

# ETUDE *AB INITIO* DE L'EFFET D'INSERTION DE L'HYDROGÈNE SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES ET CHIMIQUES DANS LES PHASES DE LAVES : CAS DE $ZrFe_2$

S. Matar, M. Nakhl<sup>1,2</sup>, M. Zakhour<sup>2</sup> et N. Ouaini<sup>1</sup>

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux I, 87 avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France

<sup>1</sup> Université Saint-Esprit de Kaslik, Faculté des Sciences et de Génie Informatique, Kaslik, Liban

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux (LCPM), Université Libanaise, Faculté des Sciences II, Fanar, Liban

matar@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

(Received 14 March 2005 - Accepted 13 October 2005)

## RESUME

*Les propriétés électroniques et magnétiques de la phase cubique de Laves  $ZrFe_2$  et de son hydrure  $ZrFe_2H_{3,5}$  sont étudiées à l'aide d'un outil de modélisation théorique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT dans une implémentation locale de la densité de spin (LSDA). L'objectif principal est d'évaluer l'importance de l'effet de la pression chimique provoquée par l'insertion de l'hydrogène au sein de la maille de l'alliage métallique. Les changements observés suite à l'insertion de l'hydrogène pour les moments magnétiques et les propriétés de liaison chimique résolue en spin sont discutés et une confrontation avec l'expérience a été effectuée. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux qui ont été obtenus dans le cas de  $YFe_2$  et de son hydrure.*

**Mots clés:** hydrures, liaison chimique, théorie de la fonctionnelle densité (DFT), approximation locale de spin (LSDA), propriétés électroniques, phases de Laves

## ABSTRACT

*The electronic and magnetic properties of the cubic Laves phase  $ZrFe_2$  and of its hydride  $ZrFe_2H_{3,5}$  are studied within the density functional theory (DFT) in its local spin density approximation (LSDA) for the purpose of assessing the interplay between chemical pressures versus chemical bonding effects due to the insertion of hydrogen. The observed changes of the magnetic moments and of the spin resolved chemical bonding properties upon the insertion of hydrogen are discussed. A comparison with experiment and with data for formerly studied  $YFe_2$  and its hydride is carried out.*

**Keywords:** hydrides, chemical bonding, density functional theory (DFT), local spin density approximation (LSDA), electronic and magnetic properties, Laves phases

## INTRODUCTION

L'étude de l'absorption de l'hydrogène par les systèmes intermétalliques et les alliages est une thématique de recherche largement développée dans plusieurs instituts de recherche. En effet la propriété de ces matériaux de réagir avec l'hydrogène conduit à la formation d'hydrures métalliques ayant une capacité stockée souvent supérieure à un atome d'hydrogène par atome métallique. Ceci correspond à une capacité massique de plus de 2% et une capacité volumique deux fois supérieure à celle de l'hydrogène liquide. Notons que  $MgH_2$ , archétype des hydrures métalliques, quoique ayant une plus grande capacité stockée ne se décompose qu'à 573 K environ (Vegge *et al.*, 2005), ce qui pose des problèmes d'utilisation et d'empoisonnement en surface.

Les intermétalliques ayant cette propriété se retrouvent dans la grande famille des phases de Laves  $AB_2$  ou encore dans les composés dérivés de  $LaNi_5$  ( $AB_5$ ). Dans ces formulations A est une terre rare ou un métal de transition appartenant au début de la période ex. Sc, Ti, Y, Zr ... et B, un élément de transition, par exemple appartenant à la période 3d tel que Mn, Fe, Co et Ni. Les hydrures pouvant être formés dans ces deux familles atteignent des compositions riches en hydrogène comme  $YFe_2H_5$  (Paul-Boncour *et al.*, 1997) et  $LaNi_5H_6$  (Noreus *et al.*, 1983).

On note enfin que des hydrures riches en hydrogène peuvent également être obtenus après hydruration des alliages ou des mélanges qui ont subi un broyage mécanique énergétique (mécano synthèse) (Nakhl, 2000; Nakhl *et al.*, 2001). Il en résulte l'utilisation potentielle future de ces matériaux pour le stockage de l'énergie (batteries, véhicules électriques, réservoir de dihydrogène pour les piles à combustibles...). Il faut cependant souligner qu'une telle application est sujette à l'augmentation de la capacité massique à plus de 2% d'où l'intérêt de rechercher de nouveaux systèmes.

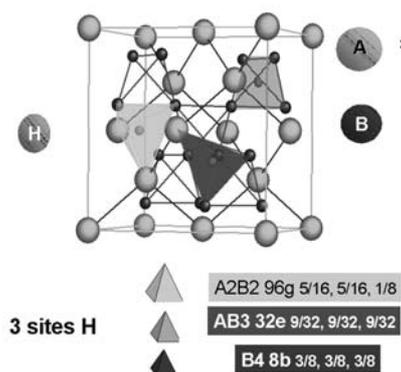
Cette recherche passe forcément par l'étude fondamentale du rôle de l'hydrogène dans les structures hôtes. En effet, les résultats expérimentaux d'alliages magnétiques d'insertion ont montré que l'absorption d'hydrogène entraîne un accroissement du volume de la maille, ce qui modifie les distances inter atomiques. Cette absorption provoque aussi des modifications structurales liées à une mise en ordre de l'hydrogène : cette distorsion abaisse la symétrie et modifie l'environnement local des atomes.

Ainsi, une recherche systématique peut être faite sur les effets chimiques et magnéto volumiques en corrélant les résultats expérimentaux de la littérature avec ceux obtenus par une approche de modélisation. Cette approche se doit être *ab initio* et auto cohérente ; elle est effectuée au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Hohenberg & Kohn, 1964 ; Kohn & Sham, 1965). Cette théorie, de par son succès depuis sa formulation il y a quarante ans a permis d'interpréter et de prédire les propriétés physico-chimiques d'un grand nombre de systèmes appartenant à différentes classes (Matar, 2000 ; 2002 ; 2004). L'objectif de cette note est d'illustrer ces aspects par l'étude originale de la phase de Laves  $ZrFe_2$  et de son hydrure  $ZrFe_2H_{3,5}$  en s'attachant à établir une comparaison avec des résultats obtenus par ailleurs sur  $YFe_2$  et ses hydrures.

Les alliages binaires appartenant à la famille des phases de Laves  $AB_2$  cristallisent dans une structure, soit cubique à faces centrées (C15), soit hexagonale (C14) (Laves, 1965). Il existe également une structure dihexagonale (C36) moins fréquente pour ces phases. La

transformation d'une structure en une autre peut se faire par voie thermique, ainsi on observe généralement la structure C14 à haute température alors que la structure C15 apparaît à basse température. Dans cette note l'intérêt se portera particulièrement à la structure C15 dans laquelle cristallisent  $ZrFe_2$  et son hydrure  $ZrFe_2H_{3,5}$ . On note ici que contrairement à  $YFe_2$  qui absorbe jusqu'à 5 H par unité formulaire, la quantité d'hydrogène dans  $ZrFe_2$  est limitée à 3,5 H (Wiesinger *et al.*, 2005). L'effet observé de l'hydrogène est d'une part d'augmenter le volume de maille de  $7,070 \text{ \AA}^3$  à  $7,567 \text{ \AA}^3$  et d'autre part d'augmenter le moment magnétique du fer de  $1,82 \mu_B$  jusqu'à  $2,2 \mu_B$  (Wiesinger *et al.*, 2005).

La structure C15 est décrite dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (N°227, Origine 2 *cf.* Annexe). Le mode F, à faces centrées, résulte en une maille avec quatre unités formulaires (par opposition aux modes P avec  $Z=1$  et I avec  $Z=2$ ). Ainsi il y a 4 motifs  $A_2B_4$  ou 8 motifs  $AB_2$ . Les atomes A et B occupent respectivement les sites (8a) ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) et (16d) ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). La Figure 1 représente une maille élémentaire  $AB_2$  dans la structure C15. Les atomes A sont ordonnés de la même manière que les atomes de carbone dans la structure du diamant alors que les atomes B forment des tétraèdres autour des atomes A.



**Figure 1. Maille élémentaire  $AB_2$  avec la structure C15. Les grandes sphères représentent les atomes A (ici Zr) et les petites représentent les atomes B (ici Fe). Les sites d'insertion de l'hydrogène sont également montrés avec des tétraèdres proportionnels aux tailles des sites.**

Si l'on s'intéresse à l'insertion d'hydrogène dans les phases de Laves de type C15, on remarque la présence de trois sites interstitiels différents pouvant accueillir des atomes d'hydrogène. Ce sont des sites tétraédriques formés par deux atomes A et deux atomes B (sites  $A_2B_2$ ), ou par 1 atome A et trois atomes B (sites  $AB_3$ ) ou alors par 4 atomes B (sites  $B_4$ ). On dénombre 17 sites interstitiels tétraédriques par maille : 12 sites  $A_2B_2$ , 4 sites  $AB_3$  et 1 site  $B_4$ . De plus, cette insertion d'hydrogène est limitée par les forces électrostatiques entre H voisins ainsi que par l'expansion importante des sites tétraédriques. En effet, ces contraintes induisent une absorption maximum de 5 atomes d'hydrogène par motif. Dans  $YFe_2$  par exemple la structure cubique C15 subit une distorsion monoclinique pour  $x \geq 4$ . En revanche la structure C15 cubique est préservée pour  $ZrFeH_{3,5}$ , les atomes d'hydrogène se plaçant préférentiellement aux sites  $A_2B_2$  (Wiesinger *et al.*, 2005).

## METHODES

Cette investigation est une approche modélisatrice quantitative des structures électronique et magnétique ainsi que des propriétés de liaison chimique des composés cristallins. Le cadre théorique de choix est celui de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dont la formulation et la mise en application sont dues à des travaux datant de quarante ans (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965). L'aspect essentiel en est qu'à l'état fondamental, l'énergie et les propriétés qui en dérivent pour un système fermé constitué de noyaux positionnés sur des sites fixes et de leurs cortèges d'électrons dans l'approximation de Born-Oppenheimer, sont des fonctions uniques de la densité électronique  $\rho$  qui dépend des trois variables spatiales ( $x,y,z$ ); dans ce qui suit l'écriture  $\rho$  sous-entend sa dépendance des coordonnées spatiales; *i.e.*  $\rho(\mathbf{r})$ . Comme les autres théories mono électroniques, la DFT réduit la solution intraitable du problème multi corps en celle d'un problème mono corps au travers de la prise en compte de l'électron comme une quasi-particule dans un champ effectif; la variable variationnelle est la densité électronique  $\rho$ .

Dans cette acception on entend par quasi-particule l'électron « habillé » de son trou d'échange-corrélation. L'échange consiste à obéir au principe d'exclusion de Pauli pour des électrons de même spin ( $\uparrow\uparrow$ ), on parle alors de trou de Fermi; la corrélation, entre électrons de spin opposés ( $\uparrow\downarrow$ ) quant à elle leur interdit de se retrouver au même point de l'espace, on parle alors de trou de Coulomb. On note que l'échange est bien pris en compte dans l'approche de Hartree-Fock, mais pas la corrélation. Ainsi peut-on formuler l'énergie totale du système électronique d'une manière exacte pour un système comme une fonctionnelle (fonction d'une fonction) de la densité électronique  $\rho$ :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

où  $T[\rho]$  est la fonctionnelle de l'énergie cinétique qui est définie dans sa formulation par des fonctions  $\phi_i$  appelées orbitales de Kohn-Sham,  $E_{ne}[\rho]$  représente l'énergie d'interaction noyau/électrons,  $E_{ee}[\rho]$  sous tend l'énergie de répulsion électrostatique entre les électrons, ce terme correspond donc à l'intégrale de Coulomb  $J$  et enfin  $E_{xc}[\rho]$  est l'énergie d'échange-corrélation inconnue et qui se calcule moyennant des approximations apportées au travers des différentes fonctionnelles de l'énergie d'échange corrélation  $E_{XC}[\rho]$ . La tâche des différentes approximations est par suite d'exprimer de la manière la plus fiable possible le terme  $E_{XC}$ . Dans ce travail les effets d'échange et corrélation sont pris en compte dans le cadre de l'approximation de la densité de spin locale (LSDA), approximation native de la DFT basée sur une distribution d'électrons homogène.

Du point de vue méthode de calcul, est utilisée ici la méthode de l'onde sphérique augmentée ASW qui outre la LSDA est basée sur l'approximation de la sphère atomique ASA (Williams *et al.*, 1979). Celle-ci stipule que le volume de la maille doit être égal au volume des sphères atomiques et que le potentiel ainsi que la densité électronique au sein de ces sphères sont sujets à une moyenne sphérique. Les calculs peuvent être menés soit dans une approche non relativiste soit en tenant compte des effets relativistes. Dans ce travail ces derniers effets ont été pris en compte. L'intérêt dans l'utilisation de cette méthode tient de son suivi depuis 1979 tant au niveau des améliorations apportées sur la précision des conditions de convergence des charges et de l'énergie (Eyert, 1997) que celui du magnétisme de spin et et du calcul du couplage spin-orbite (L-S) et de l'accès à la nature de la liaison chimique

(liante, antiliante ou non-liante) (Hoffmann, 1987; Dronskowski & Blöchl, 1993; Bester & Fähnle, 2001). En effet le chimiste a besoin d'un outil d'information sur la nature de l'interaction entre les espèces chimiques en présence. Ceci peut être obtenu en utilisant la population de recouvrement conduisant aux COOP (ang. crystal orbital overlap population) ou encore celles utilisant la population de l'Hamiltonien donnant les COHP (ang. crystal orbital Hamiltonian population). Les deux approches fournissent une description qualitative de la liaison chimique. Mais une amélioration a été récemment apportée par l'utilisation des deux approches avec les ECOV (ang. covalent bond energy) qui combine COHP et COOP.

Cette dernière approche ainsi que ECOV sont implantées dans la méthode ASW (Eyert & Matar, 2003). Ici nous utiliserons la description fournie par les ECOV pour la liaison chimique. Les amplitudes négatives, positives et nulles des ECOV correspondent respectivement à des liaisons chimiques liantes, antiliantes et non liantes. Lorsqu'une dépendance en spin est prise en compte, le calcul permet d'accéder aux moments magnétiques ainsi qu'au terme Fermi contact du champ hyperfin :  $H_{FC}$ .

Dans ce contexte de calculs magnétiques on montre d'une manière originale dans ce travail la liaison chimique résolue en spin pour l'intermétallique  $ZrFe_2$  et son hydrure  $ZrFe_2H_{3.5}$ . On note en fin de section théorique que la seule donnée devant être fournie au préalable du calcul est celle relative à la structure (édifice cristallin avec les paramètres de maille et les positions atomiques). Les configurations de valence sont prises pour chacun des atomes à l'état neutre : Zr : [Kr],  $5s^2 4d^2$  ; Fe : [Ar],  $4s^2 3d^6$ . Par suite ce sont les mélanges quantiques à la convergence en énergie (i.e. jusqu'à ce que  $\Delta E < 10^{-6}$  Ry. Entre deux cycles itératifs successifs) et en charge ( $\Delta Q < 10^{-8}$ ) entre les différents états de valence des espèces en présence qui fourniront les renseignements nécessaires pour extraire des résultats des calculs les renseignements nécessaires à la description du système en relation avec les observables expérimentales.

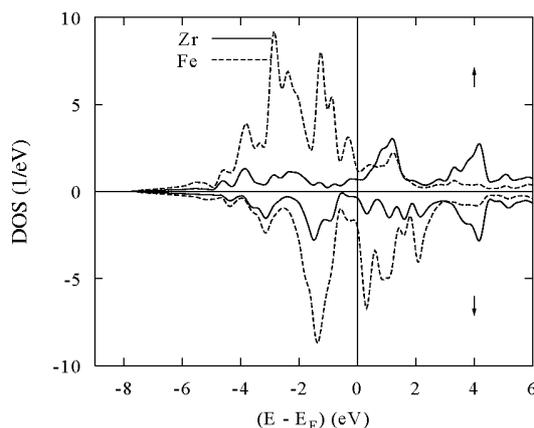
## RESULTATS

*Résultats numériques.* Dans la mesure où  $ZrFe_2$  et son hydrure s'ordonnent ferromagnétiquement à température ambiante ( $T_C \approx 631$  K) les calculs ont été entrepris en rendant compte initialement de deux populations de spins pour les états de valence de chaque espèce en présence et en convergeant les calculs moyennant les deux conditions suivantes :  $Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow)$  et  $m = n(\uparrow) - n(\downarrow)$  où  $Z_v$  est le nombre d'électrons de valence,  $n(\uparrow)$  et  $n(\downarrow)$  sont respectivement les populations de spins majoritaires et minoritaires et  $m$  le moment magnétique. Cette configuration est à opposer à celle 'non spin polarisée' (NSP) où une seule population de spins est prise en compte. La configuration NSP est non magnétique, à distinguer d'une configuration paramagnétique non considérée ici. En effet pour  $ZrFe_2$  calculé au paramètre de maille expérimental le calcul magnétique donne une stabilisation énergétique de 0.437 eV/maille. Les moments magnétiques portés sont : -0,5 et 1,8  $\mu_B$  pour Zr et Fe respectivement avec une aimantation  $M_{\text{maille}} = 6,2 \mu_B$ . La valeur du moment du fer est celle trouvée expérimentalement (Wiesinger *et al.*, 2005), mais le moment de signe opposé de Zr, induit par Fe, montre que le système est ferrimagnétique, contrairement aux résultats expérimentaux l'annonçant comme ferromagnétique.

Ces mêmes résultats de calcul magnétique se retrouvent dans notre étude antérieure de  $YFe_2$  (Matar & Paul-Boncour, 2000). La densité de spin au noyau pour les états ns provenant de la polarisation des électrons s par les moments d permet d'accéder au terme

"contact de Fermi"  $H_{FC}$  contribuant au champ hyperfin. On obtient ainsi  $H_{FC}(Fe) = -210$  kGauss, valeur pouvant être rapprochée de celle expérimentale de -220 kGauss (Wiesinger *et al.*, 2005) alors que des travaux antérieurs sous estiment cette valeur (Armitage *et al.*, 1986).

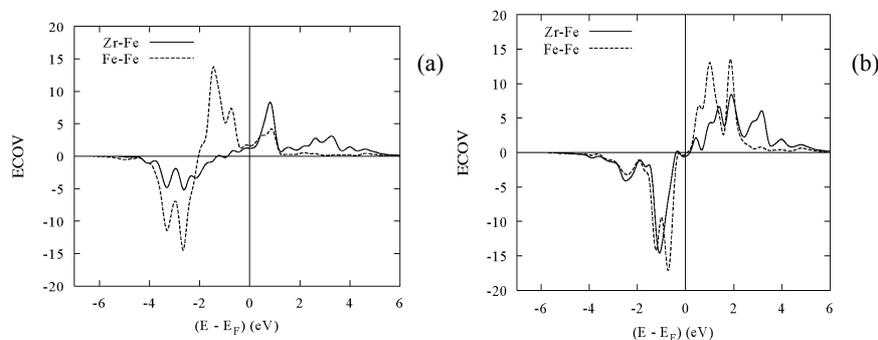
*Densités d'états (DOS).* La Figure 2 montre les densités d'états DOS projetées sur chaque site de la maille en tenant compte de sa multiplicité dans  $ZrFe_2$ . Suivant l'axe des abscisses le zéro d'énergie (comme dans toutes les figures de cette note) est pris au niveau de Fermi ( $E_F$ ). Les calculs ont été effectués au paramètre expérimental de  $ZrFe_2$ . Le résultat discuté plus haut sur les moments magnétiques montre que la polarisation affecte principalement les états du fer et beaucoup moins ceux du zirconium. Ceci est illustré par le déplacement des bandes ( $\uparrow$ ) vers les basses énergies et celles ( $\downarrow$ ) à plus haute énergie, plus important pour le fer que pour le zirconium. Cependant ce n'est pas un mécanisme de déplacement rigide des bandes qui régit le magnétisme dans ce système comme c'est le cas du Fe- $\alpha$ . C'est celui d'un comportement de magnétisme covalent démontré antérieurement (Armitage *et al.*, 1986). Cet effet se traduit par un moment de Zr provenant de la covalence de la liaison Zr-Fe plutôt que du déplacement rigide des bandes d'un état non magnétique. La conséquence est que les DOS n'ont pas la même allure suivant la direction des spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ .



**Figure 2. DOS spin polarisées de  $ZrFe_2$  projetées sur chaque site avec sa multiplicité.**

Un calcul supplémentaire a été effectué au volume de l'hydrure  $ZrFe_2H_{3,5}$  sans introduction d'hydrogène. Le résultat essentiel est celui d'une augmentation du moment porté par le fer à  $2,31 \mu_B$  et celui induit sur Zr à  $0,89 \mu_B$ . Ceci est naturellement la conséquence de l'augmentation de la localisation des états Fe(3d) qui se recouvrent moins entre les sites par suite du volume plus important. Cependant le système est trouvé énergétiquement moins stable que l'alliage  $ZrFe_2$  au paramètre expérimental. Ceci souligne l'importance de l'hydrogène dans la stabilisation du système comme on le verra plus loin.

*Propriétés de liaison chimique suivant les deux populations de spin.* On illustre la liaison chimique résolue en spins dans  $ZrFe_2$  par l'étude de la nature des interactions dans le réseau pour Zr-Fe et Fe-Fe. Les Figures 3-a) et 3-b) montrent les ECOV pour les interactions : Zr-Fe et Fe-Fe respectivement pour les spins majoritaires  $\uparrow$  et minoritaires  $\downarrow$ .



**Figure 3. ECOV spin polarisées de  $ZrFe_2$  projetées pour les différentes liaisons chimiques : (a)  $\uparrow$ , (b)  $\downarrow$ .**

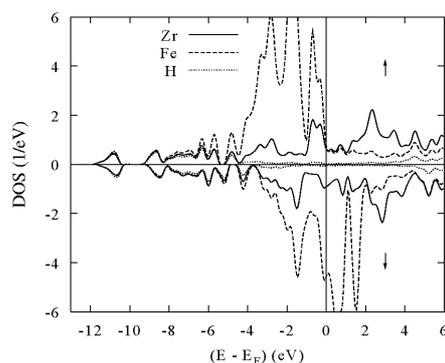
Commençant par les dernières, la moitié de la bande  $3d(\uparrow)$  correspond à des interactions Fe-Fe liantes et l'autre moitié à des interactions antiliantes alors que pour  $3d(\downarrow)$  on peut constater que toute la BV est liante, les interactions antiliantes n'apparaissant qu'au-dessus du niveau de Fermi. Ceci est la conséquence du remplissage de la bande  $3d(\uparrow)$  à  $\sim 4,2$  électrons (presque à moitié pleine) alors que la bande  $3d(\downarrow)$  n'est remplie qu'à  $\sim 2,5$  électrons. Par conséquent les liaisons Fe-Fe( $\uparrow$ ) seront pour moitié dans des états liants et pour moitié dans des états antiliants, alors que celles Fe-Fe( $\downarrow$ ) seront toutes liantes. Un aspect à souligner pour ces interactions est que les états liants sont proches (covalence) de ceux antiliants dans la bande  $\uparrow$  alors qu'ils sont bien séparés pour la bande  $\downarrow$ . Ceci pouvant traduire une certaine ionicité, plus importante pour les interactions impliquant les états à minorité de spins  $\downarrow$ .

Les interactions Zr-Fe sont liantes dans toute la bande de valence mais ont des aspects différents selon que l'on examine Zr-Fe( $\uparrow$ ) ou bien Zr-Fe( $\downarrow$ ). L'allure de cette dernière ressemble surtout à celle des ECOV Fe-Fe( $\downarrow$ ) et beaucoup moins à celles de Fe-Fe( $\uparrow$ ) qui sont davantage engagées dans la liaison au sein du réseau de fer ; donc la liaison Fe-Fe s'établit au moyen des spins minoritaires. De plus on peut expliquer le moment magnétique porté par Zr de signe opposé à celui de Fe comme une conséquence de l'hybridation de ses états avec ceux du Fe( $\downarrow$ ). Un tel comportement d'une « liaison chimique résolue en spin » cadre bien avec le modèle de magnétisme covalent comme on l'a discuté plus haut sur les DOS.

*Le système  $ZrFe_2H_{3,5}$ .* Dans la structure C15 trois sites tétraédriques s'offrent potentiellement à l'insertion d'hydrogène, *i.e.* (8b ou M4) ( $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$ ), (32e ou AM3) (9/32 9/32 9/32) et (96g ou A2M2) (5/16, 5/16, 5/16). Les études par diffractions X et neutronique des différents hydrures (Paul-Boncour *et al.*, 1997; 1999; Noreus *et al.*, 1983) ont montré que ce sont les sites de type  $R_2M_2$  qui étaient préférentiellement occupés par l'hydrogène compte tenu de leur taille plus importante. Par conséquent ici l'effet de l'introduction d'hydrogène dans  $ZrFe_2$  est examiné en le plaçant dans les sites tétraédriques " $Zr_2Fe_2$ ", *i.e.* les positions (96g). Ces positions sont occupées en respectant une condition de Switendick (Rao & Jena, 1985) sur la distance H-H qui doit être égale ou supérieure à 2,1 Å entre proches voisins.

A la convergence des calculs les résultats montrent que l'effet principal observé est celui de l'augmentation de l'aimantation lorsque H est introduit : l'accroissement du moment magnétique de Fe de 1.8 à 2,27  $\mu_B$  est trouvé en accord avec la valeur expérimentale de 2,2  $\mu_B$  (Wiesinger *et al.*, 2005). En revanche le moment porté par Zr change de signe et augmente à  $\sim 0,1 \mu_B$  ; ce résultat inattendu sera discuté lors de l'analyse de la liaison chimique avec H. En outre le champ hyperfin dans sa composante principale de contact de Fermi  $H_{FC}$  obtenu à partir des calculs de la densité de spins au noyau donne  $H_{FC}(Fe) = -272$  kGauss. Cette valeur est également en accord avec les mesures de champ hyperfin par spectroscopie Mössbauer à 4,2 K (Wiesinger *et al.*, 2005). Elle montre une augmentation par rapport à sa valeur au paramètre expérimental ( $H_{FC}(Fe) = -210$  kGauss) en accord avec l'accroissement du moment magnétique du fer.

La projection des densités d'états suivant les sites et les deux populations de spins pour  $ZrFe_2H_{3,5}$  est montrée à la Figure 4. Malgré une allure semblable des DOS par rapport à la Figure 2 des DOS de l'intermétallique pur, on peut noter que le déplacement vers les basses énergies des DOS $\uparrow$  par rapport à celui vers les hautes énergies des DOS $\downarrow$  est plus important, traduisant la plus grande amplitude de l'aimantation. On peut noter que la bande de valence est plus étendue vers les basses énergies ; i.e. de -6 à -12 eV où les états « s » de l'hydrogène se mélangent à ceux de Zr et Fe, aspect illustré par les allures similaires des DOS dans cette zone énergétique. Une analyse plus détaillée est fournie par l'analyse des propriétés de liaison chimique.



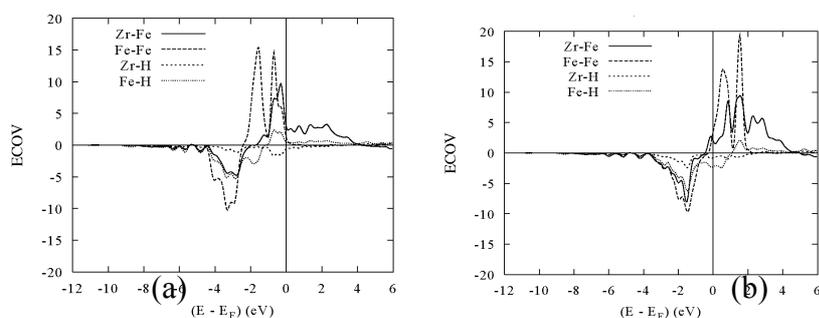
**Figure 4.** DOS spin polarisées de  $ZrFe_2H_{3,5}$  projetées sur chaque site avec sa multiplicité.

*Propriétés de liaison chimique de l'hydrure.* L'accord avec l'expérience observé pour les amplitudes du moment et du champ hyperfin permet de développer cette analyse du système hydrure en examinant les propriétés de liaison chimique. Comme pour l'intermétallique  $ZrFe_2$ , on mène cette analyse à l'aide du tracé des ECOV (« covalent bond energy » traduisant une mise à contribution égale des populations de recouvrement  $S_{ij}$  et des populations de l'Hamiltonien  $H_{ij}$ ) pour les liaisons Zr-Fe, Fe-Fe, Zr-H et Fe-H.

La Figure 5 montre ces tracés pour les deux populations de spins. Les aspects principaux de la Figure 3 décrivant la liaison chimique dans  $ZrFe_2$  se retrouvent ici pour les interactions Zr-Fe et Fe-Fe. Les aspects particuliers apparaissent avec la liaison du métal (Zr, Fe) avec H. Pour les populations de spins majoritaires ( $\uparrow$ ) la liaison est déstabilisée dans la bande de valence BV par les interactions Fe-Fe et Zr-Fe mais on peut remarquer une

stabilisation due à Fe-H ainsi que Zr-H. Cette tendance se confirme pour les ECOV( $\downarrow$ ) (Fig. 5b) où toutes les interactions sont liantes dans la BV. On peut noter cependant que les interactions antiliantes Zr-Fe et Fe-Fe sont à  $E_F$  et au-dessus du niveau de Fermi, aspect rendant le système moins stable que l'intermétallique pur où ces interactions antiliantes sont nettement au-dessus de  $E_F$ .

Néanmoins on peut constater que l'introduction de l'hydrogène est stabilisante pour le système  $ZrFe_2$ , ce qui est un gage de l'existence de l'hydrure ( $\downarrow$ ). Cependant tout comme dans  $YFe_2H_3$  (Matar & Paul-Boncour, 2000) cette liaison chimique au sein de l'hydrure  $ZrFe_2H_{3,5}$  n'occasionne pas une diminution de l'aimantation. En revanche pour Zr la forte liaison Zr-H observée dans les Figures 5a et b est à rapprocher de la diminution importante de son aimantation –en valeur absolue-. Ce phénomène survient pour  $x > 4$  dans  $YFe_2H_x$  pour les deux sites métalliques Y et Fe pour lesquels une forte diminution de l'aimantation a été observée et calculée (Paul-Boncour & Matar, 2004). En outre on note que le taux maximum d'hydrogène absorbé dans  $YFe_2$  atteint 5 atomes alors qu'il est de 3,5 dans  $ZrFe_2$ .



**Figure 5. ECOV spin polarisées de  $ZrFe_2H_{3,5}$  projetées sur les différentes liaisons chimiques : a)  $\uparrow$ , b)  $\downarrow$ .**

Cette différence entre les comportements de  $ZrFe_2$  et  $YFe_2$  vis-à-vis de l'hydrogène peut trouver son origine dans la différence de valence de Zr, tétravalent et Y trivalent. L'électron supplémentaire dans Zr entraîne une saturation plus rapide de la BV. Puisque l'introduction d'un atome d'hydrogène amène un électron supplémentaire dans la bande de valence on pourrait penser que le taux maximum d'hydrogène dans  $YFe_2$  devrait être  $\sim 4,5$ ; cette valeur est proche de l'expérience.

## CONCLUSION

Dans cette note, les effets de l'introduction de l'hydrogène au sein de la phase de Laves  $ZrFe_2$  ont été montrés au travers d'une analyse *ab initio* au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Notamment les propriétés magnétiques et de liaison chimique de  $ZrFe_2$  et de son hydrure  $ZrFe_2H_{3,5}$  ont été précisées et discutées. L'accord avec l'expérience tant pour les aimantations que pour la contribution du contact de Fermi du champ hyperfin permet de valider l'analyse de la liaison chimique présentée d'une manière originale comme étant résolue en spin pour les deux systèmes.

Il sera intéressant de continuer cette recherche en examinant de nouvelles phases et structures réelles susceptibles d'absorber des quantités supérieures d'hydrogène afin de rendre l'utilisation en meilleur accord avec les demandes technologiques. Cette recherche est en cours tant sur les plans, expérimental que théorique.

### REMERCIEMENTS

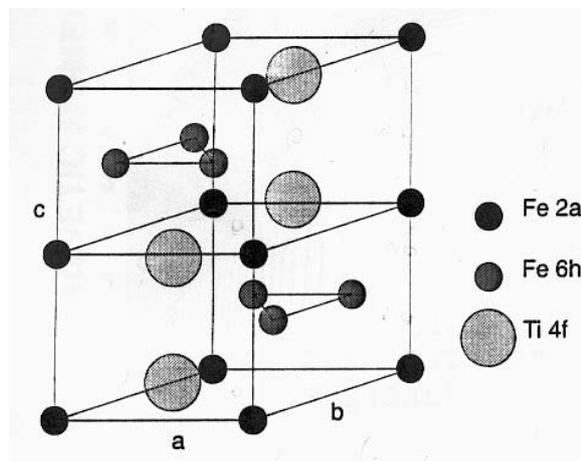
Les travaux ont été effectués sur les calculateurs du Pôle M3PEC-Mésocentre, DRIMM, Université Bordeaux 1, financés en partie par le Conseil Régional d'Aquitaine.

### REFERENCES

- Armitage, J.G.M., Dumelow, T., Mitchell, R.H., Riedi, P.C., Abell, J.S., Mohn, P. and Schwarz, K. 1986. Pressure dependence of the magnetisation of  $\text{YFe}_2$  and  $\text{ZrFe}_2$ : computation and experiment. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 16: L141-L144.
- Bester, G. and Fähnle, M. 2001. Interpretation of ab initio total energy results in a chemical language: I. Formalism and implementation into a mixed basis pseudo potential code. *J. Phys. Condens. Matter.*, 13 : 11541-11550.
- Dronskowski, R. and Blöchl, P.E. 1993. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations. *J. Phys. Chem.*, 97: 8617-8624.
- Eyert, V. 1997. *Electronic structure calculations for crystalline materials dans Density functional methods. Applications in chemistry and materials science.* M. Springborg Ed., Wiley, Chichester, pp.233-304.
- Eyert, V. and Matar, S.F. 2003. *Liaison chimique dans le code ASW.* Résultats non publiés.
- Hoffmann, R. 1987. How Chemistry and Physics Meet in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26: 846-878.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev B.*, 136: 864-871.
- Kohn, W. and Sham, L.J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A.*, 140: 1133-1138.
- Laves, F. 1965. Theory of alloy phases. *American Society for Metals.*, Cleveland, OH, pp. 124-125.
- Matar, S.F. 2000. Local spin density functional investigations of the chemical bonding and of the magnetism in some uranium ternary intermetallic systems: How physics and chemistry can meet in the solid state. *International J. of Quantum Chemistry.*, 77-5: 911-926.
- Matar, S.F. and Paul-Boncour, V. 2000. Etude ab initio des structures électroniques et magnétiques des systèmes  $\text{YFe}_2$  et  $\text{YFe}_2\text{H}_3$  au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). *Comptes Rendus Acad. Sciences. Paris, Série IIc (Chimie)*, 3: 27 -33.
- Matar, S.F. 2002. Chemical bonding and magnetic trends within the iron–nitrogen system. *J. Alloys and Compounds.*, 345: 72-76.
- Matar, S.F. 2004. Ab initio investigations in magnetic oxides. *Progress in Solid State Chemistry.*, 31(4): 239-299.
- Nakhl, M. 2000. *Le broyage énergétique appliqué à : l'obtention de mélanges composites à base de magnésium utilisables pour le stockage de l'hydrogène et à la modification*

- des propriétés magnétiques d'intermétalliques à base de gadolinium*. Thèse Université de Bordeaux I. N°2255.
- Nakhl, M., Bobet, J-L., Chevalier, B. and Darriet, B. 2001. Hydrogen sorption properties of composites mixtures Mg+YNi submitted to mechanical grinding. *Materials Science Forum*, 360-362: 637-642.
- Noreus, D., Olsson, L.G. and Werner, P-E. 1983. The structure and dynamics of hydrogen in LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> studied by elastic and inelastic neutron scattering. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 13: 715-727.
- Paul-Boncour, V., Guénée, L., Latroche, M., Escorne, M., Percheron-Guégan, A., Reichl, Ch. and Wiesinger, G. 1997. Structural and magnetic study of new YFe<sub>2</sub>D<sub>x</sub> compounds (0<x≤3.5) *J. Alloys and Compounds*, 253-254: 272-274.
- Paul-Boncour, V., Guénée, L., Latroche, M., Percheron-Guégan, A., Ouladdiaf, B. and Bourée-Vignerion, F. 1999. Elaboration, Structures, and Phase Transitions for YFe<sub>2</sub>D<sub>x</sub> Compounds (x=1.3, 1.75, 1.9, 2.6) Studied by Neutron Diffraction. *J. Solid State Chemistry*, 142: 120-129.
- Paul-Boncour, V. and Matar, S.F. 2004. Ab initio approach of the hydrogen insertion effect on the magnetic properties of YFe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.*, 70: 184435-184443.
- Rao, B. K. and Jena, P. 1985. Switendick criterion for stable hydrides. *Phys. Rev. B.*, 31: 6726-6730
- Vegge, T., Hedegaard-Jensen, L.S., Bonde, J., Munter, T.R. and Nørskov, J.K. 2005. Trends in hydride formation energies for magnesium-3d transition metal alloys. *J. Alloys Comp.*, 386: 1-7.
- Wiesinger, G., Paul-Boncour, V., Filipek, S.M., Reichl, Ch., Marchuk, I. and Percheron-Guégan, A. 2005. Structural and magnetic properties of RFe<sub>2</sub>D<sub>x</sub> deuterides (R = Zr, Y and x ≥ 3.5) studied by means of neutron diffraction and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Condens. Matter*, 17: 893-908.
- Williams, A.R., Kübler, J. and Gelatt, C.D. 1979. Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations. *Phys. Rev. B.*, 19: 6094-6118.

(\*) Note sur la structure C14 hexagonale. Dans cette structure, le groupe d'espace est  $P6_3/mmc$  et on dénombre 12 atomes par maille (4 motifs  $AB_2$ ). Contrairement à la structure C15, les différents types d'atomes peuvent occuper trois sites distincts. En effet, on observe un site (4f) pour les atomes A et deux sites différents pour les atomes B, qui sont (2a) et (6h). La figure ci-dessous représente le cas concret de  $TiFe_2$  où les atomes de titane sont localisés sur les sites du carbone dans la structure du diamant hexagonal :



Dans cette figure, on peut remarquer que les sites  $Fe(6h)$  forment deux plans dans le réseau séparés par les plans du titane et du fer (2a). De ce fait, l'environnement des sites tétraédriques pouvant accueillir des atomes d'hydrogène est différent selon les atomes de fer considérés. On a comme précédemment 12 sites  $A_2B_2$  et 4 sites  $AB_3$  mais qui sont cette fois-ci répartis respectivement en 6 sites  $A_2B_2(l)$ , 3 sites  $A_2B_2(k_2)$ , 1.5 sites  $A_2B_2(h_1)$ , 1.5 sites  $A_2B_2(h_2)$ , 1 site  $AB_3(f)$  et 3 sites  $AB_3(k1)$ .

Annexe : Partie du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , N°227 avec l'origine dite « 2 » sur les sites des éléments métalliques Zr et Fe et ceux utilisés pour l'insertion potentielle d'hydrogène selon la Figure

**Position de Wyckoff 96g Symétrie du site : .m (plan miroir) "SITES A2B2"**

x,x,z	-x+ 3/4 , -x+ 1/4 ,z+ 1/2	-x+ 1/4 ,x+1/2,-z+3/4	x+1/2,-x+3/4,-z+1/4
z,x,x	z+1/2,-x+3/4,-x+1/4	-z+3/4,-x+1/4,x+1/2	-z+1/4,x+1/2,-x+3/4
x,z,x	-x+1/4,z+1/2,-x+3/4	x+1/2,-z+3/4,-x+1/4	-x+3/4,-z+1/4,x+1/2
x+3/4,x+1/4,-z+1/2	-x,-x,-z	x+1/4,-x+1/2,z+3/4	-x+1/2,x+3/4,z+1/4
x+3/4,z+1/4,-x+1/2	-x+1/2,z+3/4,x+1/4	-x,-z,-x	x+1/4,-z+1/2,x+3/4
z+3/4,x+1/4,-x+1/2	z+1/4,-x+1/2,x+3/4	-z+1/2,x+3/4,x+1/4	-z,-x,-x
x,x+1/2,z+1/2	-x+3/4,-x+3/4,z	-x+1/4,x,-z+1/4	x+1/2,-x+1/4,-z+3/4
z,x+1/2,x+1/2	z+1/2,-x+1/4,-x+3/4	-z+3/4,-x+3/4,x	-z+1/4,x,-x+1/4
x,x+1/2,x+1/2	-x+1/4,z,-x+1/4	x+1/2,-z+1/4,-x+3/4	-x+3/4,-z+3/4,x
x+3/4,x+3/4,-z	-x,-x+1/2,-z+1/2	x+1/4,-x,z+1/4	-x+1/2,x+1/4,z+3/4
x+3/4,z+3/4,-x	-x+1/2,z+1/4,x+3/4	-x,-z+1/2,-x+1/2	x+1/4,-z,x+1/4
z+3/4,x+3/4,-x	z+1/4,-x,x+1/4	-z+1/2,x+1/4,x+3/4	-z,-x+1/2,-x+1/2
x+1/2,x,z+1/2	-x+1/4,-x+1/4,z	-x+3/4,x+1/2,-z+1/4	x,-x+3/4,-z+3/4
z+1/2,x,x+1/2	z,-x+3/4,-x+3/4	-z+1/4,-x+1/4,x	-z+3/4,x+1/2,-x+1/4
x+1/2,z,x+1/2	-x+3/4,z+1/2,-x+1/4	x,-z+3/4,-x+3/4	-x+1/4,-z+1/4,x
x+1/4,x+1/4,-z	-x+1/2,-x,-z+1/2	x+3/4,-x+1/2,z+1/4	-x,x+3/4,z+3/4
x+1/4,z+1/4,-x	-x,z+3/4,x+3/4	-x+1/2,-z,-x+1/2	x+3/4,-z+1/2,x+1/4
z+1/4,x+1/4,-x	z+3/4,-x+1/2,x+1/4	-z,x+3/4,x+3/4	-z+1/2,-x,-x+1/2
x+1/2,x+1/2,z	-x+1/4,-x+3/4,z+1/2	-x+3/4,x,-z+3/4	x,-x+1/4,-z+1/4
z+1/2,x+1/2,x	z,-x+1/4,-x+1/4	-z+1/4,-x+3/4,x+1/2	-z+3/4,x,-x+3/4
x+1/2,z+1/2,x	-x+3/4,z,-x+3/4	x,-z+1/4,-x+1/4	-x+1/4,-z+3/4,x+1/2
x+1/4,x+3/4,-z+1/2	-x+1/2,-x+1/2,-z	x+3/4,-x,z+3/4	-x,x+1/4,z+1/4
x+1/4,z+3/4,-x+1/2	-x,z+1/4,x+1/4	-x+1/2,-z+1/2,-x	x+3/4,-z,x+3/4
z+1/4,x+3/4,-x+1/2	z+3/4,-x,x+3/4	-z,x+1/4,x+1/4	-z+1/2,-x+1/2,-x

**Position de Wyckoff 32e Symétrie du site : .3m SITES « AB3 »**

x,x,x	-x+3/4,-x+1/4,x+1/2	-x+1/4,x+1/2,-x+3/4	x+1/2,-x+3/4,-x+1/4
x+3/4,x+1/4,-x+1/2	-x,-x,-x	x+1/4,-x+1/2,x+3/4	-x+1/2,x+3/4,x+1/4
x,x+1/2,x+1/2	-x+3/4,-x+3/4,x	-x+1/4,x,-x+1/4	x+1/2,-x+1/4,-x+3/4
x+3/4,x+3/4,-x	-x,-x+1/2,-x+1/2	x+1/4,-x,x+1/4	-x+1/2,x+1/4,x+3/4
x+1/2,x,x+1/2	-x+1/4,-x+1/4,x	-x+3/4,x+1/2,-x+1/4	x,-x+3/4,-x+3/4
x+1/4,x+1/4,-x	-x+1/2,-x,-x+1/2	x+3/4,-x+1/2,x+1/4	-x,x+3/4,x+3/4
x+1/2,x+1/2,x	-x+1/4,-x+3/4,x+1/2	-x+3/4,x,-x+3/4	x,-x+1/4,-x+1/4
x+1/4,x+3/4,-x+1/2	-x+1/2,-x+1/2,-x	x+3/4,-x,x+3/4	-x,x+1/4,x+1/4

**Position de Wyckoff 16d Symétrie du site : -.3m SITES du métal de transition, ici Fe.**

1/2 , 1/2 , 1/2	1/4 , 3/4 , 0	3/4 , 0 , 1/4	0 , 1/4 , 3/4
1/2 , 0,0	1/4 , 1/4 , 1/2	3/4 , 1/2 , 3/4	0 , 3/4 , 1/4
0 , 1/2 , 0	3/4 , 3/4 , 1/2	1/4 , 0 , 3/4	1/2 , 1/4 , 1/4
0,0 , 1/2	3/4 , 1/4 , 0	1/4 , 1/2 , 1/4	1/2 , 3/4 , 3/4

**Position de Wyckoff 8b Symétrie du site : -43m SITES "B4"**

3/8 , 3/8 , 3/8	1/8,5/8,1/8	3/8,7/8,7/8	1/8,1/8,5/8
7/8,3/8,7/8	5/8,5/8,5/8	7/8,7/8,3/8	5/8,1/8,1/8

**Position de Wyckoff 8a Symétrie du site : -43m SITES du métal, ici Zr**

1/8,1/8,1/8	7/8,3/8,3/8	1/8,5/8,5/8	7/8,7/8,7/8
5/8,1/8,5/8	3/8,3/8,7/8	5/8,5/8,1/8	3/8,7/8,3/8

