref. [17] the authors of ref [18] calculated the elastic constant and mechanical properties of this material. The structural and electronic properties of YMgNi₄H₄ were the subject of ref [12]. The structural, electronic, elastic, vibrational, and thermodynamic properties of YMgNi₄H₄ in both cubic and orthorhombic phases were calculated *ab initio* using the FP-LAPW and PW-PP methods in the context of DFT. This paper is structured as follows: the first section describes the computational data, the second section presents the results with a discussion, and the final section summarizes this work.

2. Computational details

In this work, the two methods Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW and Plane Waves Pseudo Potential PW-PP were adopted in the framework of Density Functional Theory DFT implemented in WIEN2K [19] and ABINIT [20] code respectively. The General Gradient Approximation GGA was used to describe the exchange-correlation potential for both methods. The first method was used to investigate structural and electronic properties with Wu-Cohen functional (WC-GGA) [21] which is well suited to give good results for structural properties [22]. In this method, we took the muffin-tin radii RMT to 2.0, 1.9, 1.8, and 0.8 Bohr for, Y, Ni, Mg, and H atoms respectively. To ensure high accuracy of our calculation, the R.Kmax parameter was set to 4.5, the grid of Monkhorst-Pack *k*-points were set to 20 × 20 × 20 and 10 × 9 × 7 for cubic and orthorhombic phase respectively. The second method was used to study structural, elastic, vibrational and thermodynamic properties of our systems using Density Functional Perturbation Theory DFPT with GGA-PBE [23]. In this method the cutoff energy was set to 40 Ha for both phases and a grid of Monkhorst-Pack *k*-points of 10 × 10 × 10 and 6 × 6 × 6 for cubic and orthorhombic phase respectively in order to acquire a good convergence of our calculations.

3. Results and discussion

Firstly, a full optimization of both structures was accomplished (lattice parameters and atomic positions) to minimize the energy and the Hellmann-Feynman forces with both methods mentioned above.

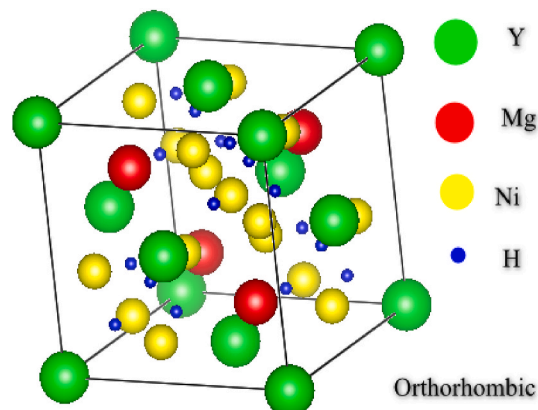


Fig. 2. Crystallographic orthorhombic structure for YMgNi₄H₄.

Table 1

Optimized values of the lattice constant, unit cell volume, bulk modulus (B_0), bulk modulus's pressure derivatives (B_p) of YMgNi₄H₄ with Wien2k and Abinit code.

	method	a(Å°)	b(Å°)	c(Å°)	B_0 (GPa)	B_p (GPa)
YMgNi ₄ H ₄ cubic	FP-LAPW	7.34	x	x	130.85	4.93
	PW-PP	7.41	—	—	—	—
	Other work	7.43 ^a	—	—	117 ^a	4.25 ^a
YMgNi ₄ H ₄ Orthorhombic	FP-LAPW	4.97	5.36	7.23	124.07	4.21
	PW-PP	5.08	5.52	7.70	—	—
	Other work	5.13 ^a	5.51 ^a	7.47 ^a	122 ^a	4.25 ^a
		5.00 ^b	5.42 ^b	7.25 ^b	—	—

^a [29].

^b [12].

3.1. Structural properties

Two hypothetical crystalline structures were adopted because no experimental structural data exists for this component in our knowledge, the first one is the face center cubic with space group F43m N° 216 as seen experimentally for YMgNi_{3.5}Al_{0.5}H₄ [24], and the second one, the orthorhombic cell with space group Pmn2₁ N° 31 as seen for LaMgNi₄H₄ and NdMgNi₄H₄ [25]. The cells of the two structures were presented in Fig. 1.

The obtained lattice parameters for both structures after optimization are listed with other theoretical results in Table 1. The theoretical Equation of State EOS [26] is determined by fitting the data points obtained with the FP-LAPW method of total energy vs volume to Murnaghan EOS. Then the pressure derivative of the bulk modulus B_p and the bulk modulus B_0 are also listed in Table 1. (see Fig. 2).

$$E = E_0 + \frac{B_0 \cdot V}{B_p} \cdot \left[\frac{1}{\left((B_p - 1) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{B_0} + 1 \right)} - \frac{B_0 \cdot V_0}{(B_p - 1)} \right] / 14703.6 \quad (1)$$

From these results, we note that our obtained values are in good agreement with those calculated previously [12]. Table 2 presents the atomic positions after relaxation in both phases, the shortest interatomic in the two structures is that between H and Ni atoms, Table 3 list the interatomic distance in the two phases. On the other hand, we have calculated the cohesive energy, hydrating enthalpy [27], and the enthalpy of formation from the constituents, All energies for both structures are negative which indicates the energetic stability of the two phases as seen in Table 4. The calculated hydriding enthalpy [28] for the cubic phase is -28.05 kJ/mol H₂ and -26.59 kJ/mol H₂ for

Table 2

Atomic positions under FP-LAPW and PW-PP.

YMgNi ₄ H ₄ cubic						YMgNi ₄ H ₄ Orthorhombic				
		site	x	y	z		site	x	y	z
FP-LAPW	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Ni1	4b	0.25	0.22	0.88
	Mg	4c	0.25	0.25	0.25	Ni2	2a	0.50	0.45	0.12
	Ni	16e	0.61	0.11	0.11	H1	4b	0.26	0.51	0.25
	H	48h	0.66	0.33	0.16	H2	2a	0.50	0.72	0.01
PW-PP	Y	4a	0.00	0.00	0.00	Y	2a	0.50	0.30	0.50
	Ni1	16e	0.61	0.61	0.61	Mg	2a	0.50	0.80	0.73
	Ni2	48h	0.61	0.14	0.61	Y	2a	0.00	0.00	0.00
	Mg	4c	0.25	0.25	0.25	Ni1	4b	0.75	0.22	0.37
	H1	48h	0.84	0.84	0.47	Ni2	2a	0.00	0.45	0.62
	H2	16e	0.84	0.84	0.84	Mg	2a	0.00	0.18	0.21
						H1	4b	0.74	0.50	0.76
						H2	2a	0.50	0.28	0.30

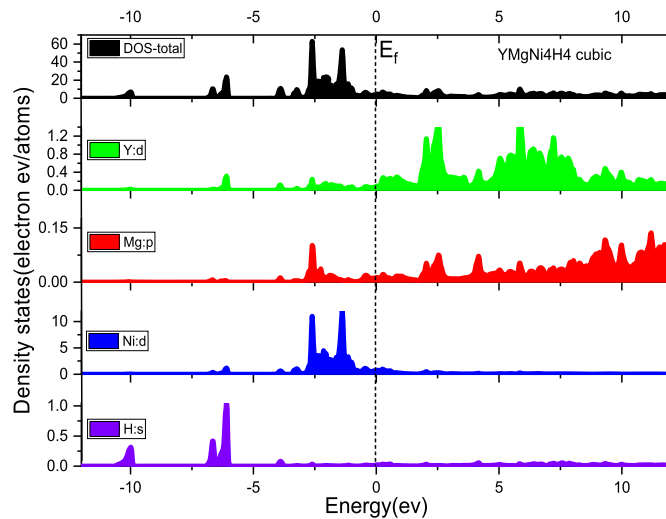
Table 3

The distance between two atoms.

	d _{H-H} (Å)	d _{H-Ni} (Å)	d _{H-Mg} (Å)	d _{H-Y} (Å)
YMgNi ₄ H ₄ cubic	1.9366	1.7560	3.2898	2.1298
YMgNi ₄ H ₄ ortho	2.3570	1.6468	2.1831	2.4631

Table 4Cohesive energy E_{coh} , hydriding enthalpy and formation enthalpy ΔH of YMgNi₄H₄.

	E_{coh} (ev/Atom)	ΔH_{hydr} (kJ/mol)	ΔH (ev/Atom)
YMgNi ₄ H ₄ cubic	4.08	−28.05	−3.01
YMgNi ₄ H ₄ orthorhombic	−4.02	−26.59	−3.44

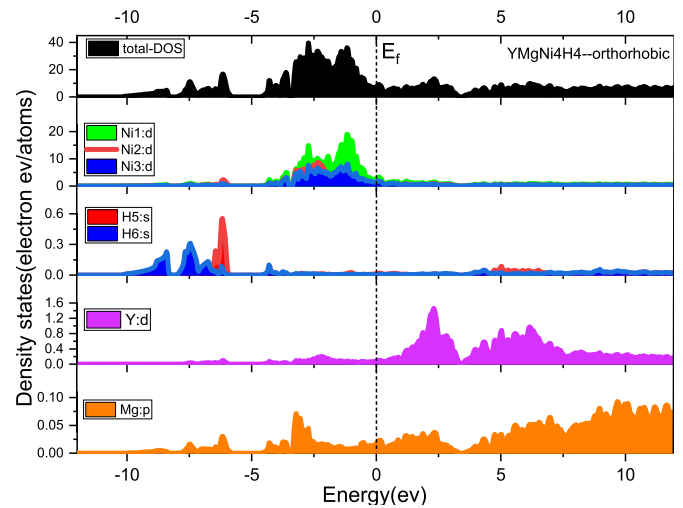
**Fig. 3.** Density states for YMgNi₄H₄ cubic.

orthorhombic which is in good accord with the experimental data, (−30 to −40 kJ/mol H₂) [29].

$$E_{\text{coh}}^{\text{YMgNi}_4\text{H}_4} = \frac{(E_{\text{YMgNi}_4\text{H}_4} - E_{\text{atom}}^{\text{Y}} - E_{\text{atom}}^{\text{Mg}} - E_{\text{atom}}^{\text{Ni}} - E_{\text{atom}}^{\text{H}})}{10} \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{hydr}} = \frac{1}{n} \left(E(\text{AB}_2\text{H}_n) - E(\text{AB}_2) - \frac{n}{2} E(\text{H}_2) \right) \quad (3)$$

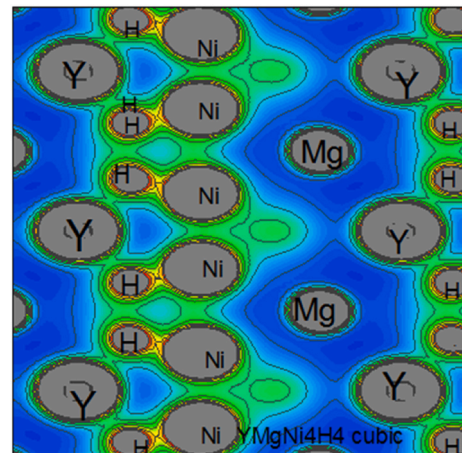
$$\Delta H_{\text{YMgNi}_4\text{H}_4} = \frac{(E_{\text{YMgNi}_4\text{H}_4} - E_{\text{solid}}^{\text{Y}} - E_{\text{solid}}^{\text{Mg}} - E_{\text{solid}}^{\text{Ni}} - E_{\text{gas}}^{\text{H}})}{10} \quad (4)$$

**Fig. 4.** Density states for YMgNi₄H₄ orthorhombic.

Equation (5) can be used to measure the gravimetric hydrogen storage potential [30] which is 1.12% for YMgNi₄H₄.

$$C_{\text{wt}}\% = \left(\frac{\left(\frac{H}{M} \right) M_H}{M_{\text{Host}} + \left(\frac{H}{M} \right) M_H} \times 100 \right) \% \quad (5)$$

The hydrogen-to-material-atom ratio is $\left(\frac{H}{M} \right)$. The host material's

**Fig. 5.** Electron charge density in 2-D for YMgNi₄H₄ cubic.

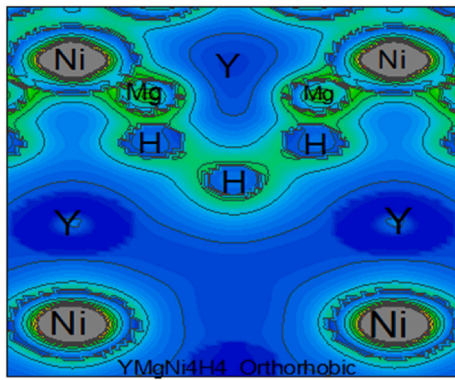


Fig. 6. Electron charge density in 2-D for YMGi4H4 orthorhombic.

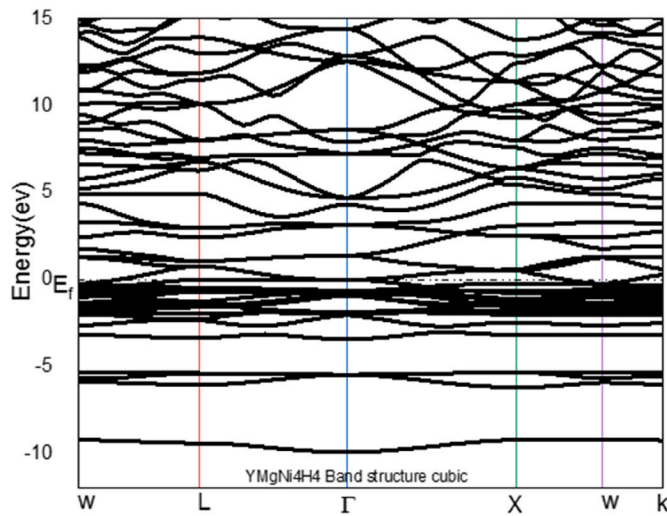


Fig. 7. Band structure for YMGi4H4 cubic.

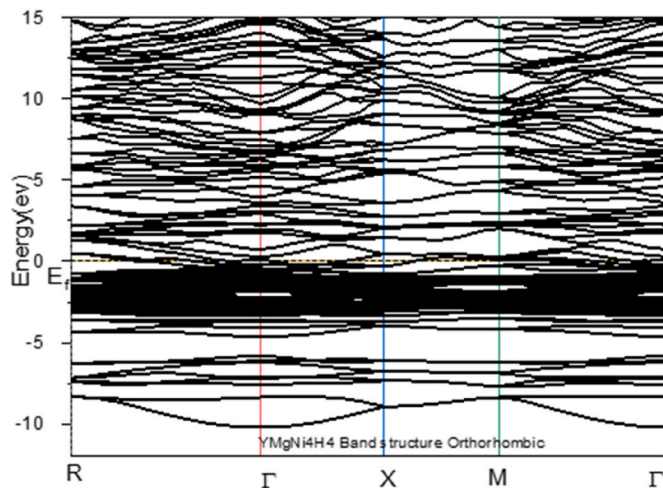


Fig. 8. Band structure for YMGi4H4 orthorhombic.

molar mass is M_{Host} , and hydrogen's molar mass is M_H .

3.2. Electronic properties

The FP-LAPW method was used to determine the electronic structure of both structures. Figs. 3 and 4 for the two phases present the density of the state DOS and partial states Density PDOS. From these two graphs, we can see two kinds of interatomic interaction, the first one in the energetic interval of $[-7, -6]$ eV for cubic phase $[-9, -6]$ eV for orthorhombic one, where the DOS is dominated by 1s H states with a small contribution of 3s Mg, 4d Y and 3d Ni, thus indicating the existence of covalent bonds between H atoms and the other atoms, contrarily, the valence region which spreading out the interval $[-4, 0]$ eV for the cubic structure $[-4.5, 0]$ eV for the orthorhombic phase) with the conduction bands were dominated by 3s Mg, 4d Y and 3d Ni states, which indicate the metallic bond in this material, which provide, this compound the intermetallic nature. These conclusions are supported by the electronic density presented in Figs. 5 and 6 for the two structures, where we can see clearly the slight deformation from the circular shape around the H atoms essentially and the other atoms partially. The band structures for both phases calculated along the high symmetry k-point in the Brillouin region are seen in Figs. 7 and 8, showing that this material is a conductor.

3.3. Elastic properties

Elastic properties determine the crystal's reaction to applied stress and its ability to recover its shape after the deforming force is removed. Elastic properties can also be used to determine a material's mechanical stability. Which is an important consideration for technological applications. The elastic constants C_{ij} were calculated using DFPT method, in this method, the elastic constants are the second derivatives of energy with respect to strain perturbation that are explicitly derived from the Hamiltonian. There are three independent elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} , for the cubic system, while there are nine independent elastic constants in the orthorhombic system: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , and C_{66} . The elastic constants must meet the well-known Born [31] mechanical stability requirements. For the two systems, these criterions are given by the following relations:

$$C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{11} > C_{12} \quad (6a)$$

And

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (6b)$$

For the Cubic system and for Orthorhombic one is as follow:

$$C_{11} > 0; C_{22} > 0; C_{33} > 0; C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0 \quad (7a)$$

$$[(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}))] > 0 \quad (7b)$$

$$\begin{cases} (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \end{cases} \quad (7c)$$

The obtained elastic constants are showed in Table 5. All restrictions mentioned above are satisfied, indicating that both structures are mechanically stables. From the obtained values, we can notice clearly the compression constants C_{11} , C_{22} , and C_{33} are 2 and 3 twice the shear or torsion constants: C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} , and C_{66} except for the C_{12} of the

Table 5

Elastic constants C_{ij} (GPa) for YMGi4H4 cubic and orthorhombic.

Compounds	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
YMGi4H4 cubic	152.37	113.18					53.64		
YMGi4H4 orthorhombic	166.92	60.17	73.88	157.12	80.64	139.97	48.50	48.57	32.49

Table 6

Bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), B/G ratio, Young's modulus E (GPa), universal anisotropic index A^U and Poisson's ratio ν .

	B	G	B/G	E	A^U	ν
YMgNi ₄ H ₄ cubic	126.24	35.83	3.52	98.21	1.32	0.37
YMgNi ₄ H ₄ ortho	99.26	41.60	2.38	109.50	0.22	0.31

cubic structure, another remark can be stated: the compression constants for the orthorhombic structure are of the same order and $C_{11} > C_{22} > C_{33}$ which indicating that the compression along the direction is hard than the compression along b and c direction. The C_{12} of the cubic phase is larger than the C_{44} and the shear (torsion) constants of orthorhombic structure. These latter are generally in the same order. If we compare the values of the elastic constants calculated for this material for its two hypothetical phases with those calculated recently for a material of the same family LaMgNi₄H₄, we note that those of YMgNi₄H₄ are slightly lower [32]. The Voigt-Reuss-Hill method is used to calculate other mechanical properties including bulk modulus B and shear modulus G [33]. Defined for cubic and the orthorhombic system as follow:

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2.C_{12}) \quad (8)$$

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

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (10)$$

For the orthorhombic structure:

$$B_R = \frac{1}{(s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23})} \quad (11)$$

$$B_V = \frac{1}{9}[(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (12)$$

$$G_V = \frac{1}{5}[(C_{44} + C_{55} + C_{66}) + \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23})] \quad (13)$$

$$G_R = \frac{15}{4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{13} + s_{23}) - 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})} \quad (14)$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (15)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (16)$$

The calculated values of bulk modulus B and shear modulus G are tabulated in Table 6. The obtained values of bulk modulus B from elastic constants are in the same order as that gotten from the EOS reported in Table 1. The bulk modulus B is 2–3 times greater than the shear modulus G for both phases, indicating that this material is more prone to volume change than shear stress. The Young's modulus and Poisson's ratio are obtained from the bulk modulus B and shear modulus G in the Hill scheme using the following formulas.

$$E = \frac{9BG}{G + 3B} \quad (17)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left(\frac{3B - 2G}{(3B + G)} \right) \quad (18)$$

The relationship between stress and strain in the elastic limit is determined by Young's modulus, the two young's modulus for the two systems are too close to each other. Poisson's ratio represents the volume differential during uniaxial deformation. The Poisson's ratio is used to evaluate the structure of the bonds in products, and the obtained

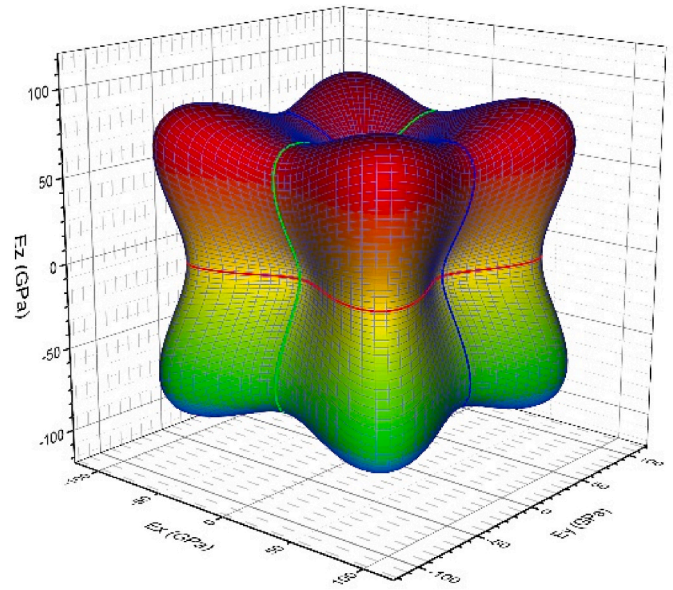


Fig. 9. The 3D directional dependence of Young's modulus Cubic.

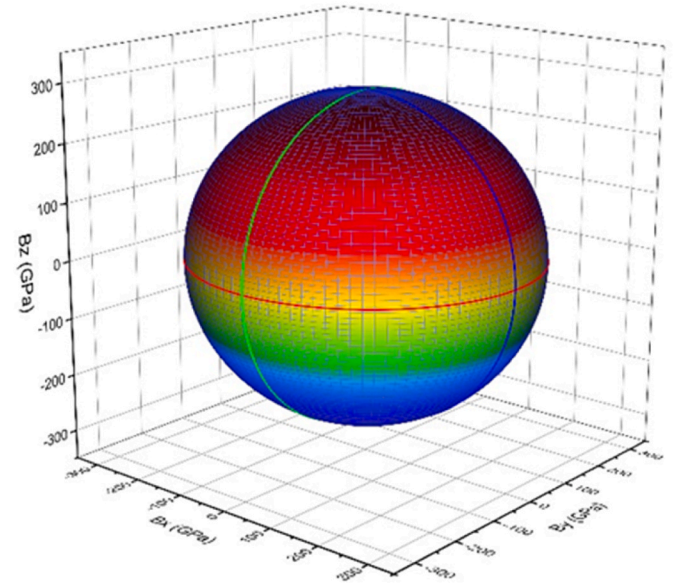


Fig. 10. The 3D directional dependence of Bulk modulus orthorhombic structure.

values for both phases are about 0.37 and 0.31 for cubic and orthorhombic structures, respectively. These values indicate the dominant forces in these materials are central. The B/G ratio introduced by Pugh [34] to determine the nature regarding ductility and brittleness of a material with a critical value of 1.75. In our case, this material is ductile in his two phases. The elastic anisotropy is a significant factor responsible for micro crack [35], two approaches were used to study the elastic anisotropy of this material. First, we calculate the universal index of anisotropy A^U [36] through the following relation:

$$A^U = \frac{B_V}{B_R} + \frac{5G_V}{G_R} - 6 \quad (19)$$

It is known that if the index A^U is null, the material is isotropic, otherwise, the compound is anisotropic. In our case, we can confirm this material is anisotropic. The second way is to plot in 3D Young's modulus and bulk modulus, which are given for the cubic and orthorhombic

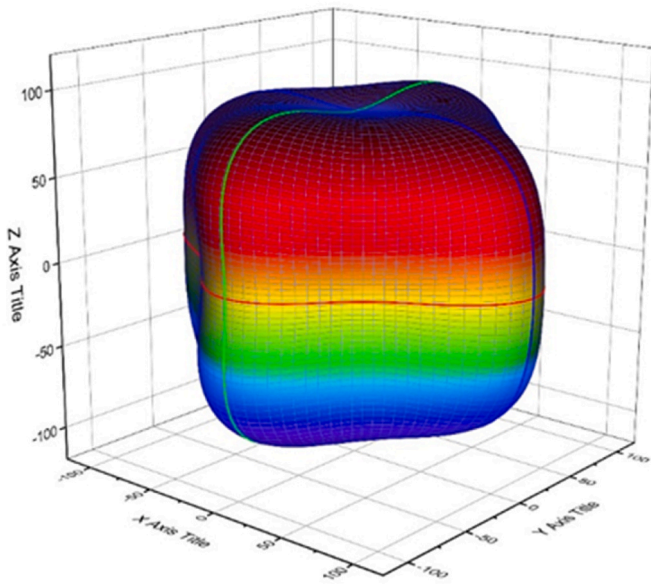


Fig. 11. The 3D directional dependence of Young's modulus orthorhombic structure.

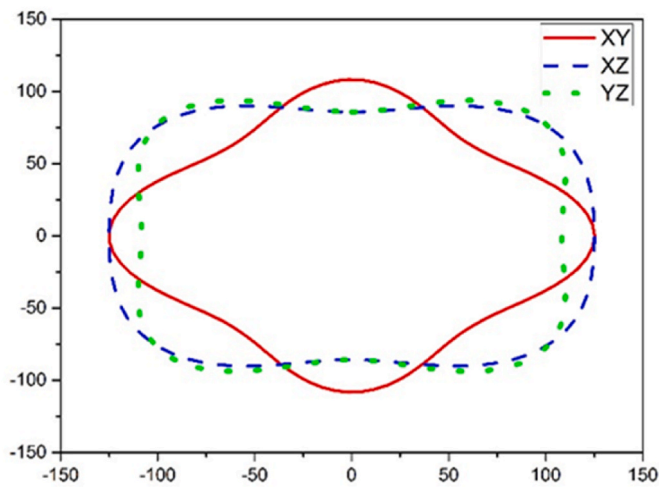


Fig. 12. The 2D Projections of the directional dependent Young's modulus orthorhombic structure.

system by the following relations [37]:

For the orthorhombic system:

$$1/E = l_1^4 \cdot s_{11} + 2 \cdot l_1^2 \cdot l_2^2 \cdot s_{12} + 2 \cdot l_1^2 \cdot l_3^2 \cdot s_{13} + l_2^4 \cdot s_{22} + 2 \cdot l_2^2 \cdot l_3^2 \cdot s_{23} + l_3^4 \cdot s_{33} + l_2^2 \cdot l_3^2 \cdot s_{44} + l_1^2 \cdot l_3^2 \cdot s_{55} + l_1^2 \cdot l_2^2 \cdot s_{66}. \quad (20)$$

$$1/B = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) \cdot l_1^2 + (s_{12} + s_{22} + s_{23}) \cdot l_2^2 + (s_{13} + s_{23} + s_{33}) \cdot l_3^2 \quad (21)$$

And for the cubic system:

$$1/E = s_{11} - 2 \cdot \left(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44} \right) \cdot (l_1^2 \cdot l_2^2 + l_1^2 \cdot l_3^2 + l_2^2 \cdot l_3^2). \quad (22)$$

Where s_{ij} are the elastic compliance constants that can be obtained by

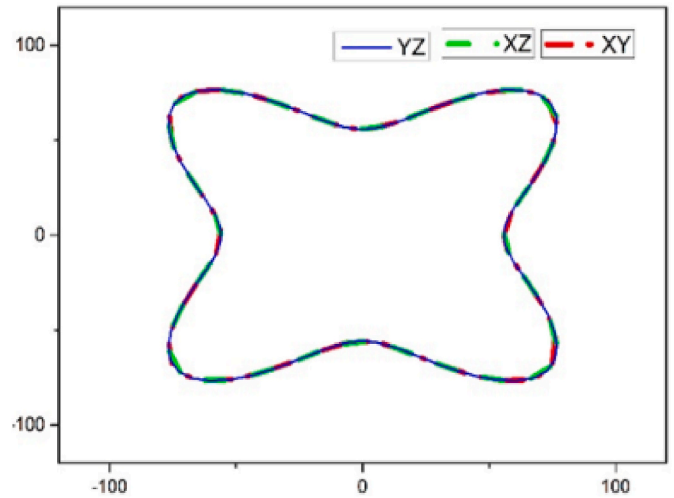


Fig. 13. The 2D Projections of the directional dependent Young's modulus cubic.

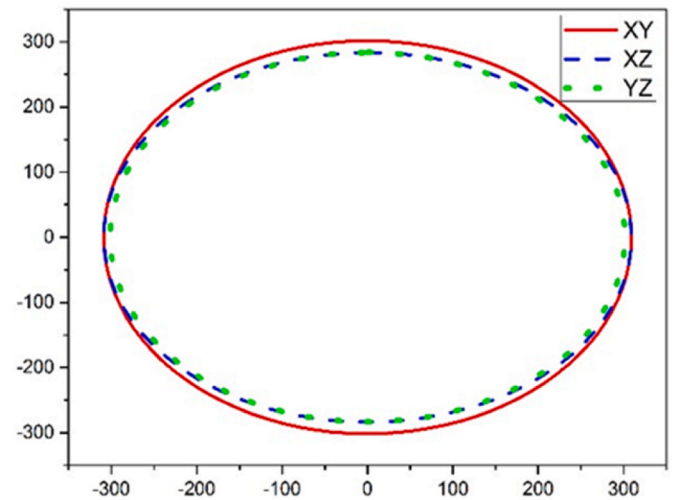
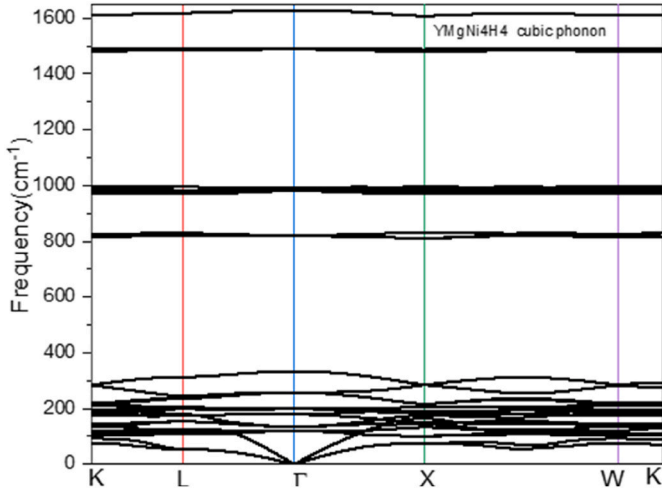
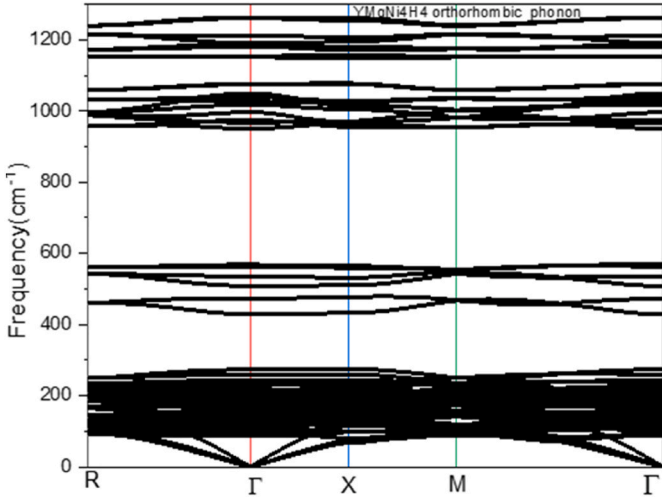


Fig. 14. The 2D Projections of the directional dependent Bulk modulus orthorhombic structure.

the inversion of the elastic constants tensor and l_i represent the direction cosines in both x, y and z directions. Figs. 9–11 display the graphs for Young's modulus and bulk modulus. Note that isotropic materials generally adopt spherical shape, in our case; we can easily see the deviation of these graphs from spherical forms. The bulk modulus for the

orthorhombic system is nearly spherical, which is due to the likeness between cubic and orthorhombic systems. Also, we can notice a pronounced anisotropy in young's modulus.

In Figs. 12–14 and for a more accurate representation of the variation of these two moduli in the different directions of space, were plotted the projections on different planes, YX, ZX, and ZY of these two moduli. In the XZ and YZ schemes, the divergence of the graphs from the spherical structure is more pronounced, which mean and suggests that anisotropy is more significant in these two plans.

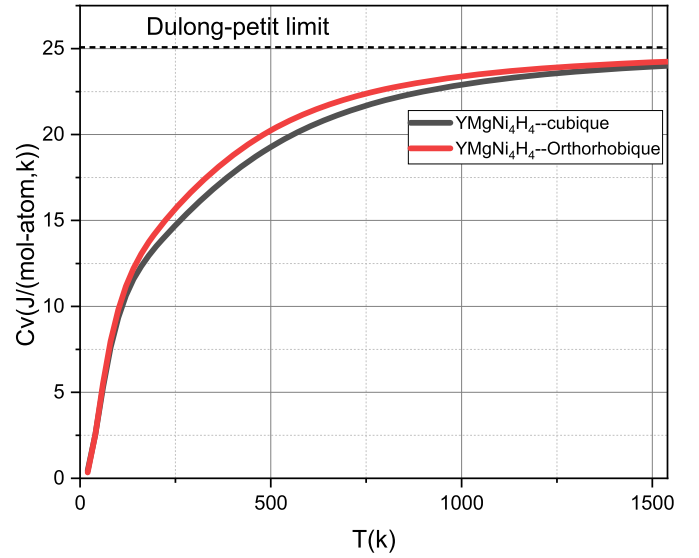
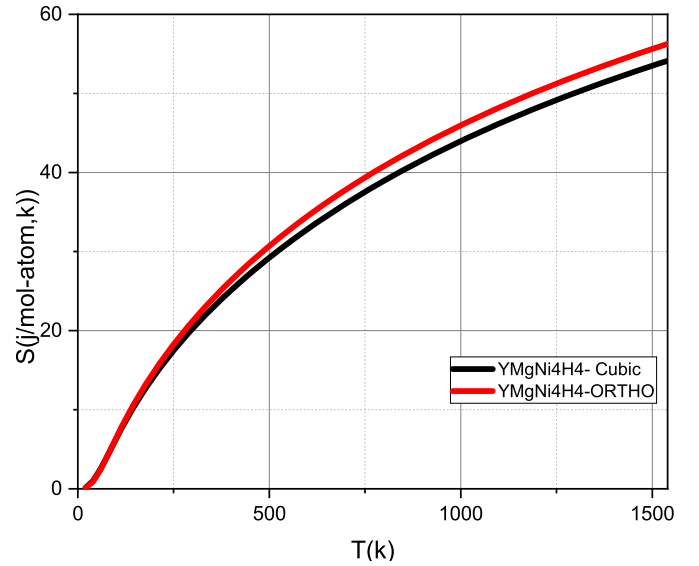
Fig. 15. The phonon dispersions for YMgNi₄H₄ cubic.Fig. 16. The phonon dispersions for YMgNi₄H₄ orthorhombic.

3.4. Dynamical properties

Phase stability, phase transformations, and thermodynamic properties are all related to phonon frequencies, these frequencies were calculated using the DFPT scheme, for this we did not need to use the supercell technique. Figs. 15 and 16 represent the phonon energies dispersion calculated along high symmetry k-points for both structures. From these two graphs, all frequencies are positive indicating that these two phases are thermodynamically stable. We can point out another remark: the three acoustic modes are null at the G point for both phases. Finally, on can see that these two graphs contain three gaps which leads us to think that is the result to the big difference between the weights of the atoms constituting this material.

The following formulas are used to quantify the Helmholtz free energy F , the constant-volume specific heat C_V , and the entropy S using the harmonic approximation from phonon contribution [38]:

$$F(T) = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{\max}} \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (23)$$

Fig. 17. The temperature dependence of heat capacity for YMgNi₄H₄.Fig. 18. The temperature dependence of Entropy for YMgNi₄H₄.

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (24)$$

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (25)$$

Where n signifies the number of atoms per unit cell and N represents the number of unit cells, ω is the phonon frequencies, T is temperature, k_B is Boltzmann constant, $\hbar$ is reduced Planck constant, $\omega_{\max}$ is the largest phonon frequency, and $g(\omega)$ is the normalized phonon density of states with:

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (26)$$

The results of these properties are seen in the 0–1540 K temperature range and presented in Figs. 17–19. We can see that the free energy

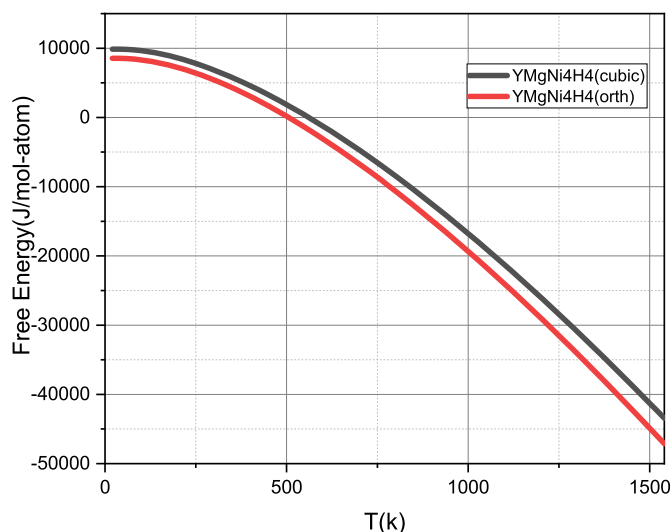


Fig. 19. The temperature dependence of free energy for YMgNi_4H_4 .

decrease with increasing temperature, inversely entropy and heat capacity increase with increasing temperature which represents the general trend of stable material. As one can notice, free energy for orthorhombic structure is less than that of the cubic one in the temperature interval of 0–1540 K which means that orthorhombic phase is most stable.

4. Conclusions

In summary, a theoretical study was carried in the context of DFT to determine the structural, electronic, elastic, and vibrational properties of the compound YMgNi_4H_4 in the two hypothetical structures cubic and orthorhombic. According to the negative values of the cohesion energies, hydriding enthalpy, and formation enthalpies, both two structures are stable. In these two methods, the electronic band structure clearly demonstrates the existence of metallic behavior. We may confirm the mechanical stability of this material based on the measured elastic constants. The absence of negative phonon modes confirms the thermodynamic stability.

CRediT authorship contribution statement

T. Smain: Conceptualization, design of study, Data curation, Formal analysis, interpretation of data, Writing – original draft. **B. Lagoun:** Conceptualization, design of study, Data curation, Formal analysis, interpretation of data, Writing – original draft. **B. Beladel:** Critical revision. **A. Guibadj:** Conceptualization, design of study. **S. Djaili:** Writing – original draft. **F. Hicham:** Critical revision. **A. Benyoussef:** Critical revision.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: This research work has been carried out utilizing the computational laboratory.

References

- [1] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
- [2] S. Dutta, A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1148–1156, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.037>.
- [3] L. Wang, J. Jiang, A. Ma, Y. Li, D. Song, A critical review of mg-based hydrogen storage materials processed by equal channel angular pressing, *Metals (Basel)* 7 (2017) 1–12, <https://doi.org/10.3390/met7090324>.
- [4] H. Shao, L. He, H. Lin, H.W. Li, Progress and trends in magnesium-based materials for energy-storage research: a review, *Energy Technol.* 6 (2018) 445–458, <https://doi.org/10.1002/ente.201700401>.
- [5] E. David, An overview of advanced materials for hydrogen storage, *J. Mater. Process. Technol.* (2005) 162–163, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.027>, 169–177.
- [6] J.C. Crivello, R.V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D.M. Grant, J. Huot, T. R. Jensen, P. de Jongh, M. Latroche, G.S. Walker, C.J. Webb, V.A. Yartys, Mg-based compounds for hydrogen and energy storage, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process* 122 (2016) 1–17, <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9601-1>.
- [7] X.S. Liu, H.Z. Liu, N. Qiu, Y.B. Zhang, G.Y. Zhao, L. Xu, Z.Q. Lan, J. Guo, Cycling hydrogen desorption properties and microstructures of $\text{MgH}_2\text{--AlH}_3\text{--NbF}_5$ hydrogen storage materials, *Rare Met.* 40 (2021) 1003–1007, <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01425-1>.
- [8] T.Z. Si, X.Y. Zhang, J.J. Feng, X.L. Ding, Y.T. Li, Enhancing hydrogen sorption in MgH_2 by controlling particle size and contact of Ni catalysts, *Rare Met.* 40 (2021) 995–1002, <https://doi.org/10.1007/s12598-018-1087-x>.
- [9] X. Zhang, Y. Liu, Z. Ren, X. Zhang, J. Hu, Z. Huang, Y. Lu, M. Gao, H. Pan, Realizing 6.7 wt% reversible storage of hydrogen at ambient temperature with non-confined ultrafine magnesium hydrides, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 2302–2313, <https://doi.org/10.1039/d0ee03160g>.
- [10] J.H. Ye, Y.J. Zhao, Y.X. Fang, H.J. Lin, L. Bai, J.J. Tang, Hydrogen adsorption, dissociation, and diffusion on high-index $\text{Mg}(101\bar{3})$ and their comparisons with $\text{Mg}(0001)$: a systematic first-principles study, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 4897–4906, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.012>.
- [11] H.J. Lin, H.W. Li, H. Shao, Y. Lu, K. Asano, In situ measurement technologies on solid-state hydrogen storage materials: a review, *Mater. Today Energy* 17 (2020) 100463, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100463>.
- [12] J. Prigent, M. Gupta, Ab initio study of the hydrogenation properties of Mg-based binary and ternary compounds Mg_2X (X = Ni, Si) and YMgNi_4 , *J. Alloys Compd.* (2007) 446–447, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.104>, 90–95.
- [13] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 , *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2254–2256, <https://doi.org/10.1021/ic50069a016>.
- [14] Q. Li, Q. Luo, Q.-F.F. Gu, Insights into the composition exploration of novel hydrogen storage alloys: evaluation of the Mg–Ni–Nd–H phase diagram, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 3848–3864, <https://doi.org/10.1039/c6ta10090b>.
- [15] S. Couillard, E. Gaudin, J.L. Bobet, Rich magnesium ternary compound so-called LaCuMg_8 derived from $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$. Structure and hydrogenation behavior, *Intermetallics* 19 (2011) 336–341, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.10.011>.
- [16] K. Aono, S. Orimo, H. Fujii, Structural and hydriding properties of MgYNi_4 : a new intermetallic compound with C15b-type Laves phase structure, *J. Alloys Compd.* 309 (2000) 4–7, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01065-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01065-3).
- [17] Z.M. Wang, H.Y. Zhou, G. Cheng, Z.F. Gu, A.B. Yu, Preparation and electrode properties of new ternary alloys: REMgNi_4 (RE = La, Ce, Pr, Nd), *J. Alloys Compd.* 384 (2004) 279–282, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.087>.
- [18] R. Li, J. Shen, F. Tian, A theoretical study of the thermodynamic properties of YMgX_4 (X = Co, Ni, Cu) compounds, *AIP Adv.* 4 (2014), <https://doi.org/10.1063/1.4896139>, 0–11.
- [19] WIEN 2k, (n.d.), [http://susi.theochem.tuwien.ac.at/\(accessed June 18, 2021\)](http://susi.theochem.tuwien.ac.at/(accessed June 18, 2021)).
- [20] Home | ABINIT, (n.d.), [https://www.abinit.org/\(accessed June 18, 2021\)](https://www.abinit.org/(accessed June 18, 2021)).
- [21] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006) 2–7, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [22] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 1–14, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.115131>.
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [24] C. Stan, E. Andronescu, K. Asano, K. Sakaki, J.L. Bobet, In situ X-ray diffraction under H_2 of the pseudo-AB2 compounds: $\text{YNi}_3.5\text{Al}_{0.5}\text{Mg}$, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 2053–2058, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.009>.
- [25] L. Guéneau, V. Favre-Nicolin, K. Yvon, Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds LaNi_4Mg and NdNi_4Mg , *J. Alloys Compd.* 348 (2003) 129–137.
- [26] B.M.C. Brennan, The Birch – Murnaghan Isothermal Equation of State, (n.d.).
- [27] Z.W. Huang, Y.H. Zhao, H. Hou, P.D. Han, Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of Mg 17Al 12, Mg 2Si and Al 2Y phases from first-principles calculations, *Phys. B Condens. Matter* 407 (2012) 1075–1081, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.132>.
- [28] C.D. Gelatt Jr., H. Ehrenreich, J.A. Weiss, Transition-metal hydrides: electronic structure and the heats of formation, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 1940.
- [29] J.G. Roquefere, S.F. Matar, J.L. Bobet, Stability of the hydrides $\text{REMgNi}_4\text{H}_4$ (RE = Y, Gd) from first principles, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7858–7865, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.091>.
- [30] G. Sandrock, Panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *J. Alloys Compd.* 293 (1999) 877–888, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9).

- [31] S.K.R. Patil, S.V. Khare, B.R. Tuttle, J.K. Bording, S. Kodambaka, Mechanical stability of possible structures of PtN investigated using first-principles calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006) 1–8, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.104118>.
- [32] M.B. Baysal, G. Surucu, E. Deligoz, H. Ozisik, The effect of hydrogen on the electronic, mechanical and phonon properties of LaMgNi₄ and its hydrides for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 23397–23408, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.183>.
- [33] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65 (1952) 349–354, 138,330 ; 1932 B.
- [34] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 45 (1954) 823–843, <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.
- [35] A. Marmier, Z.A.D. Lethbridge, R.I. Walton, C.W. Smith, S.C. Parker, K.E. Evans, ElAM: a computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties, *Comput. Phys. Commun.* 181 (2010) 2102–2115, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.08.033>.
- [36] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 3–6, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.055504>.
- [37] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford university press, 1985.
- [38] C. Lee, X. Gonze, Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO₂ α -quartz and stishovite, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 8610.