



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Présentée à l'Université de Metz pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité:

Génie Physique et Mécanique

Par

DANIELE FRISTOT

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
- METZ

N° inv.	1992 053 S
Cote	S/M3 92/12
Loc	Magasin

**TRANSFERT DE CHARGE DANS LES
COMPOSES D'INSERTION DONNEURS DE
PREMIER STADE DU GRAPHITE**

Soutenue publiquement le 7 Mars 1992 devant la commission d'examen:

M. J.J. KOULMANN, Professeur à l'Université de Haute-Alsace (Président et Rapporteur)

J.L. BRETONNET , Professeur à l'Université de Metz (Rapporteur)

E. Mac RAE, Chargé de recherches, Nancy

A. CHARLIER, Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)

A la mémoire de mon père,

de ma sœur

A ma famille,

A mes amis

*L'esprit permet d'atteindre la finesse ultime du
raisonnement quand le coeur lui en donne la
force.....*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique du Solide de l'université de Metz. Que Monsieur Le Professeur Alphonse Charlier trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide constante et efficace qu'il m'a apportée au cours de mes recherches. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération.

Je remercie vivement Madame Marie-France Charlier pour son soutien tout au long de ces dernières années. Je tiens à l'assurer de ma reconnaissance et à la remercier très chaleureusement.

Je suis sensible à l'honneur que me font Monsieur J.-F. Koulmann, Professeur à l'université de Haute Alsace et Monsieur J.-L. Bretonnet, Professeur à l'Université de Metz, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie également Monsieur E. Mac Rae, Chargé de recherches, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury.

Je ne saurais oublier Mademoiselle Myriam Roeth, Monsieur Emmanuel Cappelaere et Monsieur Noël Jakse pour leur aide et le soutien moral et psychologique qu'ils m'ont apportés lors de la rédaction de ce

mémoire et de bien avoir voulu juger ce mémoire et me faire part de leurs conseils au cours de la mise en page. Qu'ils en soient vivement remerciés.

Mes remerciements s'adressent également à Mademoiselle Pierina Leonora qui a assuré avec beaucoup de soins et d'efficacité une partie de la frappe de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à mes collègues du laboratoire Monsieur et Madame L. Lang.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I : RAPPELS SUR LE GRAPHITE ET SES COMPOSES D'INSERTION</u>	5
I.1. Structure du graphite	6
I.2. Le caractère aromatique du graphite	11
I.3. Les composés intercalaires du graphite	13
I.3.1 Intercalation	
I.3.2 Le stade	
I.3.3 Les composés de premier stade	
I.4. Les composés binaires	29
Bibliographie	
<u>CHAPITRE II : POTENTIELS D'ECHANGE ET POTENTIELS ANALYTIQUES</u>	
<u>SELF-CONSISTENTS</u>	31
II.1 Introduction	32
II.2 Le paramètre d'échange statistique α	33
II.3 Valeur optimale du paramètre d'échange.	33
II.4 La méthode de De Launay	40
II.5 Charges effectives	42

II.6 Le paramètre d'échange statistique des composés d'insertion du graphite	43
II.7 Conclusion	44
Bibliographie	

CHAPITRE III : LE POTENTIEL CRISTALLIN 46

II.1 Introduction	47
II.2 Construction du potentiel cristallin	47
II.2.1 Sphères de voisins	47
II.2.2 Le potentiel cristallin	64
II.2.3 Evolution du potentiel cristallin	70
II.3. Le caractère bi- ou tri- tridimensionnel	76
II.4. Stabilité	78
II.4.1 Définition	78
II.4.2 Etude des structures	78
II.6. Conclusion	90
Bibliographie	

CHAPITRE IV : L'ENERGIE DE LIAISON E^T 92

IV.1 Rappels: les liaisons $\sigma-\pi$	96
IV.2 L'approximation $\sigma-\pi$	97
IV.3 L'approximation de Hückel	97
IV.3.1. L'approximation de Hückel	97
IV.3.2. Energie totale des électrons σ	100
IV.4 L'indice de liaison	100
IV.5. L'intégrale de résonnance	105
IV.6. L'énergie de liaison E^T	105
IV.6.1. Méthode de T.KAKITANI	106
IV.6.2. Evaluation de $\varepsilon^{\sigma-\pi}$	107
IV.6.3. Résultats et discussion	112

CHAPITRE V: LE TRANSFERT DE CHARGE 118

V.1 Introduction	119
V.2 Les différents procédés	120
V.3 Méthodes théoriques liant transfert de charge et la liaison carbone-carbone	121
V.3.1 Méthode employée par L. PIETRONERO	121
V.3.2 Méthode de W.A. KAMITAKAHARA	124
V.4 Modèles de bandes	129
V.4.1 Introduction	129
V.4.2 Densité d'états	130
V.5 Transfert de charge	133

V.5.1 Définition	133
V.5.2 Evaluation de f	133

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	142
-----------------------------------	------------

<u>ANNEXES :</u>	145
-------------------------	------------

- A Les tables deWyckoff
- B Coordonnées des atomes de carbone et insérés
- C La Méthode L.C.A.O

INTRODUCTION GENERALE

Les propriétés électroniques d'un cristal sont d'une importance capitale puisqu'elles permettent d'expliquer toutes les propriétés physiques, élastiques, thermiques, optiques, mécaniques..... Il existe peu de matériaux pour lesquels les propriétés électroniques sont suffisamment bien connues pour permettre le calcul théorique de propriétés physiques. En ce qui concerne les C.I.Gs les résultats sont tellement incomplets que le problème de validité de modèles même rudimentaires est posé. Par contre les propriétés du graphite sont bien connues et il est établi que le pavage benzénique des plans graphitiques est conservé dans les C.I.Gs, malgré le changement de séquence de ces plans et l'insertion d'atomes entre les couches carbonées: il semble donc judicieux de partir des propriétés électroniques du graphite en vue d'établir celles des C.I.Gs.

Beaucoup de propriétés du cristal, telle que la conductivité, sont liées aux régions du cristal constituées par les plans de graphène; ces régions étant séparées par des plans d'atomes insérés. A ces régions graphitiques nous pouvons associer un modèle de bande rigide avec une énergie de Fermi E_F augmentée ou diminuée selon que le transfert de charges f_c se fasse des atomes insérés vers le cristal ou inversement. Cette façon de traiter les C.I.Gs est identique à celle utilisée pour les alliages métalliques.

Le processus d'insertion produit un transfert de charges et le niveau de Fermi est augmenté lors de l'intercalation de donneurs d'électrons; il est diminué par les accepteurs d'électrons. Les électrons de valence des donneurs d'électrons se délocalisent entre les plans

graphitiques et la densité des électrons libres augmente de manière assez importante. L'atome inséré se comporte alors comme un donneur qui fournit ses électrons 2s (pour l'élément lithium par exemple) ou 4s (pour l'élément potassium) aux plans de graphène. Les interactions entre les atomes donneurs entraînent un élargissement de cette bande d'énergie associée aux électrons s. En augmentant le nombre d'atomes insérés, le niveau de Fermi E_F est progressivement élevé par rapport à celui du graphite initial. Par contre, un intercalaire obtenu à partir d'un accepteur d'électrons ayant des bandes p presque complètes voit son niveau de Fermi abaissé. Les électrons p sont extraits des plans graphitiques et se localisent dans les plans d'atomes insérés. Ceci provoque l'apparition de trous dans les couches graphitiques: leur densité sera plus élevée que dans le cas du graphite pur.

Le transfert de charges f_c est donc défini à partir de la densité d'états supplémentaires créés lors de l'insertion de l'élément donneur dans la matrice graphitique.

Le premier chapitre expose un rapide calcul sur la structure graphitique et ses composés d'insertion de premier stade de métaux alcalins donneurs d'électrons. Les groupes de symétries de chacun des composés intercalaires étudiés dans ce mémoire y sont établis afin de déterminer la position des atomes de métal M insérés dans la matrice graphitique.

Dans le chapitre II, nous étudions les potentiels d'échange et potentiels self-consistents. Le paramètre d'échange statistique et local α y est évalué. Ce terme est la conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Il a pour effet d'améliorer la stabilité et vérifie le théorème du viriel. K. SCHWARZ et S. SLATER ont proposé plusieurs valeurs de ce paramètre. Néanmoins nous avons été amenés à réévaluer cette quantité lors de l'écriture du potentiel sous forme analytique polynomiale. En effet lorsque nous nous rapprochons du noyau (rayon atomique voisin de zéro) l'expression analytique du potentiel doit tendre vers la valeur $-Z$: condition physique non vérifiée en utilisant des valeurs α_{Schwarz} et α_{Slater} . Ce paramètre est donc redéterminé pour tous les composés d'insertion étudiés au chapitre I. De plus lors des calculs de dynamique cristalline effectués par L. LANG, nos paramètres α nous

ont permis d'améliorer les paramètres de stabilité r_a et r_b déterminés par G. GUPTA et d'obtenir ainsi une très bonne corrélation avec les distances graphitiques déterminées expérimentalement.

Dans le chapitre III nous construisons à partir des potentiels atomiques coulombiens et d'échange définis précédemment, les potentiels cristallins des composés intercalaires donnés dans le chapitre I. A cette fin nous superposons les potentiels atomiques des différents atomes pris en compte. L'importante anisotropie du graphite, nous a amené à effectuer ces calculs selon plusieurs directions. Ensuite nous discutons du caractère plutôt bi- ou tri- dimensionnel des C.I.Gs à partir du nombre d'atomes de carbone C et de métaux alcalins M pris en considération dans le calcul du potentiel. Enfin, en considérant qu'un composé stable correspond à une énergie minimale, nous recherchons quel type de structure (vérifiant cette condition) correspond à chacun des composés. Il apparaît que ces calculs permettent une bonne approche du type de structure ou d'empilements des différents composés étudiés. Ces calculs de potentiels permettent également l'évaluation du transfert de charge f . En effet si nous définissons x comme la fraction ionique transférée de l'atome donneur d'électrons vers le plan de graphène, nous pourrions évaluer x par minimalisation du potentiel des composés $M^x(C^{-x/6})_6$ et $M^x(C^{-x/8})_8$ pour x variant de 0 à 1.

Dans le chapitre IV, nous déterminons, pour chacun des composés donneurs de premier stade, l'énergie de liaison électronique E^T . Le graphite est composé d'une superposition de plans de graphène dans lesquels les atomes de carbone sont disposés selon des hexagones réguliers; c'est pourquoi de nombreux auteurs assimilent chaque plan de graphène à une large molécule de benzène caractérisée par une forte aromaticité et délocalisation. L'énergie totale E^T du graphite est décomposée en deux types d'énergies E^σ et E^π , respectivement énergies de liaison correspondant aux électrons σ et π , méthode utilisée lors de l'étude des molécules de benzène et d'éthylène. Il nous a donc paru judicieux d'introduire un terme supplémentaire $\epsilon^{\sigma-\pi}$ prenant en compte l'aromaticité des composés, La présence de ce terme nous permet de vérifier une condition physique importante, à savoir

l'annulation de la dérivée première de l'énergie E^T pour la distance graphitique, condition non vérifiée par T. KAKITANI. D'autre part, les constantes de force calculées à partir de cette nouvelle énergie sont plus proches de celles déterminées expérimentalement.

Enfin le chapitre V est consacré à l'évaluation, à partir des résultats précédents, du transfert de charge f . La méthode de calcul est basée sur celle utilisée par L. PIETRONNERO et S. STRASSLER. Nous établissons dans ce chapitre une relation liant le paramètre de transfert de charge aux constantes de forces K_i et aux distances graphitiques d_{c-c} .

CHAPITRE I :
RAPPELS SUR LE GRAPHITE ET SES COMPOSES
D'INSERTION

I.1 STRUCTURE DU GRAPHITE

I.2 LE CARACTERE AROMATIQUE DU GRAPHITE

I.3. LES COMPOSES INTERCALAIRES DU GRAPHITE

I.3.1 Intercalation

I.3.2 Le stade

I.3.3 Les composés de premier stade

I.3.3.1 Les symétries

α . Les composés MC_8 , un site.

β . Les composés MC_8 , deux sites.

γ . Les composés MC_8 , trois sites.

δ . Les composés MC_8 , quatre sites.

I.4 LES COMPOSES BINAIRES

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I:
RAPPELS SUR LE GRAPHITE ET SES COMPOSES
D'INSERTION

I.1 STRUCTURE DU GRAPHITE [1]

Les études aux rayons X montrent que le réseau d'un monocristal de graphite est constitué d'atomes de carbone disposés dans des plans parallèles (fig.I.1) dont la distance notée $d_{P_i-P_{i+1}}$ est égale à 3.35 Å à température ambiante (298°K). Dans chacune de ces couches appelées également "graphène", les différents atomes de carbone se répartissent sur un réseau hexagonal. La distance entre deux atomes de carbone voisins est $d_{c-c} = 1.419$ Å.

Les monocristaux de graphite sont caractérisés par un réseau soit hexagonal dans le cas du graphite hexagonal, soit rhomboédrique pour le graphite rhomboédrique. Ces deux types de structure diffèrent par l'empilement des plans adjacents.

Dans le graphite hexagonal, l'empilement des plans successifs P_i, P_{i+1} est du type ABAB (fig.I.2), si bien que la position des atomes dans un plan de type B se déduit de celle des atomes du plan de type A par une translation dont le vecteur est parallèle à l'arête du réseau hexagonal de A.

Dans la base orthonormée standard [2], la maille élémentaire du graphite hexagonal (fig.I.3) est caractérisée par les trois vecteurs de translation élémentaire :

$$\begin{aligned}
 \vec{\tau}_1 &= d_{c-c} \vec{e}_x \\
 \vec{\tau}_2 &= d_{c-c} \left(-1/2 \vec{e}_x + \sqrt{3}/2 \vec{e}_y \right) \\
 \vec{\tau}_3 &= 2 d_{P-P_{i+1}} \vec{e}_z
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

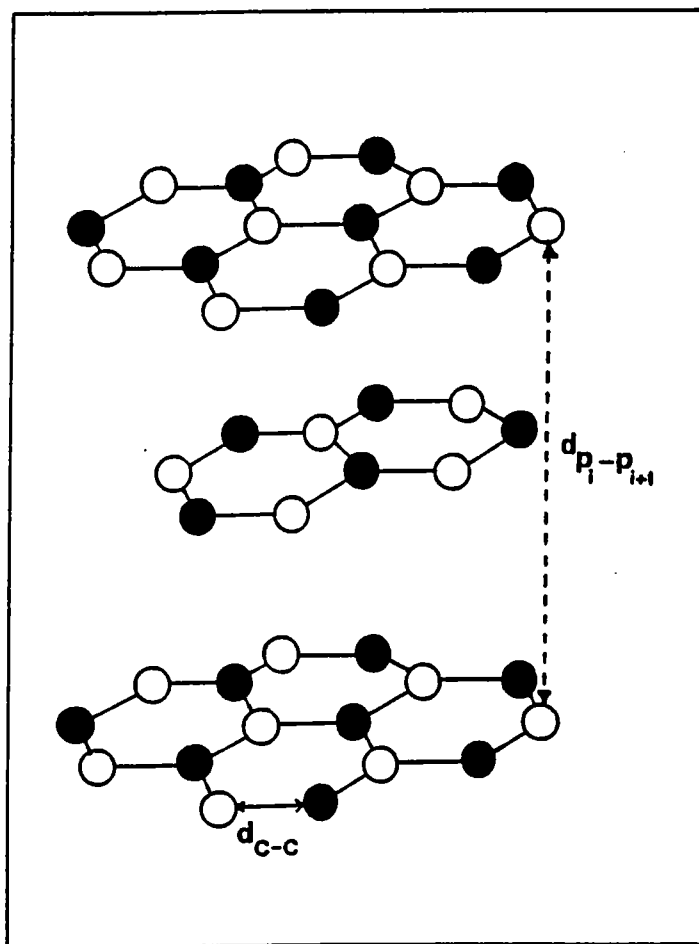


Figure I.1: Plans graphitiques

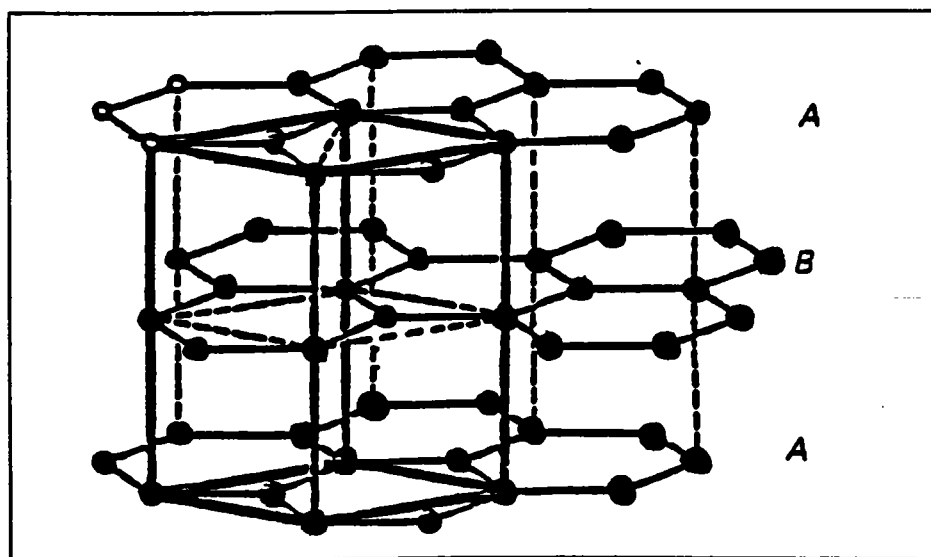


Figure I.2: Graphite hexagonal

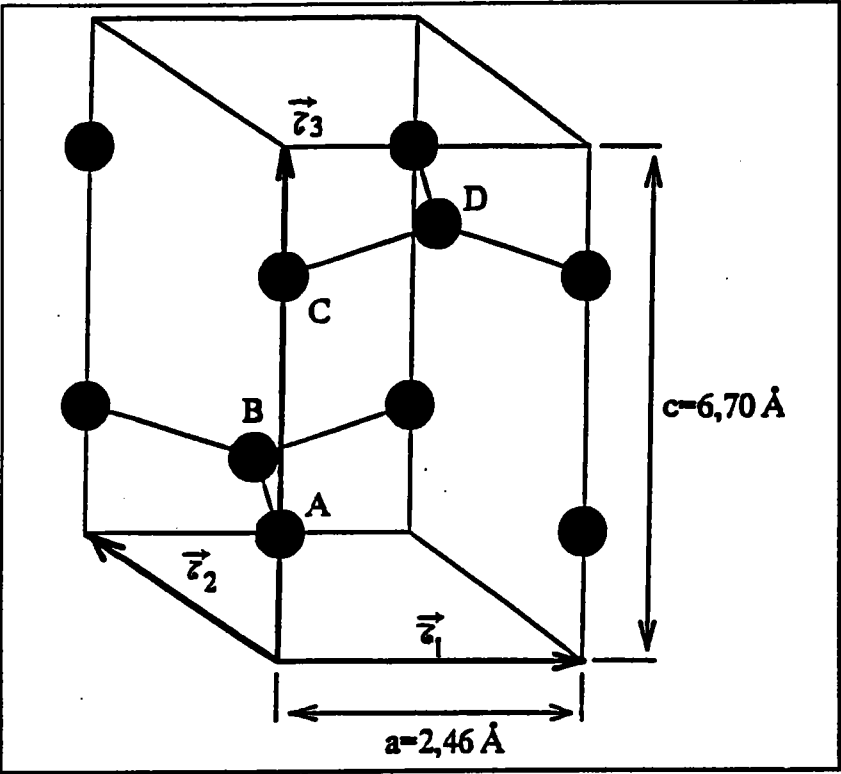


Figure I.3: Cellule unitaire

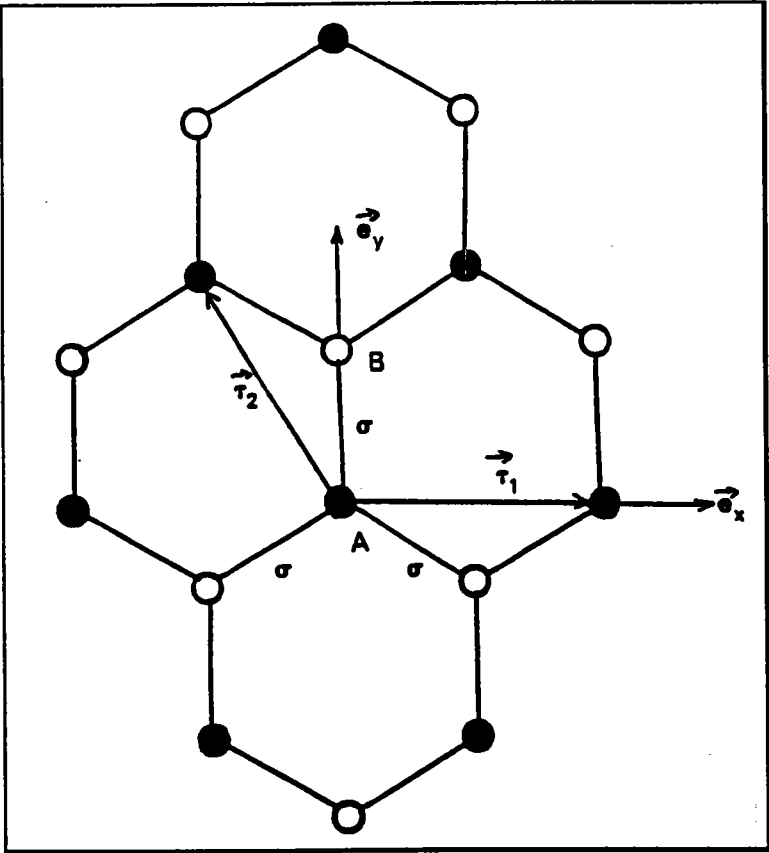


Figure I.4: Graphite bidimensionnel

Cette cellule unitaire (fig.I.4) contient quatre atomes de carbone [3] notés A et B pour les plans de type A et C, D pour les plans de type B. Dans la base $\vec{e}_i$ les coordonnées des quatre atomes (fig. I.4) sont :

$$\begin{aligned} \text{A} & (0, 0, 1/4) \\ \text{B} & (1/3, 2/3, 1/4) \\ \text{C} & (2/3, 1/3, 3/4) \\ \text{D} & (0, 0, 3/4) \end{aligned} \quad (1.2)$$

On passe des opérations de symétrie du plan de type A à celle de type B par une translation $\vec{\tau}$ non élémentaire:

$$\vec{\tau} = \overrightarrow{AD} = \frac{d}{2} \vec{e}_x + \frac{d}{2\sqrt{3}} \vec{e}_y + d_{P_i-P_{i+1}} \vec{e}_z \quad (1.3)$$

Celle-ci confère au groupe spatial du graphite les caractéristiques du groupe non symorphique D_{6h}^4 , ce qui signifie que le groupe d'espace ne contient pas le groupe ponctuel comme sous-groupe.

Le volume de la maille est

$$\Omega = (\vec{e}_x \wedge \vec{e}_y) \cdot \vec{e}_z \quad (1.4)$$

Dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin [3] du graphite est donnée figure I.5. Elle est représentée par un prisme à base hexagonale. La notation conventionnelle de G.F. KOSTER [4] est utilisée pour les points et axes de haute symétrie.

Dans le graphite naturel, il y a jusqu'à 20% de graphite rhomboédrique. L'empilement des plans de graphène est selon la figure 6 ABCABC

Nous pouvons retrouver un empilement de ce genre dans les composés d'insertion du graphite définis dans le paragraphe I.2 ci-dessous.

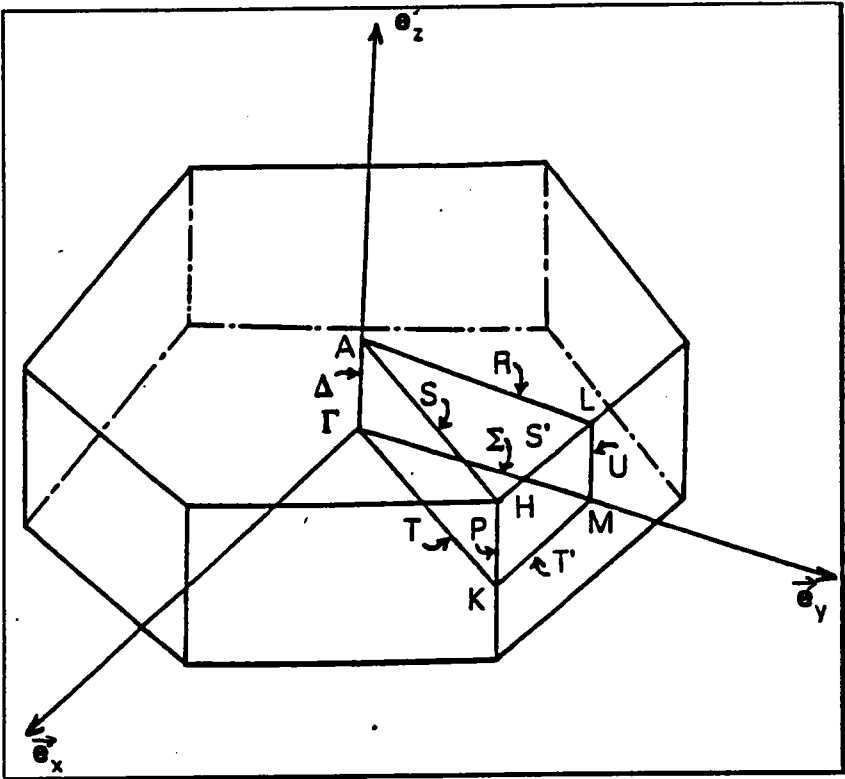


Figure I.5: Première zone de Brillouin

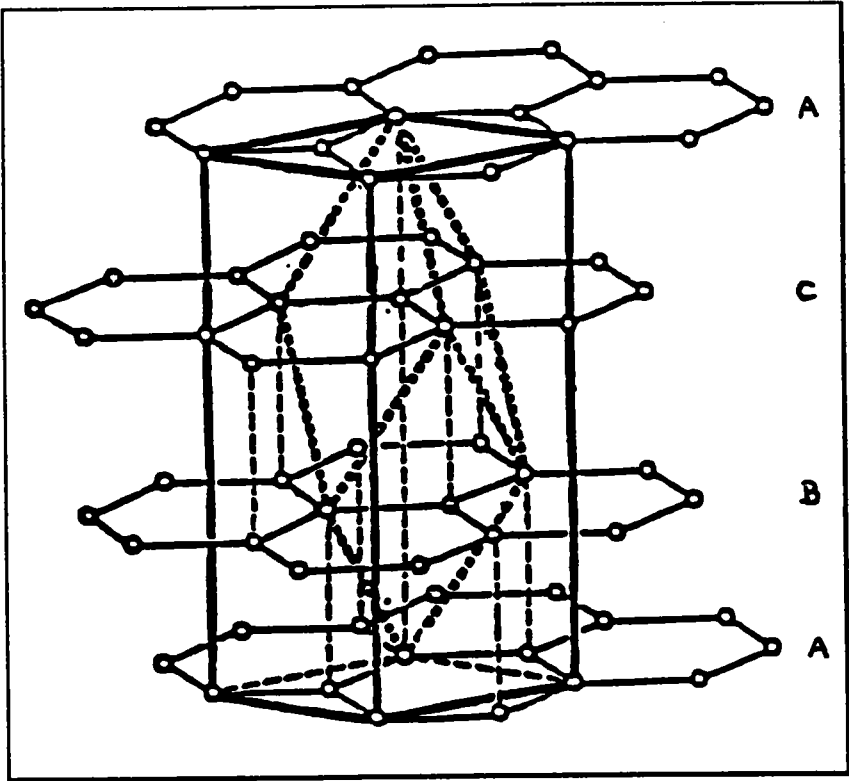


Figure I.6: Graphite rhomboédrique

I.2 LE CARACTERE AROMATIQUE DU GRAPHITE

L'atome de carbone, de numéro atomique Z égal à 6 a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$. Dans un plan graphitique (fig.I.3) de type A ou B la disposition des atomes de carbone est similaire à celle de la molécule de benzène si bien qu'elle correspond à une hybridation sp^2 où trois électrons forment des liaisons σ localisées avec leurs plus proches voisins et le quatrième électron est délocalisé dans une liaison π en résonnance avec les trois électrons σ .

Les orbitales π liantes constituent la bande de valence du graphite et les orbitales π anti-liantes la bande de conduction.

Pour un feuillet graphitique isolé, le graphène, on observe un "gap" qui est exactement nul. Le graphène est un semi-conducteur avec un gap d'énergie nul. Ceci confère au graphite un caractère amphotérique [5] avec une énergie nécessaire nulle aussi bien pour donner des électrons à des accepteurs comme les halogènes, que pour accepter des électrons d'atomes de métaux alcalins. Nous parlerons (fig.I.7) de métaux synthétiques ou de semi-métaux à forte conductivité électrique.

Comparons (fig.I.8) la résistance dans le plan graphitique et la résistance dans une direction parallèle à l'axe c de différents composés d'insertion du graphite. La différence essentielle entre les composés d'insertion du graphite (C.I.G) est liée à leur formation à partir d'accepteurs d'électrons ou de donneurs d'électrons.

Pour les donneurs d'électrons, les intercalants peuvent être considérés comme ioniques et les interactions entre les plans du composé intercalaire du graphite sont plus fortes que pour le graphite hexagonal. Les métaux insérés accepteurs d'électrons sont sous forme moléculaire et les interactions entre plans sont plus faibles que pour le graphite.

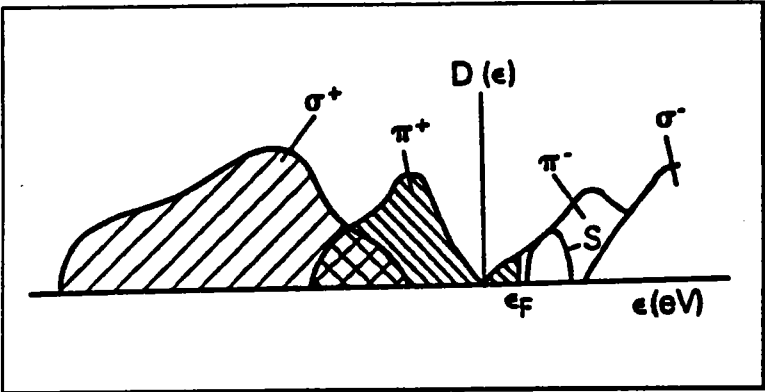


Figure I.7: Densité d'états

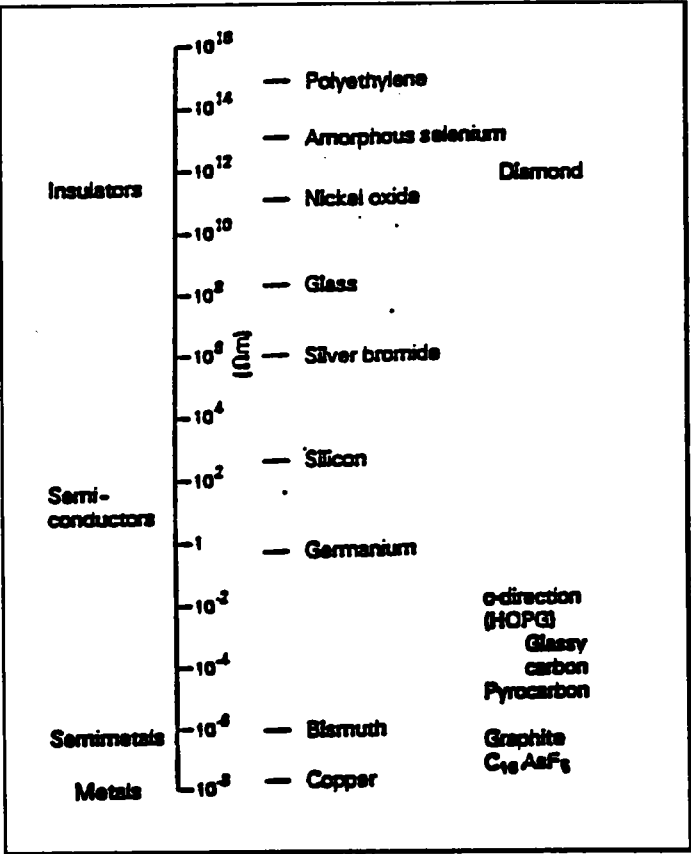


Figure I.8: Résistivité

I.3. LES COMPOSES INTERCALAIRES DU GRAPHITE

I.3.1 Intercalation

Tous les cristaux ont une structure en couches mais pour certains l'anisotropie est si forte que l'on peut, par un procédé mécanique, les séparer en fines feuilles. Le graphite et les dichalcogénures de métaux de transitions appartiennent à cette catégorie, c'est pourquoi ils sont appelés composés lamellaires.

Les plans graphitiques et évidemment toutes les structures lamellaires peuvent être écartés par voie chimique. Ce phénomène est appelé intercalation et on admet généralement que le réactif diffuse de la périphérie des plans pour s'intercaler entre les plans.

I.3.2 Le stade

L'une des notions les plus caractéristiques et des plus importantes est celle de stade des C.I.Gs. Un composé intercalaire du graphite est un arrangement périodique de plans d'intercalaires dans une matrice de plans graphitiques.

Les C.I.Gs sont classés à l'aide de l'indice de stade n qui donne le nombre de plans graphitiques séparant deux plans d'intercalants successifs. La figure 1.9 illustre le cas des composés graphite-potassium.

I.3.3 Les composés de premier stade.

Dans les composés intercalaires du graphite, les feuillets carbonés conservent leur planéité et leurs caractéristiques géométriques. La distance d_{c-c} varie faiblement lors de l'insertion d'un atome de métal M . Ces atomes M sont en épitaxie sur les feuillets et occupent des positions telles que l'écartement des plans de graphène soit minimal. C'est pourquoi lors de l'insertion la séquence des plans graphitiques passe de ABAB à AAAA pour les composés de premier stade. Les plans carbonés sont tous identiques et les atomes de carbone se projettent les uns sur les autres, si bien que les atomes métalliques vont se placer entre deux plans à des

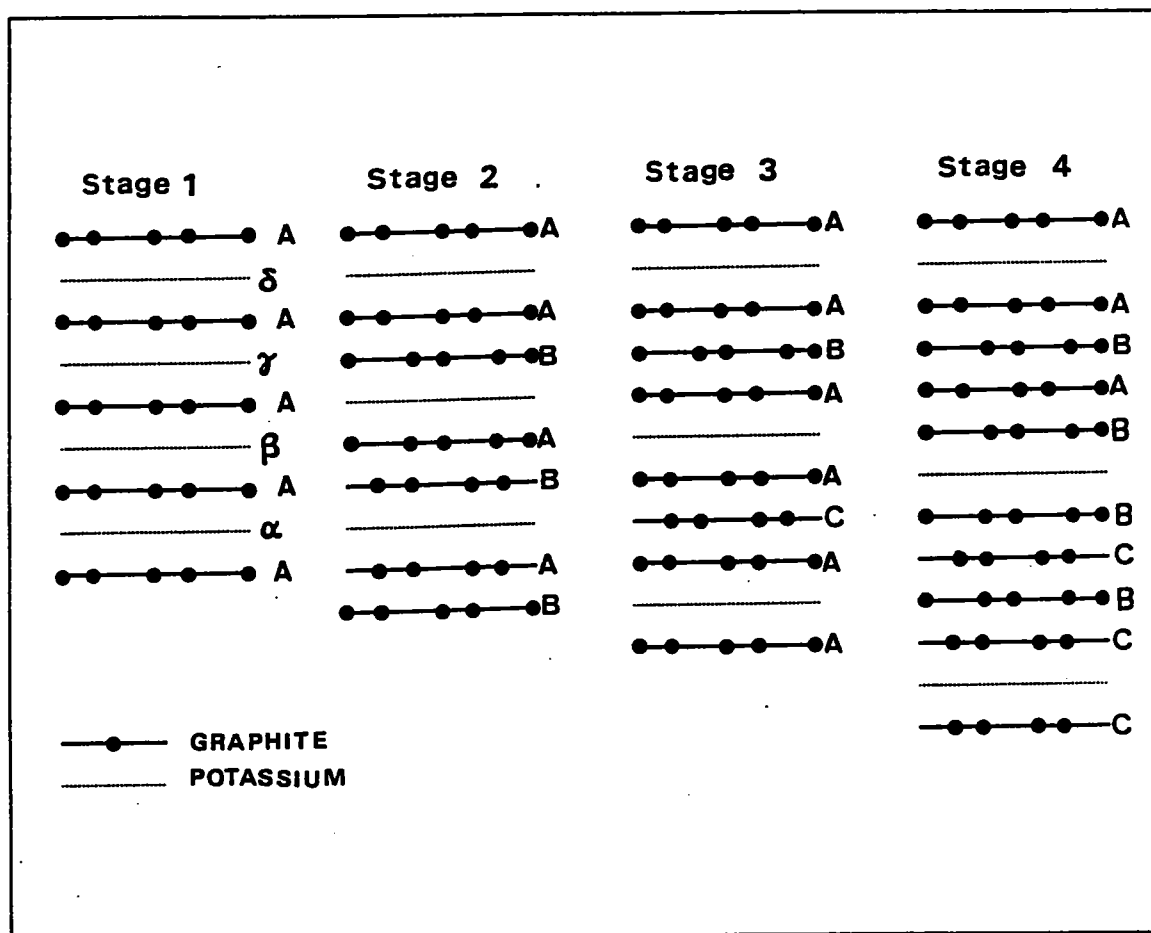


Figure I.9: Notion de stade

positions correspondant aux projections des centres des noyaux benzéniques, et sont repérés par leurs sites appelés α , β , γ et δ (fig I.10).

Les figures I.11-I.14 ont pour objet de permettre la visualisation des quatre types de structures rencontrées: structure $A_{\alpha}A_{\alpha}A_{\alpha}A_{\alpha}$ du premier stade LiC_6 , $A_{\alpha}A_{\beta}A_{\alpha}A_{\beta}$ des composés de premier stade CaC_6 , BaC_6 , EuC_6 , SmC_6 , YbC_6 , SrC_6 , $A_{\alpha}A_{\beta}A_{\gamma}A_{\alpha}$ pour les composés CsC_8 de premier stade et enfin la structure $A_{\alpha}A_{\beta}A_{\gamma}A_{\delta}$ pour les composés RbC_8 , et KC_8 . La table I.1 regroupe les différentes caractéristiques des composés de premier stade ci-dessus.

Composés	Empilement	d_{C-C} (Å)	$d_{Pi-Pi+1}$ (Å)
Graphite	AAAA	1.419	3.348
LiC_6	$A_{\alpha}A_{\alpha}A_{\alpha}A_{\alpha}$	1.433	3.706
CaC_6	$A_{\alpha}A_{\alpha}A_{\alpha}A_{\alpha}$	1.439	4.60
BaC_6	$A_{\alpha}A_{\beta}A_{\alpha}A_{\beta}$	1.434	5.255
EuC_6	$A_{\alpha}A_{\beta}A_{\alpha}A_{\beta}$	1.437	4.871
SrC_6	$A_{\alpha}A_{\beta}A_{\alpha}A_{\beta}$	1.437	4.94
SmC_6	$A_{\alpha}A_{\beta}A_{\alpha}A_{\beta}$	1.449	4.58
YbC_6	$A_{\alpha}A_{\beta}A_{\alpha}A_{\beta}$	1.440	4.573
RbC_8	$A_{\alpha}A_{\beta}A_{\gamma}A_{\delta}$	1.431	5.65
KC_8	$A_{\alpha}A_{\beta}A_{\gamma}A_{\delta}$	1.432	5.35
CsC_8	$A_{\alpha}A_{\beta}A_{\gamma}A_{\alpha}$	1.430	5.92

Table I.1: Les composés d'insertion du graphite

1.3.3.1 Les symétries des composés de premier stade

Cette partie a pour but de déterminer le groupe de symétrie et les positions des atomes de carbone et de métal dans toute la série des composés d'insertion donneurs de premier stade de la table I.1. A chacun de ces composés, un empilement ou nombre de sites (i.e nombre de plans intercalaires différents dans un type de structure donnée) bien précis leur est réservé: structure $A_{\alpha}A_{\alpha}A_{\alpha}A_{\alpha}$ pour LiC_6 , $A_{\alpha}A_{\beta}A_{\alpha}A_{\beta}$ pour $M= Ba, Ca, Eu, Sr, Sm$ et Yb , $A_{\alpha}A_{\beta}A_{\gamma}A_{\alpha}$ pour $M=Cs$ et $A_{\alpha}A_{\beta}A_{\gamma}A_{\delta}$ pour $M = Rb$ et K . Du fait de la position

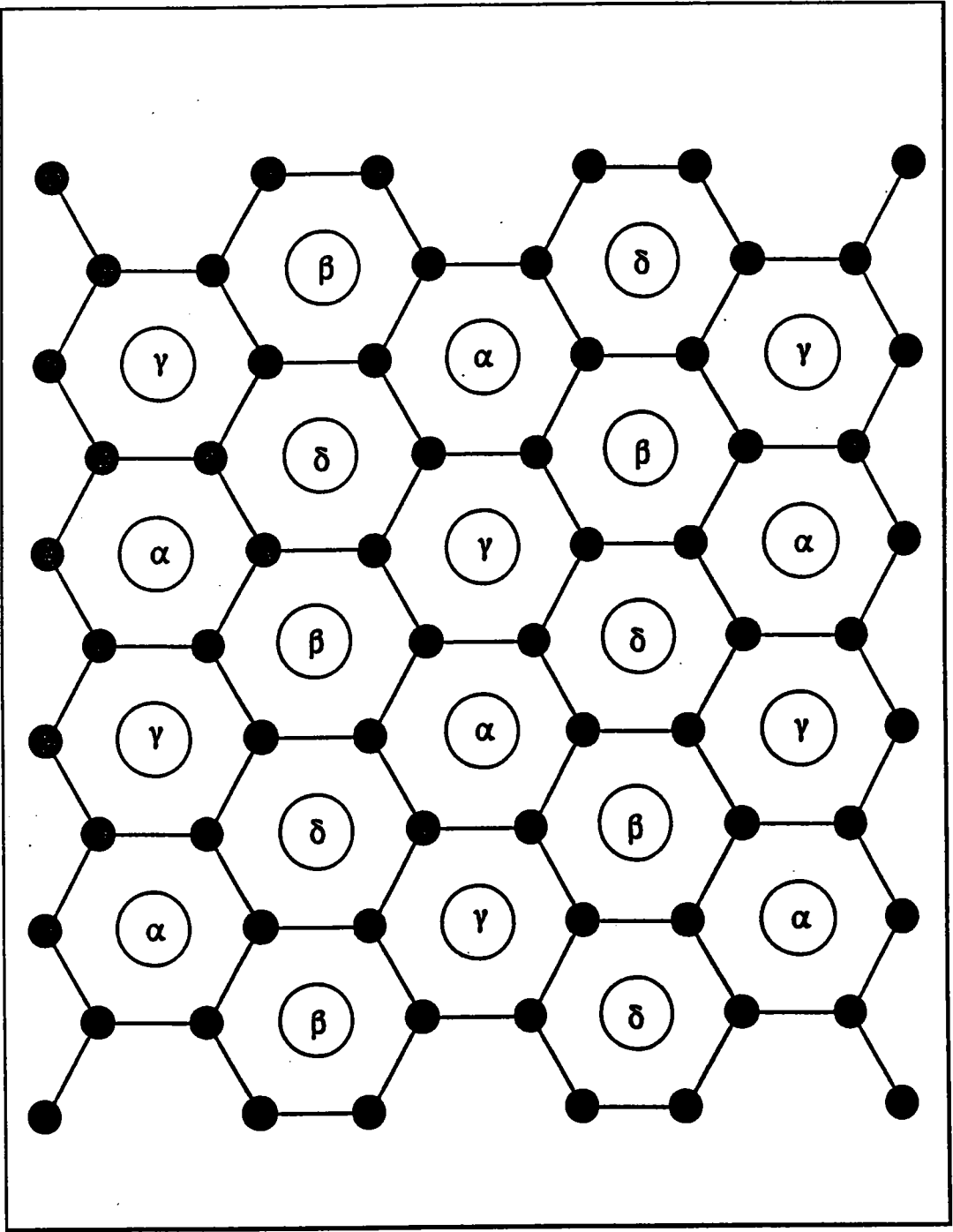


Figure I.10: Projection du composé MC_8 , quatre sites

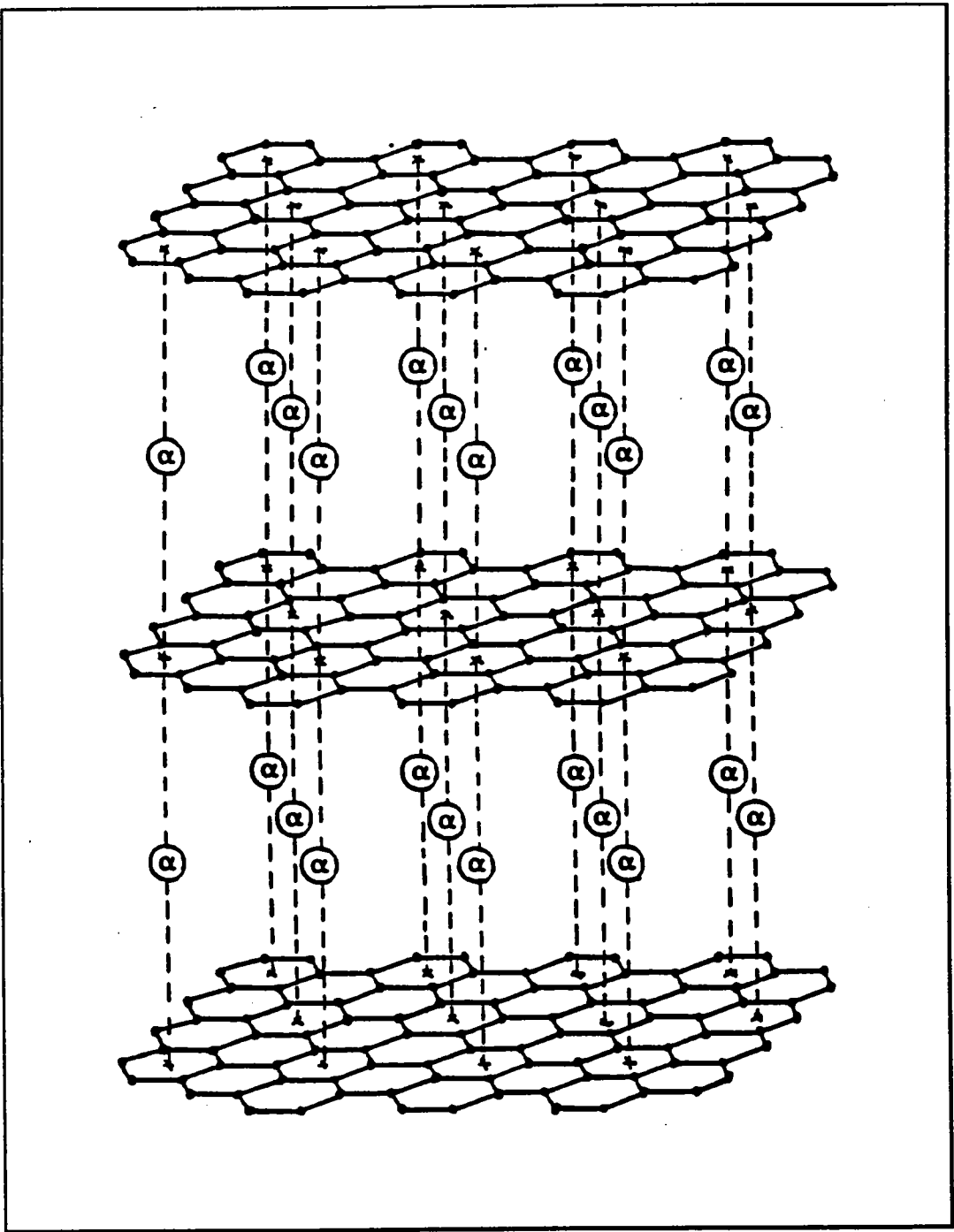


Figure I.11: Empilement $A_\alpha A_\alpha A_\alpha A_\alpha$

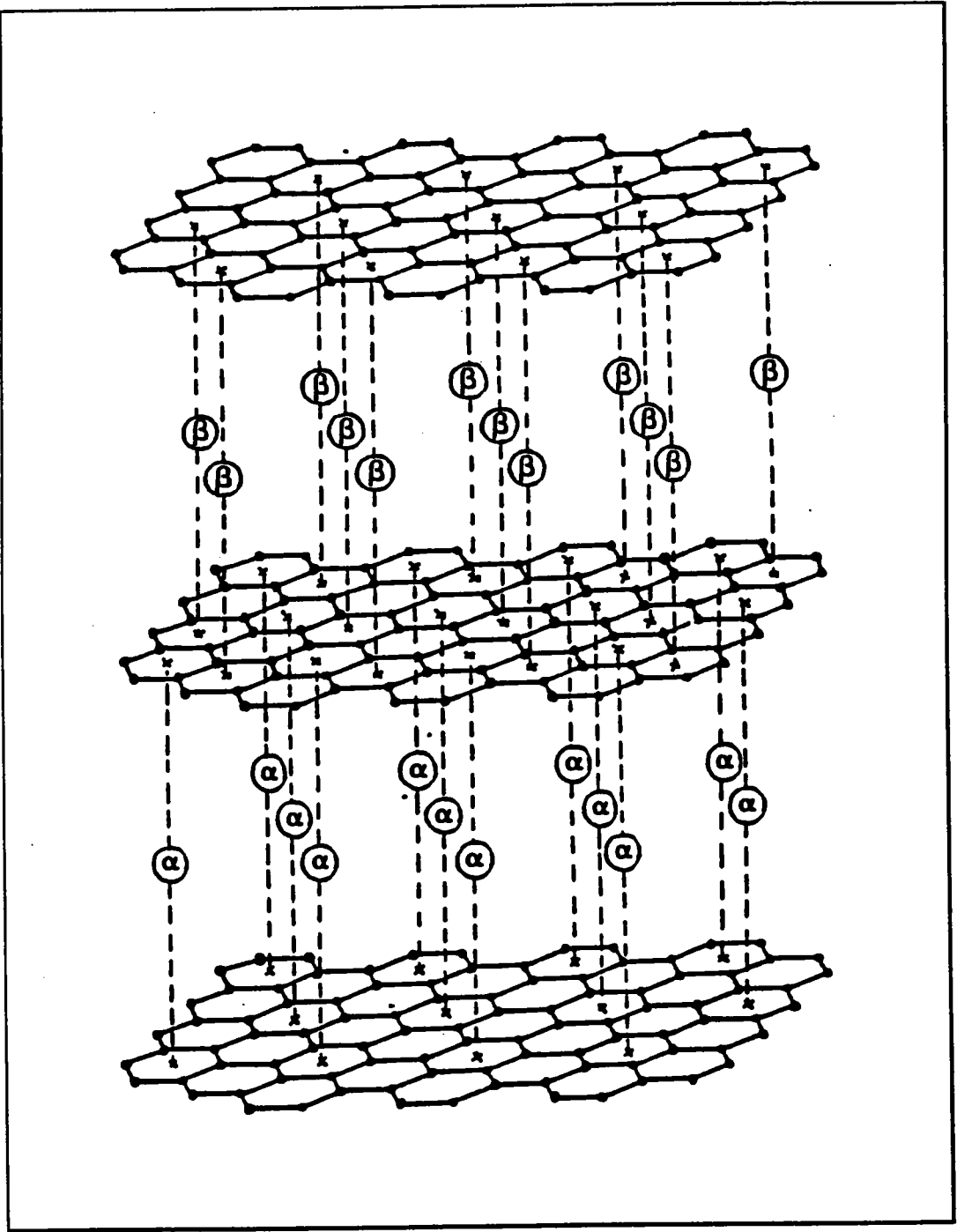
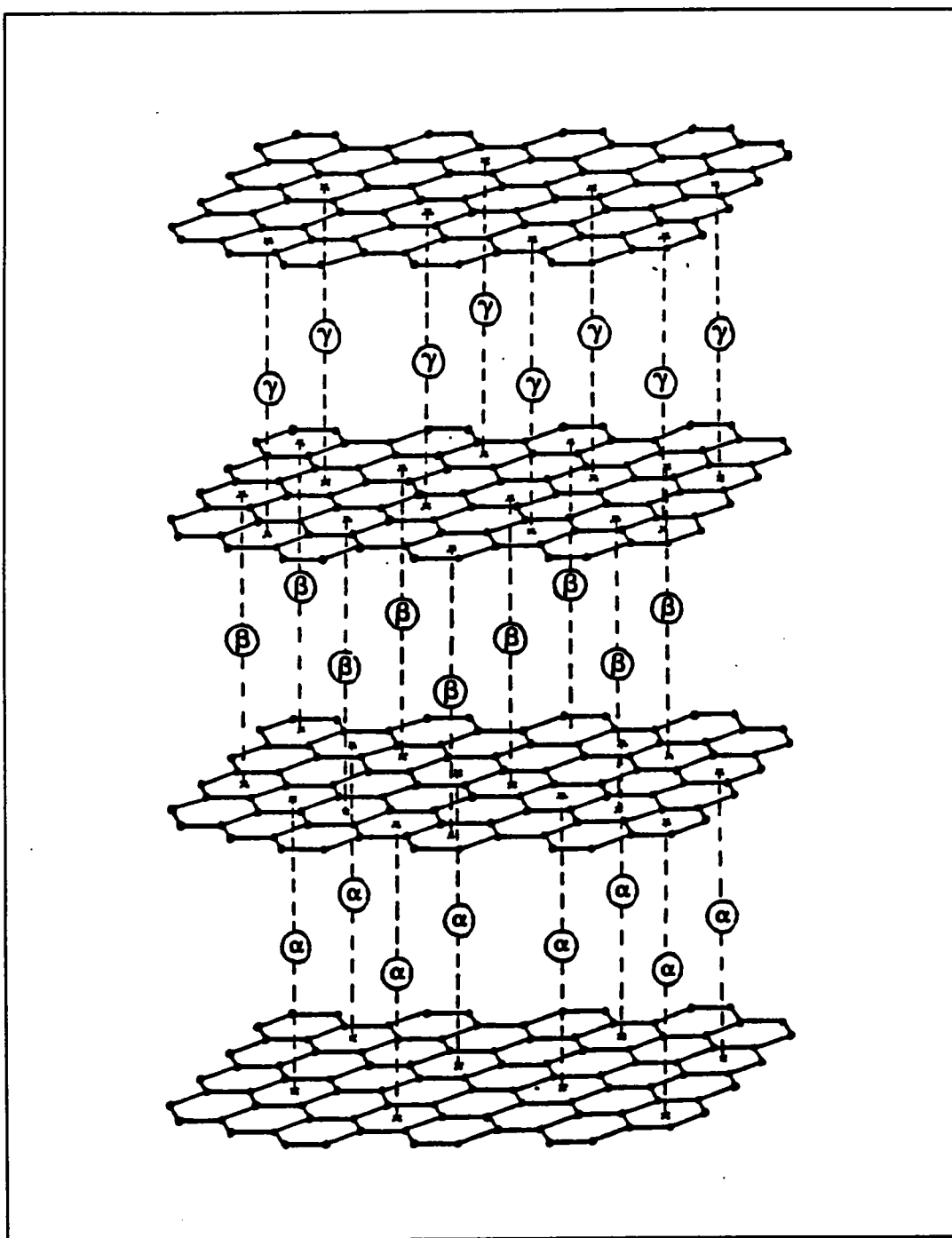


Figure I.12: Empilement $A_\alpha A_\beta A_\alpha A_\beta$

Figure I.13: Empilement $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\alpha$

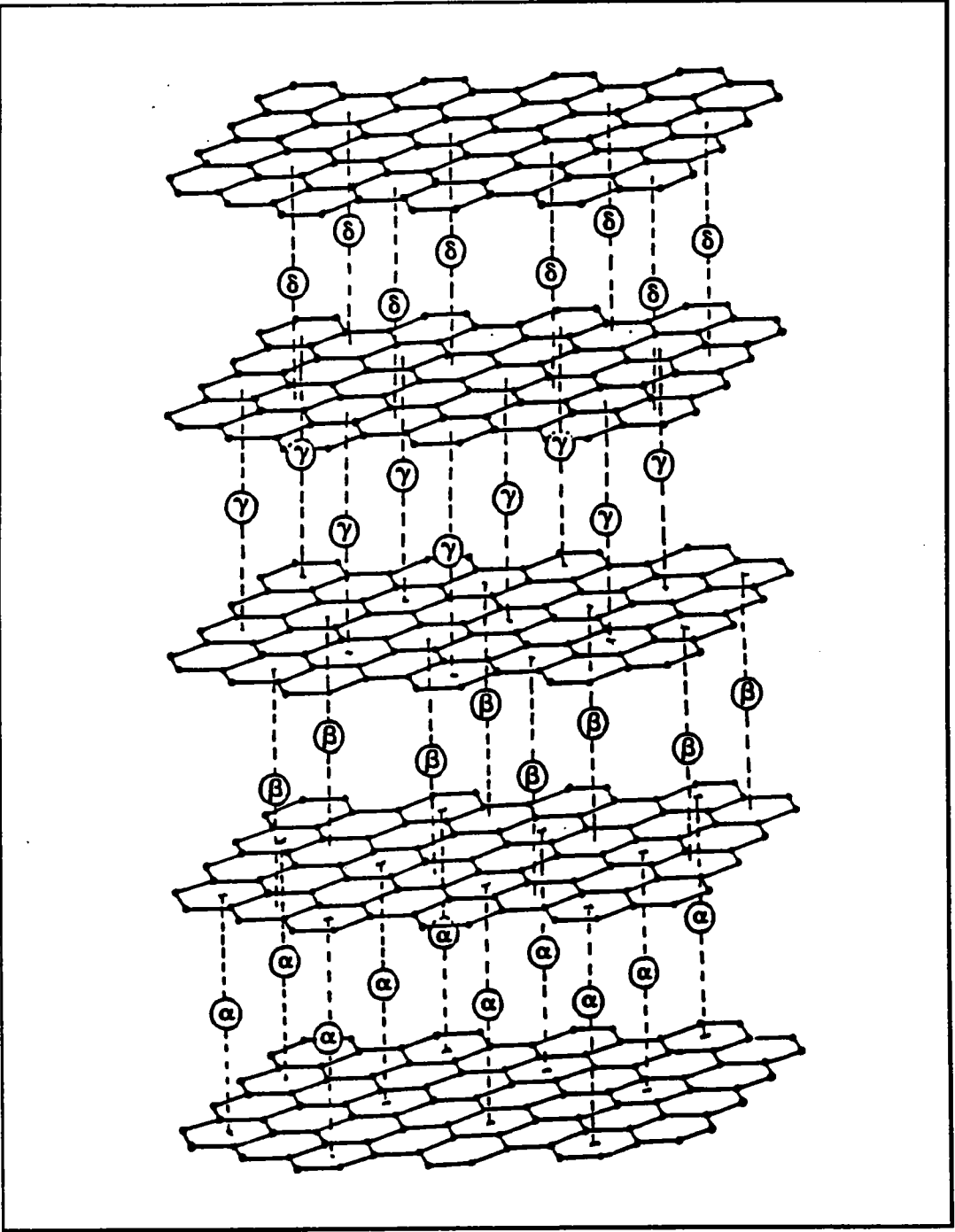


Figure I.14: Empilement $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$

différente des atomes de métal M des plans α , β , γ et δ quatre groupes de symétrie différents caractériseront ces structures.

α . Les composés de type MC_6 , un site.

Pour ces composés le groupe de symétrie est le groupe D_{6h}^1 ou $P_{6/mmm}$ des tables de WYCKOFF [12] (table A.1. de l'annexe A). Le réseau de Bravais correspondant est de type hexagonal. Un atome de Lithium et six atomes de carbone forment la maille (figures I.15 et I.16) dont les paramètres sont tels que:

$$\begin{aligned} a &= b = 3 d_{c-c} \\ c &= d_{P_i-P_{i+1}} \\ \alpha &= \beta = 90^\circ, \quad \gamma = 120^\circ \end{aligned} \tag{1.5}$$

où α , β et γ sont les angles formés respectivement par $(\vec{b}, \vec{c})$, $(\vec{a}, \vec{c})$ et $(\vec{a}, \vec{b})$.

La table I.2 regroupe les sept coordonnées des atomes de carbone et de lithium dans la base formée par les trois vecteurs a, b et c.

	Coordonnées	Atome		Coordonnées	Atome
1	(1/3; 0; 0)	C	5	(0; 2/3; 0)	C
2	(0; 1/3; 0)	C	6	(2/3; 2/3; 0)	C
3	(1/3; 1/3; 0)	C	7	(0; 0; 1/2)	Li
4	(2/3; 0; 0)	C			

Table I.2: Positions des atomes dans la cellule unitaire

En se référant à la table A.1. (table N°191 des tables de WYCKOFF) les positions des atomes de carbone sont déterminées à partir de la notation j pour x égal à 1/3. L'atome de métal M étant obtenu à partir de la notation b.

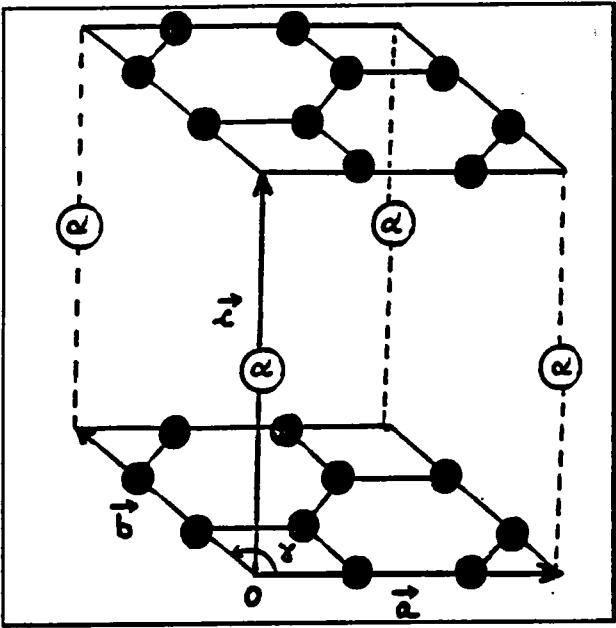


Figure I.15: Maille hexagonale des composés MC_6 de premier stade, empilement $A_\alpha A_\alpha A_\alpha A_\alpha$

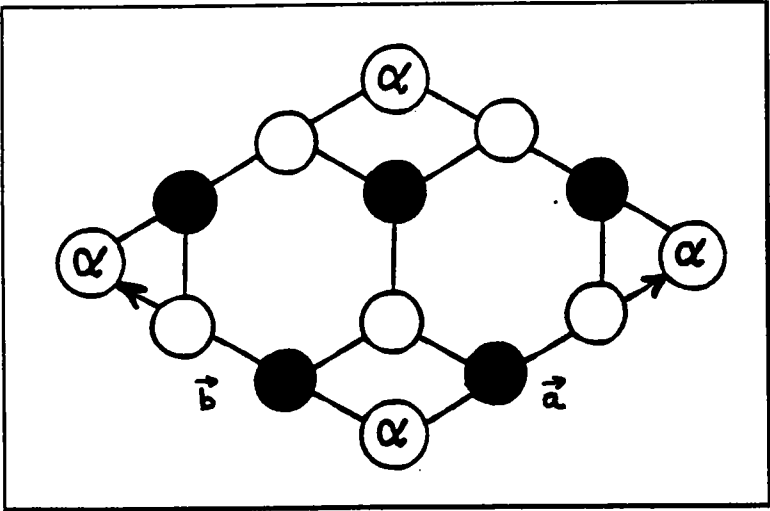


Figure I.16: Projection de la maille I.15

β . Les composés MC_6 , deux sites (M= Sr, Ba, Sm, Yb, Eu et Ca)

Le groupe de symétrie des composés MC_6 , deux sites (i.e empilement $A_\alpha A_\beta A_\alpha A_\beta$) est P_6 ou D_{6h}^4 donné table A.2. Le réseau de Bravais correspondant à cette structure est de type hexagonal où deux atomes de métal M et 12 atomes de carbone C constituent la maille de paramètres:

$$\begin{aligned} a &= b = 3 d_{c-c} \\ c &= 2 d_{P_i-P_{i+1}} \\ \alpha &= \beta = 0^\circ, \gamma = 120^\circ \end{aligned} \tag{1.6}$$

Elle est représentée figures I.17-I.18, nous en déduisons les coordonnées des atomes de carbone et de métal M . Ces coordonnées sont exprimées dans la base a, b et c décrite figure I.18;

	Coordonnées	Atome		Coordonnées	Atome
1	(1/3; 0; 0)	C	5	(0; 2/3; 0)	C
2	(2/3; 0; 0)	C	6	(2/3; 2/3; 0)	C
3	(0; 1/3; 0)	C	7	(1/3; 2/3; 1/4)	M
4	(1/3; 1/3; 0)	C	8	(2/3; 1/3 ;3/4)	M

Table I.3: Positions des atomes dans la cellule unitaire

elles sont regroupées dans la table I.3 et obtenues à partir des points de symétrie 12i pour les atomes de carbone et 2c pour les atomes M de la table n°194 de WYCKOFF, avec x égal à 1/3.

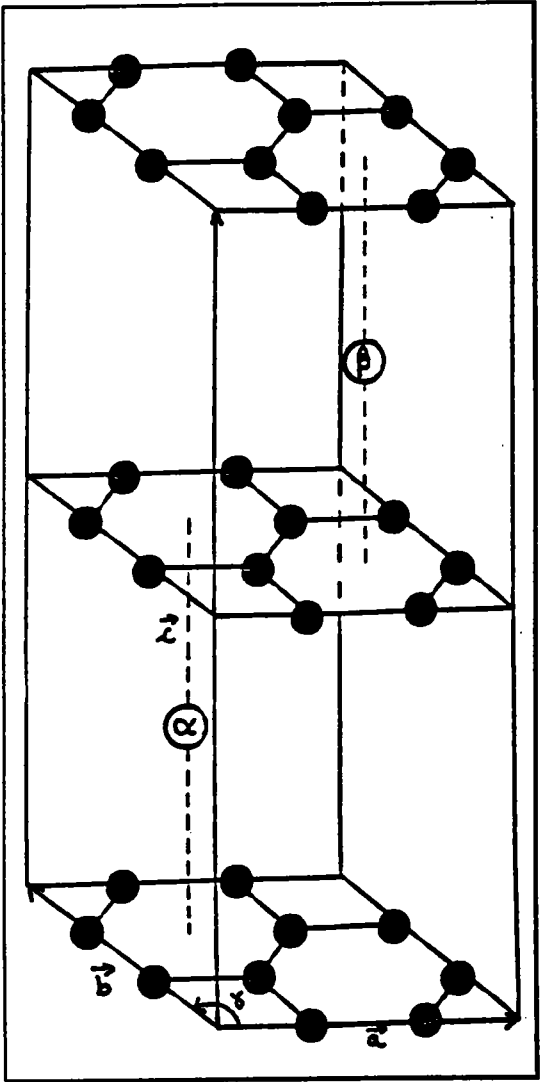


Figure I.17: Maille hexagonale des composés MC_6 , deux sites

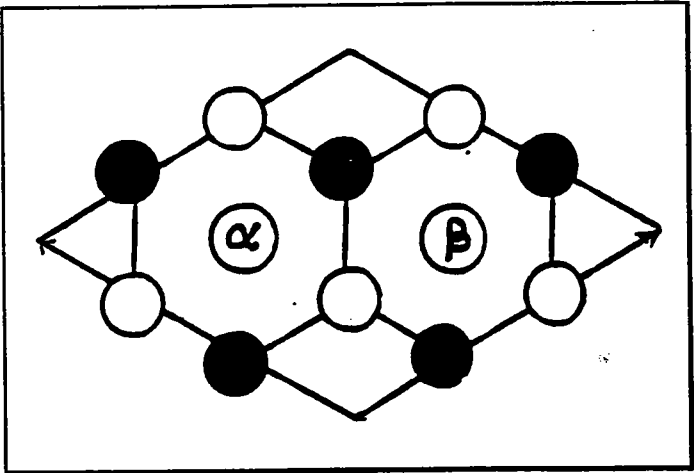


Figure I.18: Projection de la maille

γ . Les composés MC_8 , trois sites ($M \equiv Cs$)

Les composés MC_8 , empilement $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\alpha$ possèdent le groupe de symétrie P_{6_2} ou C_6^4 . Le réseau de Bravais est de type hexagonal. Les paramètres de la maille (figures I.19-I.20) sont définis par les relations (1.7)

$$\begin{aligned} a &= b = 2\sqrt{3} d_{c-c} \\ c &= 3 d_{P_i-P_{i+1}} \\ \alpha &= \beta = 0^\circ, \quad \gamma = 120^\circ \end{aligned} \tag{1.7}$$

Cette maille contient six atomes de type M pour quarante huit atomes de carbone. A partir des figures I.19 et I.20, nous déterminons les 27 coordonnées (x, y, z) des atomes M et C. Elles sont regroupées dans la table I.4., avec z prenant successivement les valeurs 1/6, 1/2 et 5/6 pour les atomes de carbone. Ces positions sont obtenues à partir des notations 6c de WYCKOFF (table A.3 de l'annexe A) pour les atomes de type C, avec

$$\begin{aligned} x &= 1/3 & y &= 1/6 & z &= 1/6 \\ x &= 1/3 & y &= 2/3 & z &= 1/6 \\ x &= 5/6 & y &= 1/6 & z &= 1/6 \\ x &= 5/6 & y &= 2/3 & z &= 1/6 \end{aligned} \tag{1.8}$$

et de la notation 3b pour les atomes de type M, avec z nul.

	Coordonnées	Atome		Coordonnées	Atome		Coordonnées	Atome
1	(1/3; 1/6; z)	C	5	(5/6; 1/6; z)	C	9	(1/2; 0; 2/3)	M
2	(1/6; 1/3; z)	C	6	(2/3; 1/3; 0)	C	10	(1/2; 1/2; 0)	M
3	(1/3; 2/3; z)	C	7	(5/6; 2/3; z)	C	11	(0; 1/2; 1/3)	M
4	(1/6; 5/6; z)	C	8	(2/3; 5/6; z)	C	12		

Table I.4: Positions des atomes dans la cellule unitaire

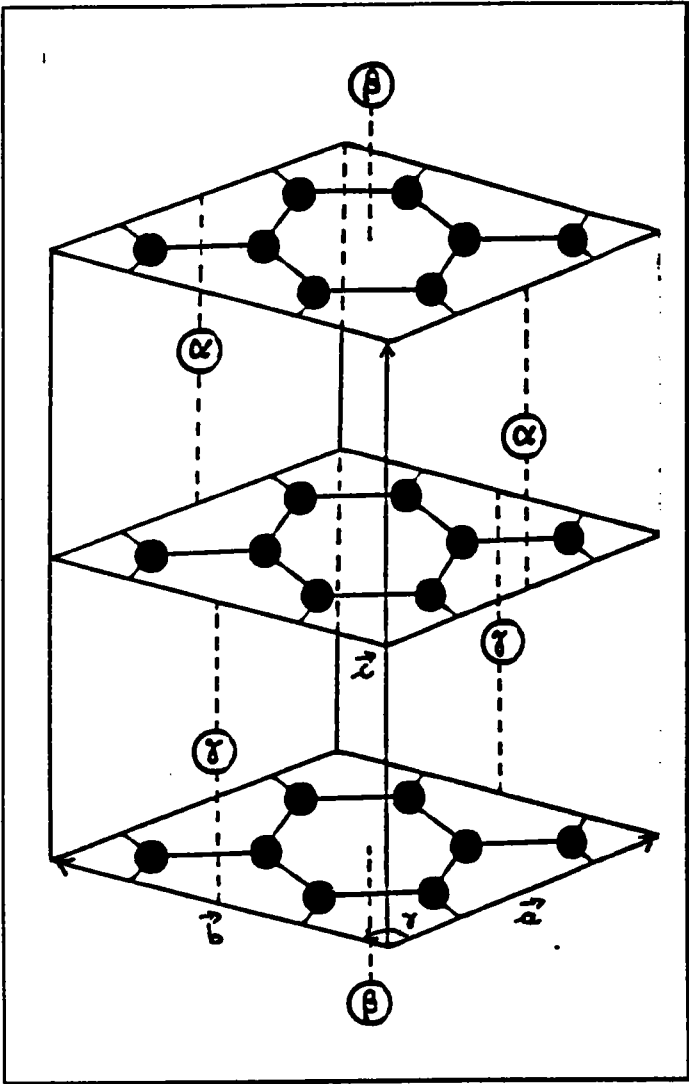


Figure I.19: Maille hexagonale des composés MC_8 , trois sites

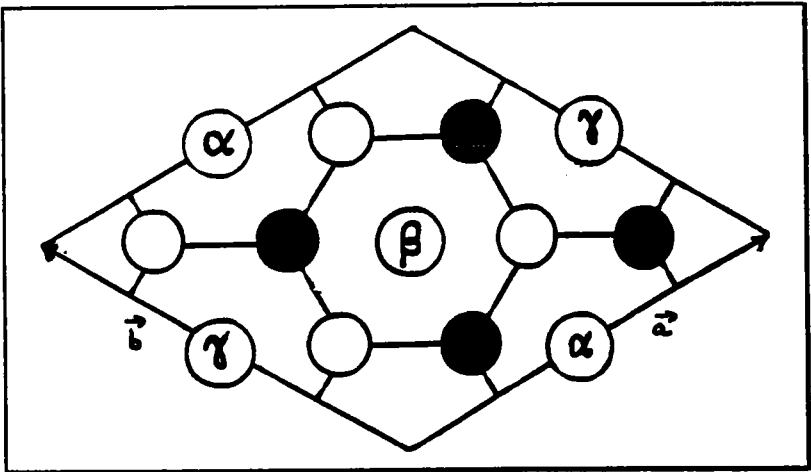


Figure I.20: Projection de la maille

δ. Les composés MC₈, quatre sites (M = K, Rb)

Le groupe de symétrie correspondant à ces structures est le groupe D_{2h}²⁴ ou Fddd. Le réseau de Bravais associé est de type orthomrhombique (figures I.21-I.22) à faces centrées dont les paramètres sont fonction des distances d_{c-c} et d_{P_i-P_{i+1}} :

$$a = \frac{\sqrt{3}}{2} d_{c-c}$$
$$b = 6 d_{c-c}$$
$$c = 4 d_{P_i-P_{i+1}}$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

(1.9)

La maille choisie compte huit atomes de métal M et soixante quatre atomes de carbone dont les vecteurs positions sont donnés dans la table I.5. Pour les atomes de type C , z prend respectivement les valeurs 1/8, 3/8, 5/8 et 7/8 . Les huit atomes de potassium sont obtenus pour une valeur de z nulle.

	Coordonnées	Atome		Coordonnées	Atome		Coordonnées	Atome
1	(1/4; 1/12; z)	C	9	(1/4; 7/12; z)	C	17	(0; 0; 0)	M
2	(3/4; 1/12; z)	C	10	(3/4; 7/12; z)	C	18	(1/2; 1/2; z)	M
3	(0; 1/6; z)	C	11	(0; 2/3; z)	C	19	(1/4;1/4;z+1/4)	M
4	(1/2; 1/6; z)	C	12	(1/2; 2/3; z)	C	20	(3/4;3/4;z+1/4)	M
5	(0; 1/3; z)	C	13	(0; 5/6; z)	C	21	(1/2; 0; z+1/2)	M
6	(1/2; 1/3; z)	C	14	(1/2; 5/6; z)	C	22	(0; 1/2; z+1/2)	M
7	(1/4; 5/12; z)	C	15	(1/4; 11/12; z)	C	23	(1/4;3/4;z+3/4)	M
8	(3/4; 5/12; z)	C	16	(3/4; 11/12; z)	C	24	(3/4;1/4;z+3/4)	M

Table I.5: Positions des atomes dans la cellule unitaire

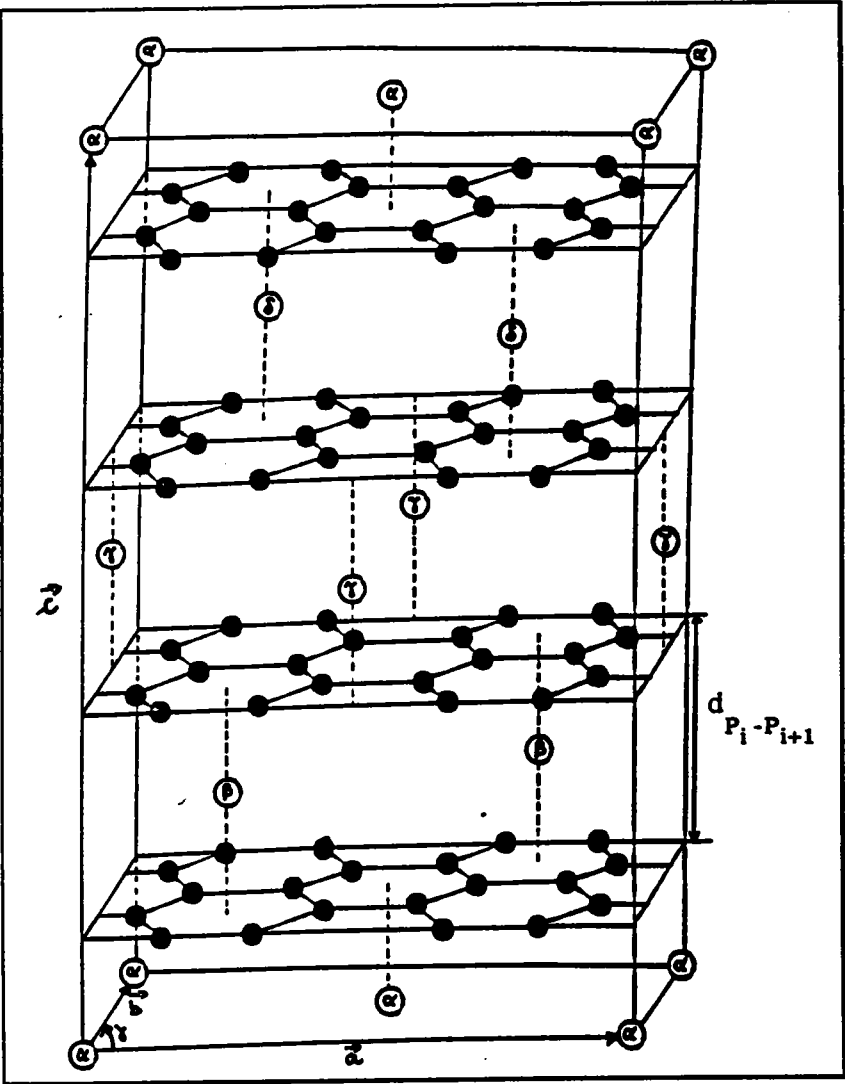


Figure I.21: Maille rhomboédrique de la structure MC_8 , quatre sites

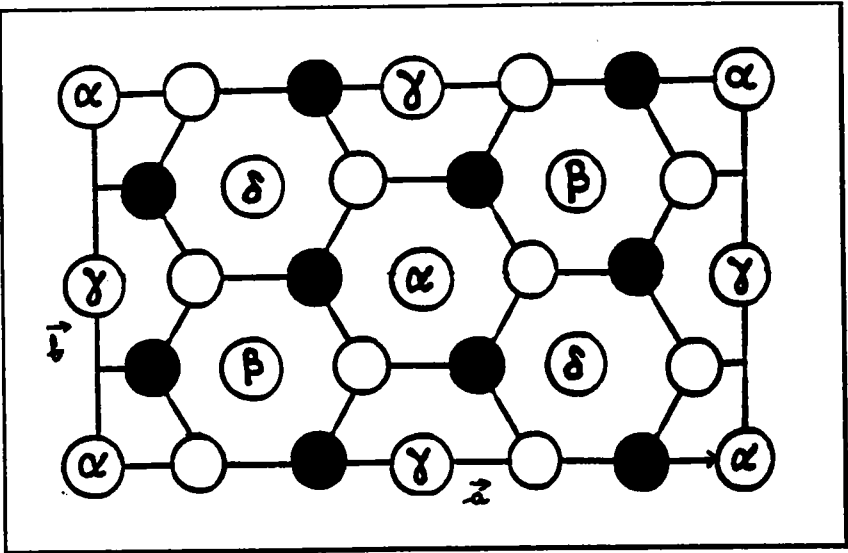


Figure I.22: Projection de la maille rhomboédrique

I.4 LES COMPOSES BINAIRES.

La synthèse de composés intercalaires du graphite peut-être réalisée en utilisant le réactif à insérer sous la forme vapeur, liquide ou solide. Si le résultat de la synthèse obéit à la formule chimique RC_n où R est le réactif, nous parlerons de composé binaire. En d'autres termes, ces composés ne contiennent qu'un seul réactif R. Ceci représente le cas le plus simple comme par exemple LiC_6 , CaC_6

A. HEROLD [6] et ses collaborateurs ont étudié les différents facteurs agissant sur la formation directe de tels composés binaires. Il est évident que sont importants, voire prépondérants, aussi bien le matériau carboné initial que les propriétés du réactif.

Outre le grand nombre de substances chimiques susceptibles d'être insérée, différents types de graphite peuvent être utilisés comme hotes des intercalants dans de nombreuses applications. Du point de vue structural, le matériau carboné le plus simple, utilisable comme matrice de C.I.G, est un éclat de monocristal de graphite. Malheureusement en raison de leur faible dimension (environ 1mm de diamètre et quelques centièmes de mm d'épaisseur) ces échantillons ne permettent pas d'effectuer de bonnes mesures des propriétés physiques des composés intercalaires obtenus. Ces expériences nécessitent des échantillons de dimensions plus importantes c'est pourquoi le matériau de départ est le graphite "Kish" obtenu par cristallisation du charbon pendant les fabrications d'acier en fusion. Ces échantillons de Kish sont constitués par plusieurs grands cristaux, ayant une structure beaucoup plus organisée que le H.O.P.G.

Les différentes méthodes utilisées pour la préparation des composés intercalaires spécifiques ont été publiés par L.B. EBERT [7], A. HEROLD [6,8], E. STUMPP [9] et M.S. et G. DRESSELHAUSS [10].

On peut réaliser des C.I.G, en partant de réactifs solides, liquides ou gazeux, bien que la synthèse utilisant la méthode de transport de vapeur (méthode des deux zones fig. I.23) soit la plus communément utilisée en vue de la préparation d'échantillons à stade bien défini.

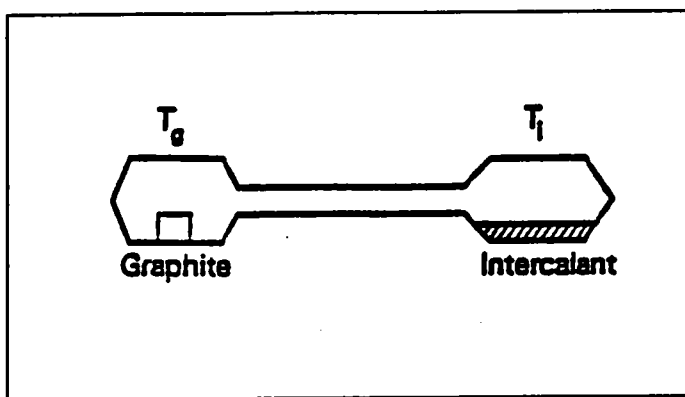


Figure I.23: Méthode des deux zones

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CHARLIER A., CHARLIER M.F. et FRISTOT D., J. Phys. Chem. Solids, 50, N°10, pp 987-996, 1989
- [2] CHARLIER A., HNIKICH D., CHARLIER M.F. , Proceedings of the 18th conference on Carbon (Edited by Worcester Polytechnic Institute, Massachussetts) pp278-279.
- [3] CHARLIER A., CHARLIER M.F., Chem. Phys. Carbon, 20, pp 59-212,(1987)
- [4] KOSTER G.F., Solid Stat. Phys. 5, 210 (1957)
- [5] UBBELOHDE A.R., Mater. Sci. Engng 31, 341 (1977)
- [6] HEROLD A., Comptes Rendus de la conférence franco-américaine, La Napoule, Mater. Sci. Engng, 21, 1-16 (1977)
- [7] EBERT L.B., A. Rev. Mater. Sci. 6, 181 (1976)
- [8] HEROLD A., Mater. Sci. Engng, 31, 1 (1977)
- [9] STUMPP E., Mater. Sci. Engng, 31, 53 (1977)
- [10] DRESSELHAUSS M.S. and DRESSELHAUSS G., Adv. Phys. 30, 139-326 (1981)
- [11] HEROLD A., Chemical Physics of Intercalation, vol 1, ed A.P. LEGRAND and S. FLANDROIS (New York : Plenum) pp 1-43 (1988)

<u>CHAPITRE II:</u> POTENTIELS D'ECHANGE ET POTENTIELS ANALYTIQUES SELF-CONSISTENTS

II.1 INTRODUCTION

II.2 LE PARAMETRE D'ECHANGE STATISTIQUE α

II.3 VALEUR OPTIMALE DU PARAMETRE D'ECHANGE

II.4 LA METHODE DE DE LAUNAY

II.5 CHARGES EFFECTIVES

**II.6 LE PARAMETRE D'ECHANGE STATISTIQUE DES COMPOSES
D'INSERTION DU GRAPHITE**

II.7 CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II:
POTENTIELS D'ÉCHANGE ET POTENTIELS ANALYTIQUES
SELF-CONSISTENTS

II.1 INTRODUCTION

Le potentiel cristallin des composés d'insertion du graphite est déterminé en superposant les potentiels coulombiens et d'échanges cristallins des atomes de carbone formant la matrice carbonée et des atomes donneurs d'électrons insérés dans la matrice graphitique:

$$W_{MC_x}^{\text{cristallin}} = W_{\text{carbone}}^{\text{cristallin}} + W_{\text{insérés}}^{\text{cristallin}} \quad (2.1)$$

où le potentiel cristallin d'un composé MC_x est fonction de la partie coulombienne et de la partie d'échange:

$$W_{MC_x}^{\text{cristallin}} = W_{\text{coulombien},x}^{\text{cristallin}} + W_{\text{coulombien},M}^{\text{cristallin}} + \alpha_{MC_x}^{\text{cristallin}} W_{\text{échange},MC_x}^{\text{cristallin}} \quad (2.2)$$

où $\alpha_{MC_x}^{\text{cristallin}}$ est le paramètre d'échange cristallin obtenu à partir des paramètres d'échange α des différents atomes constituant les C.I.G déterminés ci-dessus.

II.2 LE PARAMETRE D'ÉCHANGE STATISTIQUE α

Les fonctions d'onde et potentiels atomiques des différents atomes composant les C.I.G sont obtenus au moyen de la méthode self consistente de HARTREE-FOCK dans laquelle apparaît un terme d'échange. Ce terme, négatif, n'est en fait qu'une conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Il améliore la stabilité.

La méthode $X\alpha$ ordinairement utilisée [2] est une approximation statistique. K. SCHWARZ [3] a déterminé les valeurs α satisfaisant le théorème du viriel pour les atomes de numéro atomique variant de un à quarante et un.

Une autre possibilité est donnée par l'approximation de la densité locale.

La méthode développée pour la détermination du paramètre d'échange statistique α est une modification de la théorie $X\alpha$ de SLATER [4]. Cette méthode détermine pour un atome ou une valeur de Z donnée et pour une valeur initiale de α , le potentiel $W^{\text{atomique}}(r)$ en utilisant les fonctions d'onde self consistentes de HARTREE-FOCK.

Ensuite une expression polynomiale pour la quantité $rW^{\text{atomique}}(r)$ est obtenue à partir de la méthode des moindres carrés [5]. Le premier terme de cette quantité doit être égal à $-Z$ (condition exigée pour déterminer le paramètre d'échange statistique α [6]).

II.3 VALEUR OPTIMALE DU PARAMETRE D'ÉCHANGE.

En adaptant la méthode de E.E. LAFON et C.C LIN [7], le potentiel et les fonctions d'onde atomiques du carbone et des éléments insérés sont obtenus à partir des tables de valeurs numériques du programme [8] de résolution des équations monoélectroniques de HARTREE-FOCK. Ces deux quantités sont données en fonction de la distance r exprimée en rayon de Bohr. L'unité du potentiel atomique étant le Hartree.

Pour le potentiel atomique, la fonction intéressante est la quantité $rW(r)$ qui, lorsque r tend vers zéro, doit tendre vers $-Z$ (Z est le numéro atomique).

Les valeurs tabulées de $rW(r_i)$ sont alors remplacées avec l'aide d'une méthode des moindres carrés [5] par la forme polynomiale suivante:

$$rW^{\text{atomique}}(r) = \sum_{n=0}^N a_n r^n \quad \text{avec } N=7 \quad (2.3)$$

Le degré N du polynôme (2.3) correspond à un "khi carré" minimal: la précision obtenue sur le potentiel est d'environ 10^{-5} Hartree.

Pour que la valeur α obtenue vérifie la condition exigée dans le paragraphe II.1 précédent, le coefficient a_0 doit tendre vers la quantité $-Z$ (cf table 2.1) lorsque r tend vers zéro:

$$a_0 = -Z \quad (2.4)$$

Les valeurs de α pour Z variant de un à cinquante cinq sont rassemblées dans la table (II.2) où sont données en dernière colonne les valeurs α déterminées par K. SCHWARZ.

L'égalité (2.3) devant vérifier le théorème du viriel et la condition (2.4) lorsque l'on se rapproche du noyau [9] ($r \rightarrow 0$), soit:

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW^{\text{atomique}}(r) = -Z = a_0 \quad (2.5)$$

Cette dernière condition n'est pas vérifiée en utilisant dans la résolution des équations de HARTREE-FOCK les valeurs des paramètres d'échange statistiques α de K. SCHWARZ ou de S. SLATER.

Les coefficients a_0 du polynôme représentant le potentiel atomique de l'atome de carbone et vérifiant le théorème du viriel sont :

$$\begin{aligned} & -6.0073204, \text{ inférieur à } -6 \text{ pour } \alpha_{\text{Slater}} = 1 \\ & -5.9956670, \text{ supérieur à } -6 \text{ pour } \alpha_{\text{Schwarz}} = 0.75847 \end{aligned}$$

Atomes Coefficients	Hydrogène	Hélium	Lithium	Beryllium	Bore
a_0	-1.0000000	-1.9999998	-2.9999999	-3.9999998	-4.9999995
a_1	0.0	1.6381423	3.5372465	4.8453506	6.9838140
a_2	0.0	-0.8660908	-2.3169583	-3.4982822	-6.1258077
a_3	0.0	0.2074265	0.7398659	1.3684979	3.0749034
a_4	0.0	-0.0256975	-0.1268696	-0.3022212	-0.8796475
a_5	0.0	0.0016864	0.0118905	0.0372995	0.1399245
a_6	0.0	-0.0000561	-0.0005721	-0.0023862	-0.0114563
a_7	0.0	-0.0000074	0.0000110	0.0000613	0.0003750

Atomes Coefficients	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Néon
a_0	-5.9999999	-6.9999998	-7.9999999	-8.9999999	-9.9999995
a_1	9.5086174	12.397442	15.611865	19.188108	23.126130
a_2	-9.5800426	-13.915448	-19.020931	-25.084870	-32.169038
a_3	5.7367804	9.5729510	14.515100	20.884537	28.852347
a_4	-1.9811203	-3.8501335	-6.5759279	-10.476124	-15.810071
a_5	0.3808728	0.8652506	1.6766758	2.9802510	4.9522357
a_6	-0.0376394	-0.0999993	-0.2205514	-0.4389578	-0.8062415
a_7	0.0014849	0.0046120	0.0115949	0.0258851	0.0526536

Table II.1: Coefficients a_n

Les nouveaux paramètres d'échange statistiques α satisfaisant à la relation (2.5) sont représentés figure II.1 en fonction du numéro atomique Z des différents atomes considérés et des couches d'états. Une comparaison avec les valeurs calculées par K. SCHWARZ est effectuée figure II.2.

Ils sont classés selon les niveaux atomiques de ceux-ci. En examinant cette courbe avec attention, excepté l'atome de Lithium ($Z=3$), le paramètre α suit une loi linéaire avec le numéro atomique Z . Cette exception peut-être expliquée par les propriétés physiques et chimiques communes aux atomes de Lithium et de Magnésium [10]. Les rayons atomiques et

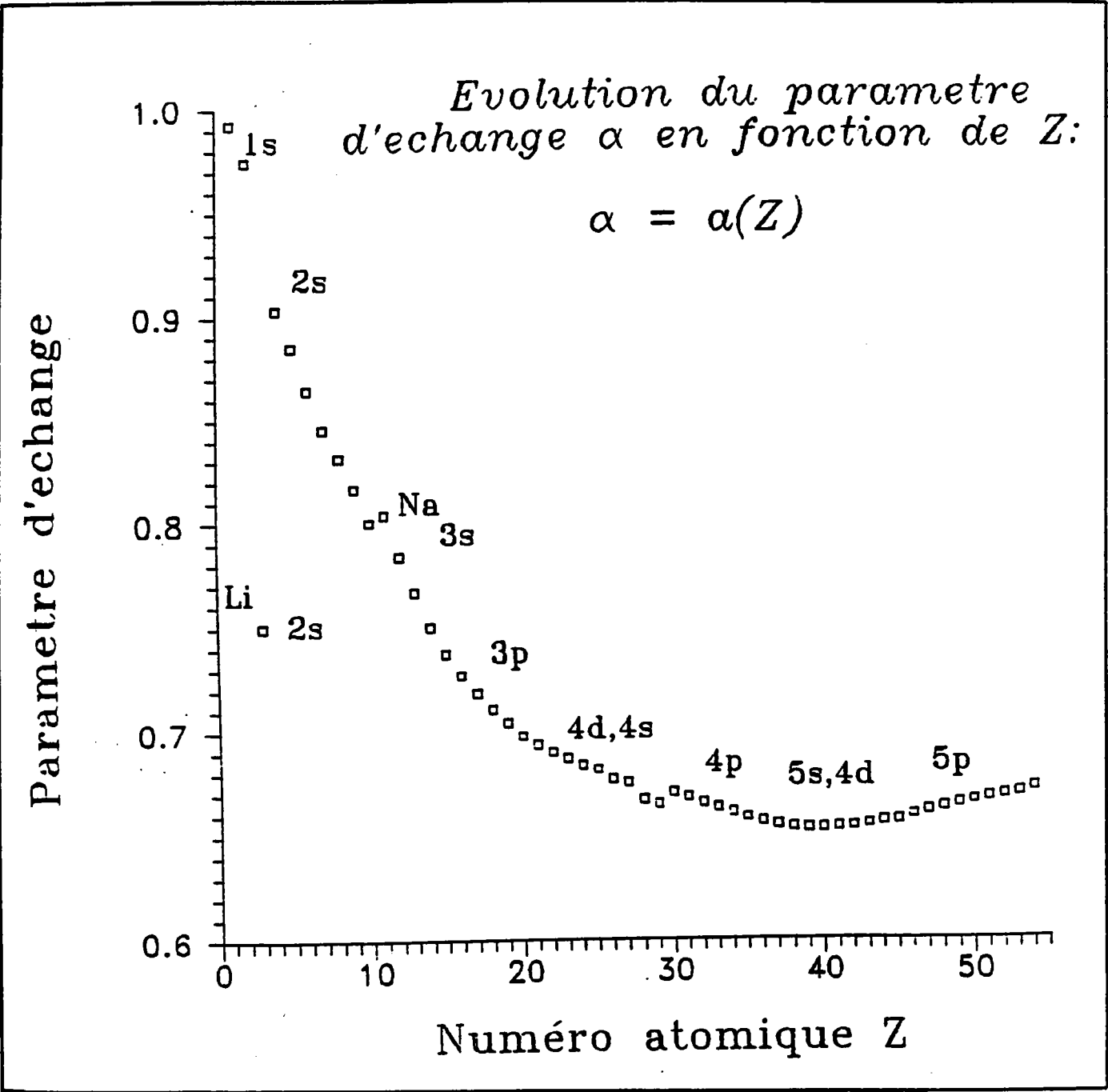


Figure II.1: Evolution du parametre d'echange α

Comparaison du paramètre
d'échange α avec α_{Schwarz} :

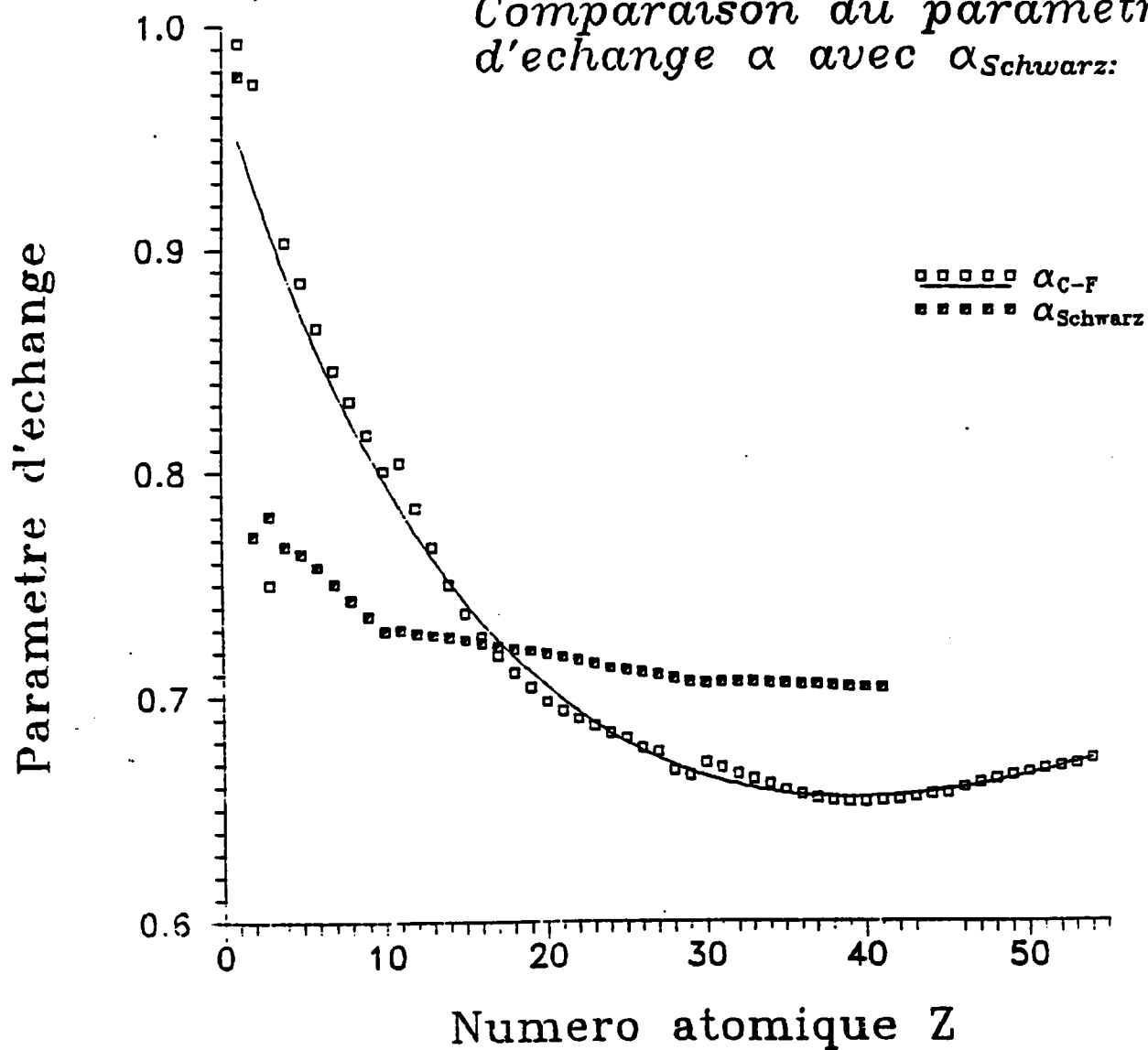


Figure II.2: Comparaison du paramètre d'échange α avec α_{Schwarz}

ioniques pour ces deux atomes sont très proches (table II.2), c'est pourquoi, il n'est pas surprenant que les valeurs α_{Li} et α_{Mg} soient très proches également.

Les paramètres d'échange α tabulés (table II.3) sont alors remplacés par une expression polynomiale $\alpha(Z)$ pour des valeurs de Z variant de un à cinquante six:

$$\alpha(Z)=1.0227338-(3.13440463\text{E-}02) Z + (1.0790689\text{E-}03) Z^2 - (1.8057736\text{E-}05) Z^3 + (1.2723317\text{E-}07) Z^4 -(9.1974322\text{E-}11) Z^5 \tag{2.6}$$

Cette relation n'a pas de sens physique mais elle est intéressante dans l'évaluation systématique des quantités α .

Caractéristiques	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg
r_{atome} (nm)	0.123	0.157	0.203	0.216	0.235	0.136
r_{ionique} (nm)	0.068	0.097	0.133	0.147	0.167	0.066
T-fusion (°C)	180.54	97.83	63.65	36.00	28.45	651
T-vaporisation (°C) (760 mm de Hg)	1330	881.3	757	696	670	1107

Table II.2: propriétés physiques des métaux alcalins

Les valeurs α ainsi déterminées, permettent l'évaluation des énergies associées aux différents electrons des atomes considérés (cf table II.4). Ces dernières sont peu différentes de celles obtenues par F. HERMANN et S. SKILLMAN [11]. Les énergies des orbitales de la table II.4 ne doivent pas être interprétées comme des énergies d'ionisation mais à des énergies associées à des états de transitions de SLATER (la moitié d'un électron est enlevé de l'orbitale respective).

Atomes	α	α Schwarz	Atomes	α	α Schwarz
Hydrogène	0.99210	0.97804	Cuivre	0.66684	0.70635
Hélium	0.97440	0.77236	Zinc	0.66496	0.70619
Lithium	0.75057	0.78087	Gallium	0.67033	0.70644
Béryllium	0.90322	0.76756	Germanium	0.66799	0.70645
Bore	0.88531	0.76452	Arsenic	0.66562	0.70630
Carbone	0.86499	0.75847	Sélénium	0.66317	0.70606
Azote	0.84614	0.75118	Brome	0.66075	0.70576
Oxygène	0.83238	0.74367	Krypton	0.65842	0.70544
Fluorine	0.81722	0.73651	Rubidium	0.65639	0.70525
Néon	0.80076	0.72997	Strontium	0.65490	0.70480
Sodium	0.80429	0.73044	Yttrium	0.65386	0.70440
Magnésium	0.78456	0.72850	Zirconium	0.65328	0.70398
Aluminium	0.76690	0.72795	Niobium	0.65318	0.70357
Silicium	0.75029	0.72696	Molybdène	0.65344	/
Phosphore	0.73752	0.72569	Technétium	0.65402	/
Sulfure	0.72738	0.72426	Ruthénium	0.65505	/
Chlore	0.71884	0.72277	Rhodium	0.65633	/
Argon	0.71110	0.72131	Palladium	0.65729	/
Potassium	0.70407	0.72072	Argent	0.65956	/
Calcium	0.69790	0.71941	Cadmium	0.66133	/
Scandium	0.69367	0.71793	Indium	0.66303	/
Titane	0.69016	0.71648	Etain	0.66467	/
Vanadium	0.68708	0.71506	Antimoine	0.66620	/
Chrome	0.68387	0.71296	Tellure	0.66760	/
Manganèse	0.68178	0.71228	Iode	0.66887	/
Fer	0.67948	0.71094	Xénon	0.66998	/
Cobalt	0.67709	0.70966	Césium	0.67220	/
Nickel	0.67554	0.70843	Baryum	0.67109	/

Table II.3: Paramètres d'échange

Atome	1s	2s	2p	3s	3p
H	-0.5000000				
He	-0.8494861				
Li	-1.9136961	-0.1954998			
Be	-4.2085602	-0.2851145			
B	-6.9839106	-0.4324529	-0.2239892		
C	-10.407454	-0.5986888	-0.2949546		
N	-14.496987	-0.7824002	-0.3698890		
O	-19.268473	-0.9859532	-0.4498769		
F	-24.709796	-1.2071920	-0.5329331		
Ne	-30.821524	-1.4458983	-0.6186740		
Na	-38.227508	-2.1584867	-1.1462035	-0.1822793	
Mg	-46.493087	-3.0331728	-1.8411309	-0.2260723	
Al	-55.653294	-4.0669634	-2.6918396	-0.3243445	-0.1534177
Si	-65.645354	-5.2039844	-3.6418920	-0.4343698	-0.1973162
P	-76.489602	-6.4526460	-4.6996692	-0.5476365	-0.2465484
S	-88.187355	-7.8168651	-5.8692245	-0.6648939	-0.2996073
Cl	-100.73699	-9.2980306	-7.1520158	-0.7868471	-0.3561079
Ar	-114.13569	-10.896349	-8.5482681	-0.9137719	-0.4158021
K	-128.65334	-12.876787	-10.323730	-1.2733953	-0.6846694

Table II.4: Energies des transitions d'états

II.4 LA METHODE DE DE LAUNAY [16]

La méthode de DE LAUNAY [15] permet de construire un potentiel adapté au calcul de dynamique cristalline . Le potentiel est défini par la relation:

$$W(r) = W_{atomique}(r) + W^2_{corps}(r)$$
 (2.7)

où $W_{atomique}(r)$,potentiel atomique self-consistent de HARTREE-FOCK, est fonction du potentiel coulombien $W_{coulombien}(r)$ et du potentiel d'échange $W_{échange}(r)$:

$$W_{atomique}(r) = W_{coulombien}^{atomique} + \alpha W_{échange}^{atomique}$$
 (2.8)

et $W^2_{corps}(r)$ est le potentiel à deux corps, du type BORN MAYER modifié [15]:

$$W^2 \text{ corps}(r) = A_1(r-r_a)^2 \exp(-r/\rho) + A_2(r-r_c)^2 \exp(-r/\rho) \quad (2.9)$$

Les constantes de forces α_1, α_2 et α_3 , α'_1 et α'_3 sont obtenues à partir des dérivées premières et secondes du potentiel $W(r)$ et définies avec l'aide de la relation (2.10):

$$\alpha_i = \left[\frac{d^2}{dr^2} \right] W(r) \quad (2.10)$$

$$\alpha'_i = \frac{1}{r} \left[\frac{d}{dr} \right] W(r) \quad (2.11)$$

Les courbes de dispersion de phonon pour le graphite sont utilisées pour déterminer les valeurs α_i et α'_i . Elles permettent la détermination de la fréquence de vibration au point Γ de la zone de Brillouin (centre de la zone).

Les cinq coefficients r_a , r_c , A_1 , A_2 et ρ de la relation (2.9) sont fittés jusqu'à ce que l'expression analytique (2.7) donne un bon accord entre les valeurs expérimentales de α_i et α'_i et celles obtenues lorsque l'on considère les équations (2.10) et (2.11).

Lorsque les valeurs de α_{Schwarz} sont utilisées, les paramètres de stabilité r_a et r_c sont différents des distances carbone-carbone d_{C-C} et $d_{P_i-P_{i+1}}$ (table II.5). Par contre, pour les valeurs de α déterminées ci-dessus, une très bonne corrélation avec les valeurs graphitiques expérimentales est observée.

	d_{C-C} (Å)	$d_{P_i-P_{i+1}}$ (Å)
H.C. Gupta [15]	1.330	3.180
α_{Schwarz}	1.350	3.320
α_{C-F}	1.417	3.339
Graphite	1.419	3.349

Table II.5: Paramètres de stabilité

En conclusion, les valeurs α déterminées dans le paragraphe précédent permettent d'améliorer les résultats obtenus par H.C. GUPTA et d'obtenir une très bonne corrélation avec les distances graphitiques. Nous pouvons à présent évaluer pour chaque composé M les potentiels coulombiens, d'échanges et fonctions d'onde atomiques à partir du programme de J.P. DESCLAUX [8] pour le paramètre d'échange statistique associé et tabulé table II.3.

II.5 CHARGES EFFECTIVES

Le programme de J.P. DESCLAUX [8] utilisé précédemment nous fournit les valeurs tabulées de la partie radiale des fonctions d'onde atomiques en fonction de la distance r exprimée en rayon de Bohr.

Un premier fittage des fonctions d'onde $1s$ sous la forme de SLATER

$$R_{1s} = 2(Z_{1s}^*)^{3/2} \exp(-Z^* r) \quad (2.12)$$

retourne un très bon "khi-carré" (de l'ordre de 10^{-6}).

On note Z_{1s}^* la valeur de la charge effective basée sur la règle de J.C. SLATER [4] et $R_{1s}(r)$ la partie radiale de la fonction d'onde pour l'électron $1s$.

D'autres auteurs ont également déterminé cette quantité Z^* ; la valeur de χ^2 est alors largement supérieure. La table (II.6) compare les valeurs proposées par E. CLEMENTI et D.L. RAIMONDI [12], notées Z_{C-R} , celles de J.C. SLATER notées Z_S et les valeurs obtenues au laboratoire de Physique du Solide par A. CHARLIER et D. FRISTOT notées Z_{C-F} . La valeur $Z_{C-F} = 18.5086$ correspond à l'élément potassium K.

Atome	H							He
Z _S	1.000							1.70
Z _{C-R}	1.000							1.6875
Z _{C-F}	1.000							1.6815
Atome	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z _S	2.70	3.70	4.70	5.70	6.70	7.70	8.70	9.70
Z _{C-R}	2.6906	3.6848	4.6795	5.6727	6.6651	7.6579	8.6501	9.6421
Z _{C-F}	2.6615	3.7179	4.6971	5.6766	6.6572	7.6403	8.6235	9.6067
Atome	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z _S	10.70	11.70	12.70	13.70	14.70	15.70	16.70	17.70
Z _{C-R}	10.6259	11.6089	12.5910	13.5745	14.5578	15.5409	16.5239	17.5075
Z _{C-F}	10.5673	11.5814	12.5673	13.5542	14.5431	15.5333	16.5245	17.5163

Table II.6: Charges effectives

II.6 LE PARAMETRE D'ECHANGE STATISTIQUE DES COMPOSES
D'INSERTION DU GRAPHITE

A partir des résultats précédents, le paramètre d'échange α_{cristal} est établi afin de construire le potentiel cristallin [13] de la série des C.I.Gs étudiée.

En se basant sur la technique employée par D.P DIVINCENZO [14] le paramètre $\alpha_{\text{cristallin}}$ est évalué. Il est calculé en partant des deux relations (2.13) suivantes:

$$\alpha_{\text{MC}_6}^{\text{cristallin}} = \frac{6\alpha_{\text{C}}^{\text{atomique}} + \alpha_{\text{M}}^{\text{atomique}}}{7} \tag{2.13a}$$

et,

$$\alpha_{\text{MC}_8}^{\text{cristallin}} = \frac{8\alpha_{\text{C}}^{\text{atomique}} + \alpha_{\text{M}}^{\text{atomique}}}{9} \tag{2.13b}$$

pour les composés de type MC₆ (M=Li, Ba,) et de type MC₈ (M=K,Rb,Cs) de premier stade. La table (II.7) rassemble ces valeurs pour les composés d'insertion donneurs du graphite. Celles-ci permettront l'évaluation du potentiel d'échange des composés intercalaires.

Composé	α_{cristal}	Composé	α_{cristal}
Graphite	0.86499	EuC ₆	0.84961
LiC ₆	0.84864	YbC ₆	0.86304
CaC ₆	0.84112	KC ₈	0.84334
SrC ₆	0.83498	RbC ₈	0.84181
BaC ₆	0.83729	CsC ₈	0.84357
SmC ₆	0.84830		

Table II.7 : Paramètre d'échange cristallin des C.I.Gs

II.7 CONCLUSION

L'intérêt de ces calculs est d'obtenir les fonctions d'onde et potentiels atomiques sous forme analytique et non tabulée, nécessaires au calcul de bandes rigides. Si les propriétés électriques sont assez bien connues pour le graphite il n'en est pas de même pour ces composés d'insertion donneurs de premier stade. Néanmoins l'arrangement hexagonal des atomes de carbone étant préservé dans les C.I.G, quoiqu'avec un empilement différent (cf chapitre I) il est d'un intérêt certain de débiter l'étude à partir des propriétés électroniques du graphite .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FRISTOT D., CHARLIER A., CHARLIER M.F., S and L. LANG., J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991), 5323-5333
- [2] SLATER J.C., JOHNSON K.H., Phys.Rev,5 (1972), 844
- [3] SCHWARZ K., Phys. Rev. B, 5, n°7 (1972), 2466
- [4] SLATER J.C., Phys. Rev. 36, 57 (1930)
- [5] PRESS W.H. et al, Numerical Recipes (Cambridge University Press, 1985).
- [6] CHARLIER A., FRISTOT D., CHARLIER M.F., LANG S. et L., Carbon, 28, 251 (1990)
- [7] LAFON E.E., LIN C.C., Phys. Rev.,152, n°2 (1966), 579
- [8] DESCLAUX J.P., Computer Physics Communication, 1 (1969), 216
- [9] COHEN TANNOUDJI C., DIU B. et LALOE F., Mécanique quantique, Hermann, Paris (1973)
- [10] PASCAL P., Nouveau traité de chimie minérale t.II, Masson, Paris (1959)
- [11] HERMAN F., SKILLMAN S., Atomic structure calculations, Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey (1963)
- [12] CLEMENTI E., RAIMONDI D.L., IBM Res. Note NJ-27, 1963
- [13] CHARLIER A., FRISTOT D., CHARLIER M.F., Crystal potentials of first stage intercalation compounds of graphite, Proceedings of the 19th Biennial conference on Carbon, The Pennsylvania State University, 25-30 Juin 1989, 544.
- [14] DIVINCENZO D.P., Thesis, An Electronic Band Structure Calculation of First Stage Graphite, University of Pennsylvania, May,. (1980)
- [15] GUPTA H.C et al , Solid State Commun. 57, 263-264, 1986
- [16] DE LAUNAY J., Solid. State. Physics, vol 2, (New-York: Academic) pp 219-303(1956)
- [17] LANG L., CHARLIER A., CHARLIER M.F., LANG S., FRISTOT D. , Proc. 20th Biennial Conf. on Carbon (CA, 23-28 June 1990) pp
- [18] HARTREE D.R., The calculation of atomic structure (New York: Wiley)1957

CHAPITRE III :
LE POTENTIEL CRISTALLIN

III.1 INTRODUCTION

III.2 CONSTRUCTION DU POTENTIEL CRISTALLIN

III.2.1 Sphères de voisins

III.2.1.1 Matrices carbonées

α . Rappels

β . Application aux C.I.Gs

III.2.1.2 Matrices intercalaires

α . Les structures de type MC_8

β . Les structures de type MC_6

III.2.2 Le potentiel cristallin

III.2.2.1 Le potentiel cristallin coulombien

III.2.2.2 Le potentiel cristallin d'échange

III.2.3 Evolution du potentiel cristallin

III.2.4 Conclusion

III.3 LE CARACTERE BI- OU TRI-DIMENSIONNEL

III.3.1 Définition

III.3.2 Résultats

III.4 STABILITE

III.4.1 Définition

III.4.2 Etude des structures

III.4.3 Conclusion

III.5 CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

**CHAPITRE III :
LE POTENTIEL CRISTALLIN**

III.1 INTRODUCTION

La construction des potentiels cristallins des composés d'insertion du graphite est obtenue en superposant les potentiels atomiques des atomes de carbone et des éléments insérés dans la matrice graphitique. Le potentiel cristallin est donc considéré comme la somme de deux contributions: le potentiel cristallin associé à la matrice carbonée et celui associé à la matrice intercalaire.

Afin de faciliter les calculs ci-dessus nous déterminions les coordonnées sphériques des différents atomes rangés sur des sphères appelées sphères de voisins.

III.2 CONSTRUCTION DU POTENTIEL CRISTALLIN

III.2.1 Sphères de voisins

III.2.1.1. Matrices carbonées

α .Rappels

Les atomes de carbone formant la matrice carbonée sont classés sur des sphères de voisins concentriques, notées S_C . Le $j^{\text{ème}}$ atome de la $i^{\text{ème}}$ sphère noté C_{ij} est repéré par les coordonnées sphériques r_{ij} , θ_{ij} , φ_{ij} (figure III.1). Les indices i et j prenant respectivement les valeurs entières de 1 à S_C et de 1 à n_C où n_C représente le nombre d'atomes de carbone existant sur la $i^{\text{ème}}$ sphère.

Le repère A_{xyz} est tel que A_{xy} représente le plan graphitique P_0 et A l'atome de carbone de type A pris pour origine. L'axe A_z est orthogonal aux différents plans $P_{\pm i}$. Ainsi

comme l'indique la figure III.1, un atome appartenant au plan P_0 a comme coordonnées r_{ij} , 90° , φ_{ij} . Le rayon r_{ij} représente la distance séparant le $j^{\text{ième}}$ atome de la $i^{\text{ième}}$ sphère à l'atome origine A. L'unité choisie est le rayon de Bohr, unité utilisée pour le potentiel atomique des différents atomes considérés. L'angle θ_{ij} varie selon la position des atomes par rapport à l'axe Az (table III.1)

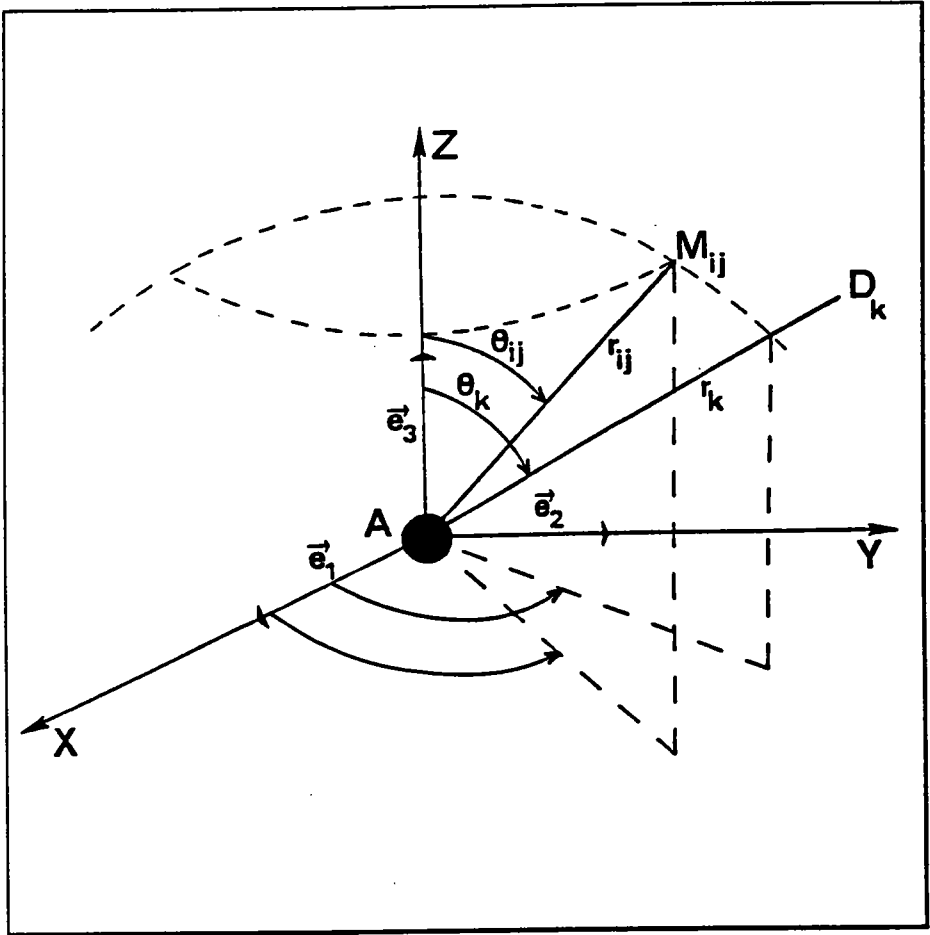


Figure III.1: Coordonnées sphériques

Coordonnées x, y, z	Angle θ_{ij}
$z > 0$	$\theta_{ij} = \text{Arcos} \left(\frac{Z_{ij}}{r_{ij}} \right)$
$x = y = 0, z > 0$	$\theta_{ij} = 0^\circ$
$x = y = 0, z < 0$	$\theta_{ij} = 180^\circ$

Table III.1: Angle θ_{ij}

Enfin l'ordre de la sphère, les valeurs des coordonnées sphériques r_{ij} , θ_{ij} , φ_{ij} , la nature et le nombre d'atomes appartenant à la $S_c^{i\text{ème}}$ sphère considérées sont dressés dans des tables. Nous donnons ici (tables III.2 et III.3) celles déterminées pour le graphite d'empilement ABAB et d'empilement AAAA (matrice d'accueil des composés intercalaires du graphite). Ces valeurs sont obtenues au moyen d'un programme informatique écrit en fortran, calculant les différentes coordonnées et les classifiant par valeurs de r_{ij} croissantes.

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.419	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.458	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.838	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.348	0	0	D	P_1	1
		180	0	D	P_{-1}	1
5	3.636	22.96	0;120;240	C	P_1	3
		157.04	0;120;240	C	P_{-1}	3
6	3.754	90	40.89;79.16;160.89 199.11;280.84;319.11	B	P_0	6
7	4.153	36.28	30;90;150;210;270;330	D	P_1	6
		143.72	30;90;150;210;270;330	D	P_{-1}	6
8	4.257	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
9	4.389	40.29	60;180;300	C	P_1	3
		139.71	60;180;300	C	P_{-1}	3
10	4.916	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6

Table III.2 : Matrice carbonée du graphite empilement ABAB

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.419	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.458	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.838	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.348	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
5	3.636	22.96	60;180;300	B	P_1	3
		157.04	60;180;300	B	P_{-1}	3
6	3.754	90	40.89;79.16;160.89 199.11;280.84;319.11	B	P_0	6
7	4.153	36.28	30;90;150;210;270;330	A	P_1	6
		143.72	30;90;150;210;270;330	A	P_{-1}	6
8	4.257	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
9	4.389	40.29	0;120;240	B	P_1	3
		139.71	0;120;240	B	P_{-1}	3
10	4.916	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6

Table III.3 : Matrice carbonée du graphite empilement AAAA

β .Applications aux C.I.Gs

Lors de l'insertion dans la matrice carbonée de type ABAB de l'élément donneur d'électrons, l'empilement des plans graphitiques passe de ABAB à AAAA, et une variation des distances carbone-carbone entre plans et dans le plan est observé. Ces distances sont données table (I.1).

Les coordonnées sphériques sont alors calculées en introduisant dans le programme informatique évaluant les coordonnées des atomes de la matrice carbonée de type AAAA les distances graphitiques associées à chaque composé binaire du graphite. Une liste des différentes coordonnées est fournie dans les tables B.1 à B.10 données en annexe B.

Deux types de matrices carbonées se dégagent de l'examen des douze tables. En effet certains composés semblent être plus bidimensionnels que d'autres (tables B.4 B.8 B.9, B.10). L'effet des atomes appartenant aux plans supérieurs et inférieurs apparaît à partir de la quatrième sphère de voisins pour le premier type et de la huitième ou neuvième sphère pour

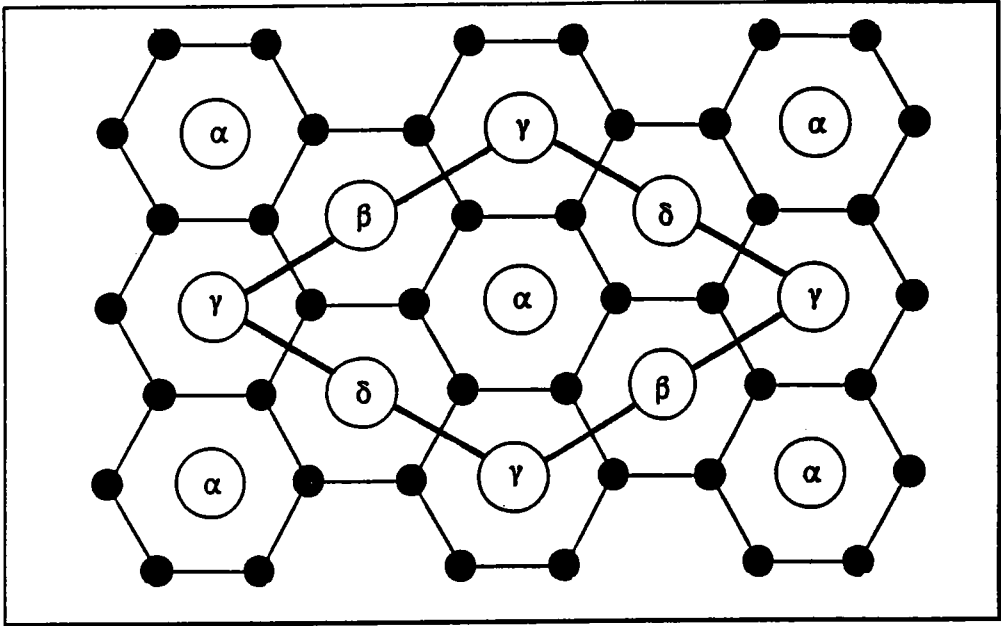


Figure III.2: Structure octale des composés KC_8 et RbC_8

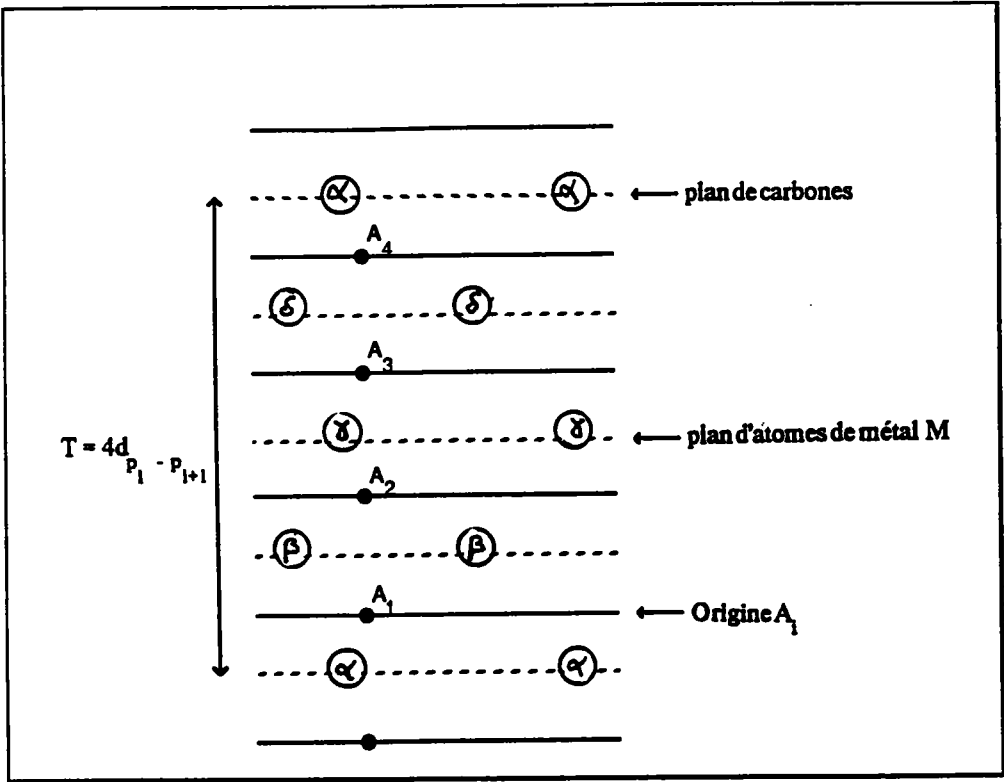


Figure III.3: Périodicité des plans insérés

le second. Le calcul du potentiel cristallin nous aidera à vérifier cette hypothèse, dans le cas des matrices carbonées uniquement.

Ces calculs nécessitent l'évaluation au préalable de la position des atomes insérés dans les matrices graphitiques.

III.2.1.2 Matrices intercalaires

Le même système de coordonnées et la même méthode que celle employée ci-dessus sont utilisées pour évaluer la contribution des atomes insérés. Les coordonnées r'_{ij} , θ'_{ij} et φ'_{ij} sont fonction du nombre de sites composant la structure: $A_\alpha A_\alpha A_\alpha A_\alpha$, $A_\alpha A_\beta A_\alpha A_\beta$, $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\alpha$, et $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$. Les paragraphes précédents regroupent toutes les coordonnées des atomes de chacune de ces structures.

α . Les structures de type MC_8 ($M = K, Rb, Cs$).

Selon le type du composé M en question, nous notons une variation de l'empilement des insérés : $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\alpha$ pour le composé CsC_8 et $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$ pour les composés KC_8 et RbC_8 .

$\alpha.1$ Structure $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$.

Les plans insérés possèdent comme l'indique la figure III.2 une structure octale si bien qu'un hexagone sur quatre est occupé par un atome métallique M . Cet atome se localisant au centre de certains hexagones de graphite. Comme l'indique cette figure, quatre positions sont possibles pour l'élément inséré M . Elles sont désignées par les lettres grecques α , β , γ et δ . La composition MC_8 exigeant qu'un seul site (α , β , γ ou δ) sur les quatre soit occupé.

L'empilement (fig. III.3) des plans successifs possède une périodicité T égale à d_{P-P} selon l'axe Az . Les coordonnées r_{ij}^k , θ_{ij}^k et φ_{ij}^k du $j^{\text{ième}}$ atome M appartenant au $i^{\text{ième}}$ cercle de voisins et au plan k ($= \alpha, \beta, \gamma$ ou δ) sont déterminées à partir de la figure III.4, pour une origine donnée.

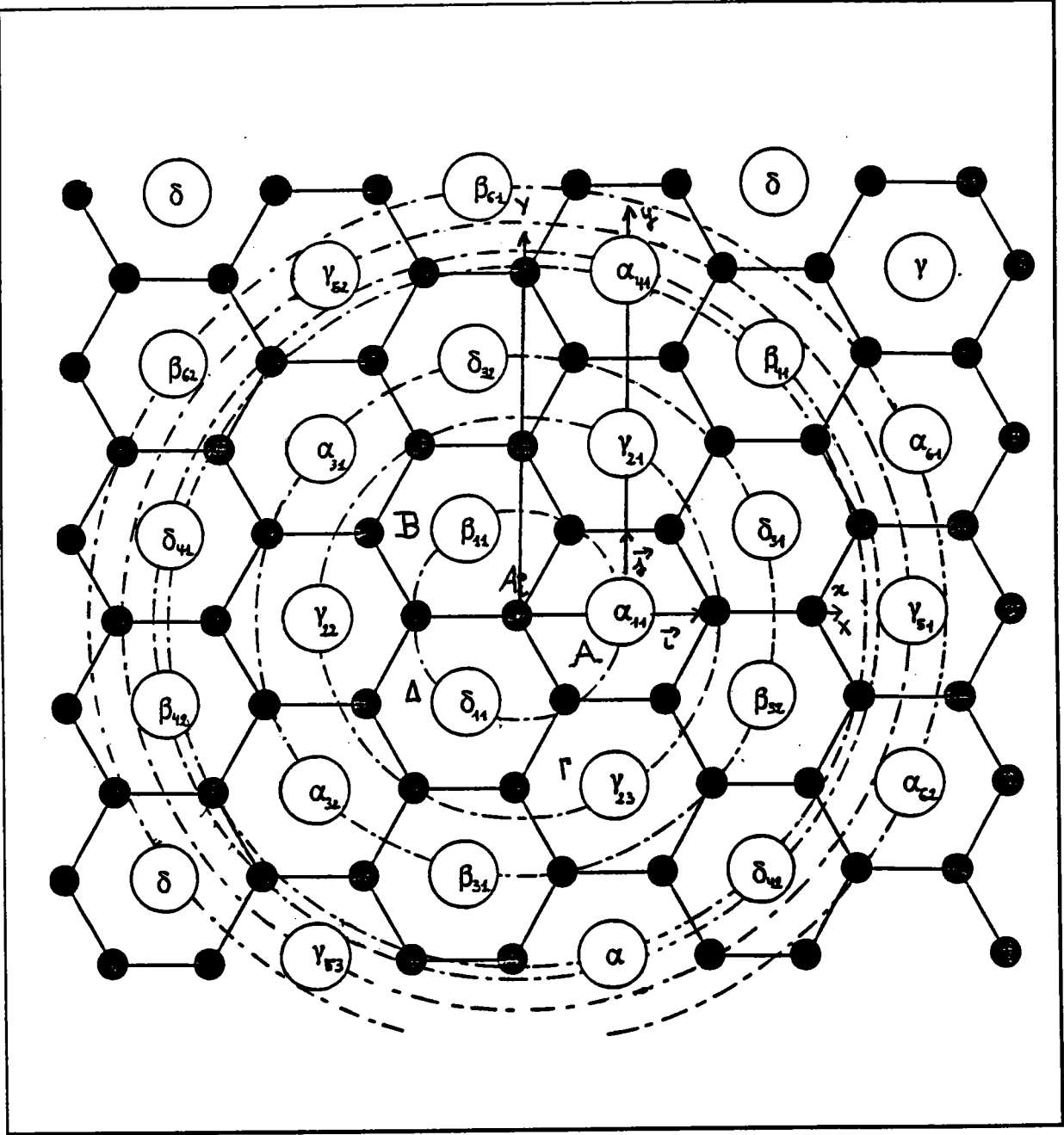


Figure III.4: Cercles de voisins

α.1.1 Choix de l'origine A.

Désignons par A_i l'origine située sur le plan graphitique P_i . La figure III.3 montre que les coordonnées des atomes du plan inséré de type k varient sur l'axe des z selon le choix du plan origine P_i . La coordonnées z_k aura pour valeur $(m_i/2+4n_z)d_{P_i-P_{i+1}}$, où les entiers naturels m_i sont fonction du choix de l'origine et regroupés dans la table III.4 donnée ci-dessous.

	m_1	m_2	m_3	m_4
A_1	1	3	5	7
A_2	3	5	7	1
A_3	5	7	1	3
A_4	7	1	3	5

Table III.4: Valeurs de m_i

α.1.2 Distance r_{ij}^k ($k = \alpha, \beta, \gamma$ ou δ).

Afin de faciliter les calculs, trois translations élémentaires notées τ_1 , τ_2 , et τ_3 repèrent un atome de métal M_{ij}^k où k représente le type d'atome ou plan auquel il appartient. La figure III.4 montre que tous les atomes de type M_{ij}^α se situent sur des cercles centrés en A dans le repère $Axyz$. De même pour les atomes de type M_{ij}^β , M_{ij}^γ et M_{ij}^δ en prenant comme

repères respectifs les repères d'origine B, Γ et Δ .

Les trois translations $\vec{\tau}_i$ ($i = 1, \dots, 3$) représentées figure III.4 et définies par les relations (2) suivantes:

$$\begin{aligned}
 \vec{\tau}_1 &= 3 d_{c-c} \vec{T} + \sqrt{3} d_{c-c} \vec{J} \\
 \vec{\tau}_2 &= 2 \sqrt{3} d_{c-c} \vec{J} \\
 \vec{\tau}_3 &= 4 d_{P_i-P_{i+1}} \vec{K}
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

repèrent la position de tous les atomes de type M_{ij}^k dans les repères R^k ($k=A, B, \Gamma$ et Δ):

$$\vec{T}_{M^k/R^k} = n_x \vec{r}_1 + n_y \vec{r}_2 + n_z \vec{r}_3 \quad (3.2)$$

soit compte tenu des définitions (3.1):

$$\vec{T}_{M^k/R^k} = 3 n_x d_{c-c} \vec{I} + \sqrt{3} (n_x + 2n_y) d_{c-c} \vec{J} + 4 d_{P_i-P_{i+1}} n_z \vec{K} \quad (3.3)$$

La position des atomes M^k est obtenue en exprimant les coordonnées de l'atome A_i dans les quatre repères R^{kxyz} . Dans la base $Axyz$ les coordonnées des origines des repères R^k sont

$$\begin{aligned} A & \left[d_{c-c}, 0, \frac{m_1}{2} d_{P_i-P_{i+1}} \right] \\ B & \left[d_{c-c}, -\sqrt{3} \frac{d_{c-c}}{2}, -\frac{m_2}{2} d_{P_i-P_{i+1}} \right] \\ \Gamma & \left[d_{c-c}, \sqrt{3} d_{c-c}, -\frac{m_3}{2} d_{P_i-P_{i+1}} \right] \\ \Delta & \left[d_{c-c}, \sqrt{3} \frac{d_{c-c}}{2}, -\frac{m_4}{2} d_{P_i-P_{i+1}} \right] \end{aligned} \quad (3.4)$$

En conclusion la distance des atomes insérés M_{ij}^k par rapport à l'atome de carbone origine dans la structure $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$ est obtenue en faisant varier les entiers relatifs n_x , n_y et n_z dans la relation exprimant r_{ij}^k ci-dessous:

$$r_{ij}^k = \left[(3n_x + a^k)^2 d_{c-c}^2 + 3(n_x + 2n_y + b^k)^2 d_{c-c}^2 + \left(4n_z + \frac{m^k}{2}\right)^2 d_{P_i-P_{i+1}}^2 \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

où les réels a^k , b^k et m^k varient en fonction de k selon la table III.5.

$\alpha.1.3$ Angles Θ_{ij} en fonction de $d_{P_i-P_{i+1}}$ et de r_{ij}^k

D'après la figure III.4, l'angle Θ_{ij} est défini par la relation:

$$\Theta_{ij}^k = \text{Arcos} \left[\frac{z^k}{r_{ij}^k} \right] \quad (3.6)$$

D'où en tenant compte des relations donnant r_{ij}^k données dans le paragraphe $\alpha.2$ nous exprimons l'angle Θ_{ij}^k pour chacun des atomes de type M:

$$\Theta_{ij}^k = \text{Arcos} \left[\frac{(4n_z + m^k/2) d_{P_i-P_{i+1}}}{r_{ij}^k} \right] \quad (3.7)$$

où m^k varie selon l'origine choisie.

$\alpha.1.4$ Angles φ_{ij}^k

Chaque atome de métal inséré de type α , β , γ ou δ est repéré dans le repère Axyz à l'aide des entiers n_1 et n_2 . Dans ce repère l'angle ϕ_{ij}^k est défini par les relations :

$$\begin{aligned} \varphi_{ij}^k &= \text{Atan} \left[\frac{y^k}{|x_k|} \right] & \text{si } y^k > 0 \text{ et } x^k > 0 \\ \varphi_{ij}^k &= 180 - \text{Atan} \left[\frac{y^k}{|x_k|} \right] & \text{si } x^k < 0 \\ \varphi_{ij}^k &= 360 + \text{Atan} \left[\frac{y^k}{|x_k|} \right] & \text{si } y^k < 0 \text{ et } x^k > 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

avec y^k et x^k regroupés dans la table III.5 pour k prenant successivement les valeurs α , β , γ et δ .

Les coordonnées r_{ij}^k , θ_{ij}^k et φ_{ij}^k des atomes de potassium et de rubidium pour une structure MC_8 empilement $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$ sont alors obtenues en faisant varier les entiers relatifs n_x , n_y et n_z , les valeurs m_i variant en fonction de l'origine A_m choisie.

k	x^k	y^k	a^k	b^k	$m^k/4$
α	$(3n_x+1)d_{c-c}$	$(2n_y+n_x)\sqrt{3} d_{c-c}$	1	1	$m^1/2$
β	$(3-6n_x+1)\frac{d_{c-c}}{2}$	$(2n_y+2n_x+1)\frac{\sqrt{3}}{2} d_{c-c}$	-1/2	1/2	$m^2/2$
γ	$(3n_x+1)d_{c-c}$	$(2n_y+n_x-1)\sqrt{3} d_{c-c}$	1	-1/2	$m^3/2$
δ	$(3-6n_x+1)\frac{d_{c-c}}{2}$	$(2n_y-2n_x-1)\frac{\sqrt{3}}{2} d_{c-c}$	-1/2	-1/2	$m^4/2$

table III.5: coefficients x^k , y^k , a^k , b^k et m^k

Un programme informatique tabule toutes les positions de ces atomes par valeurs de r^k croissantes. Les coordonnées des atomes de potassium et de rubidium dans la matrice graphitique sont données en annexe B dans les tables B.1 et B.2.

$\alpha.2.$ Structure $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\alpha$

La structure $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$ diffère de la structure $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\alpha$ par l'existence du plan δ . La périodicité devient égale à $3 \cdot d_{P_i-P_{i+1}}$. Les coordonnées sphériques r_{ij}^k , θ_{ij}^k et φ_{ij}^k ($k = \alpha, \beta$

et γ) sont donc identiques pour ces deux structures avec k égal à α, β , et γ . Seule la composante selon l'axe des z diffère: $3 n_z + m_k/2$.

Nous avons ainsi:

$$\|\vec{T}_{k_{A_m}}\| = r_{ij}^k = \left[[(3n_x + a^k)^2 + 3(n_x + 2n_y + b^k)^2] d_{c-c}^2 + (3 n_z + \frac{m^k}{2})^2 d_{P_i-P_{i+1}}^2 \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

où a^k et m^k varient selon la table III.6

k	a^k	b^k	$m^k/2$
α	1	0	$m^{1/2}$
β	-1/2	+1/2	$m^{2/2}$
γ	1	-1/2	$m^{3/2}$

Table III.6: les paramètres de r_{ij}^k

De même, les angles θ_{ij}^k seront tels que :

$$\theta_{ij}^k = \text{Arcos} \left[\frac{(3 n_z + m^k/2) d_{P_i - P_{i+1}}}{r_{ij}^k} \right] \quad (3.10)$$

où m^k et les angles φ_{ij}^k sont identiques à ceux de la structure $A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta$ pour $k = \alpha, \beta$ et γ

(cf table III.5).

β . Les structures de type MC_6 ($M = \text{Li, Ca, Ba, Eu, Sr, Sm et Yb}$)

Selon le composé considéré, l'empilement des plans insérés est du type $A_\alpha A_\beta A_\alpha A_\beta$ ou $A_\alpha A_\alpha A_\alpha A_\alpha$. Les coordonnées de cette dernière structure se déduisant de la structure type deux sites, nous consacrons le paragraphe suivant à l'évaluation des coordonnées sphériques des composés MC_6 deux sites.

$\beta.1$ Structure $A_\alpha A_\beta A_\alpha A_\beta$ ($M = \text{Ba, Ca, Sm, Sr, Eu et Yb}$)

L'arrangement des plans successifs de type α, β est périodique et de période $2d_{P_i - P_{i+1}}$ selon l'axe des z. Si bien que si nous notons A_i l'origine choisie sur un plan graphitique P_i , la périodicité des atomes de métal M appartenant respectivement aux plans α et β est égale à $\frac{3}{2}$

$+ 2n_z)d_{P_i-P_{i+1}}$ et $(\frac{1}{2} + 2n_z)d_{P_i-P_{i+1}}$, soit $(\frac{m_i}{2} + 2n_z)d_{P_i-P_{i+1}}$ avec m_i valant respectivement 3 et

1 ou inversement selon la position de l'origine (fig III.5).

Les valeurs prises par m_i sont regroupées dans la table III.7:

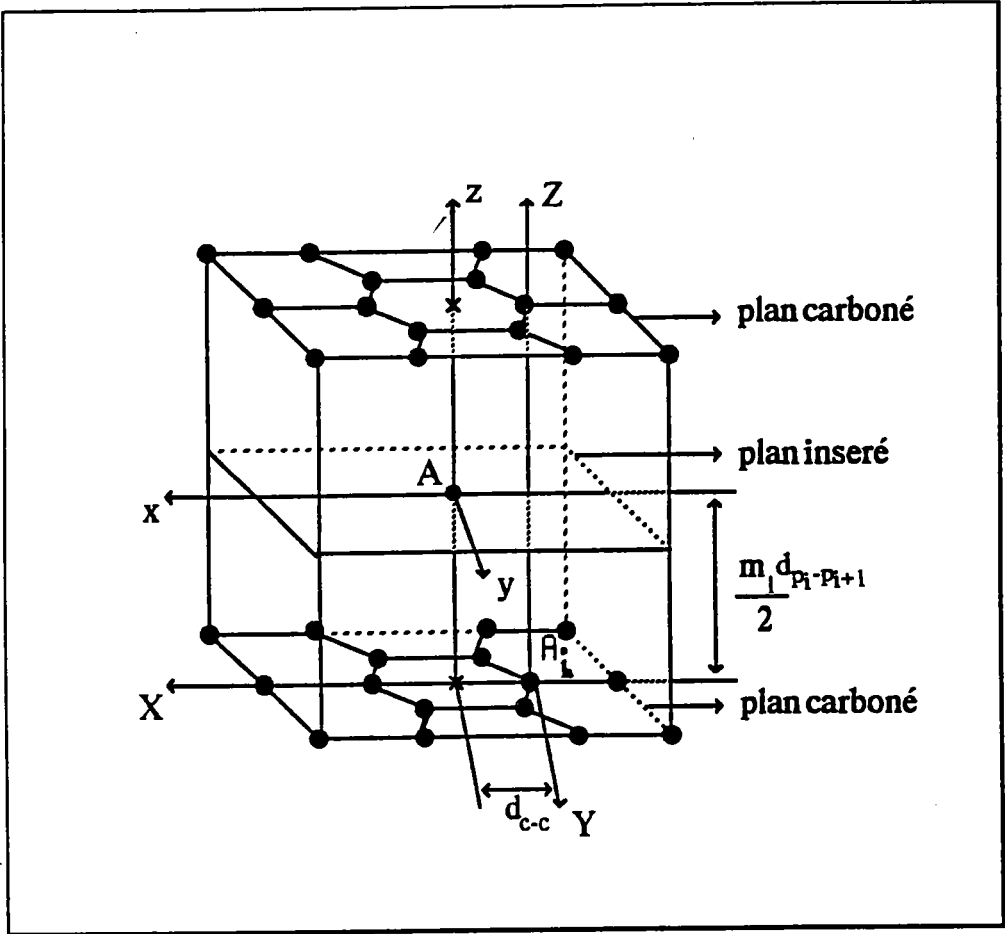


Figure III.5: origine A_i

i	m_1	m_2
A_1	1	3
A_2	3	1

Table III.6: coordonnées m_i

Le même procédé que celui utilisé pour les structures de type MC_8 permet de déterminer les coordonnées sphériques des atomes de type α et β .

Les translations $\vec{\tau}_1$, $\vec{\tau}_2$ et $\vec{\tau}_3$, définies ci-dessous, engendrent toutes les positions des atomes de carbone des plans α dans le repère (AXYZ) et des plans β dans le repère (BXYZ):

$$\begin{aligned}\vec{\tau}_1 &= 3 d_{c-c} \vec{i} \\ \vec{\tau}_2 &= \frac{3}{2} d_{c-c} (\vec{i} + \sqrt{3} \vec{j}) \\ \vec{\tau}_3 &= 2 d_{P_i-P_{i+1}} \vec{k}\end{aligned}\tag{3.11}$$

Et en les substituant dans les translations $\vec{T}_A^k$ suivantes:

$$\vec{T}_A^k = n_x \vec{\tau}_1 + n_y \vec{\tau}_2 + n_z \vec{\tau}_3\tag{3.12}$$

nous obtenons,

$$\vec{T}_A^k = 3 d_{c-c} (n_x + \frac{n_y}{2}) \vec{i} + \frac{3}{2} \sqrt{3} d_{c-c} n_y \vec{j} + 2 n_z d_{P_i-P_{i+1}} \vec{k}\tag{3.13}$$

La position des atomes de type α (respectivement β) par rapport à l'atome de carbone origine A_i est alors obtenue en exprimant l'origine A (resp B) dans le repère (A_i, i, j, k) . D' où la nouvelle expression de la translation :

$$\vec{T}_A^k = 3 (n_x + \frac{n_y}{2} + a^k) d_{c-c} \vec{i} + \sqrt{3} (\frac{3}{2} n_y + b^k) d_{c-c} \vec{j} + (2n_z + \frac{m_i^k}{2}) d_{P_i-P_{i+1}} \vec{k}\tag{3.14}$$

où a^k , b^k et m_i^k représentent les coordonnées de A et B dans le référentiel (A_i,xyz) données

dans la table III.8.

k	a^k	b^k	m_i^k
α	1	0	m_i^α
β	1	1	m_i^β

Table III.8: coefficients a^k , b^k et m_i^k

De la table précédente et à partir de la relation (3.14) la distance r_{ij}^k est alors déterminée:

$$r_{ij}^k = \|\vec{T}/A_i\| = \left[\left((3n_x + \frac{n_y}{2} + a^k)^2 + 3(\frac{3}{2}n_y + b^k)^2 \right) d_{c-c}^2 + \left(2n_z + \frac{m_i^k}{2} \right)^2 d_{P_i-P_{i+1}}^2 \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

Compte tenu des paragraphes $\alpha.1.3$ et $\alpha.1.4$ précédents nous définirons les angles θ_{ij}^k tels que:

$$\theta_{ij}^k = \text{Arcos} \left(\frac{2n_z + \frac{m_i^k}{2}}{r_{ij}^k} \right) \quad (3.16)$$

Quant aux angles φ_{ij}^k , ils sont déterminés à partir des relations (3.8) où x^k et y^k ont pour

valeurs :

$$x^k = (3n_x + \frac{3}{2}n_y + a^k) d_{c-c} \quad (3.17a)$$

$$y^k = \sqrt{3}(\frac{3}{2}n_y + b^k) d_{c-c} \quad (3.17b)$$

En conclusion , les atomes de métal insérés dans la matrice carbonée sont repérés par les coordonnées sphériques :

$$r_{ij}^k = \left[\left((3n_x + \frac{n_y}{2} + a^k)^2 + 3(\frac{3}{2}n_y + b^k)^2 \right) d_{c-c}^2 + \left(2n_z + \frac{m_i^k}{2} \right)^2 d_{P_i-P_{i+1}}^2 \right]^{1/2} \quad (3.18)$$

$$\theta_{ij}^k = \text{Arcos} \left(\frac{2n_z + \frac{m_i^k}{2}}{r_{ij}^k} \right) \quad (3.19)$$

et

$$\begin{aligned}
 \varphi_{ij}^k &= \text{Atan} \left[\frac{y^k}{|x^k|} \right] & \text{si } x^k > 0 \text{ et } y^k > 0 \\
 \varphi_{ij}^k &= 180 - \text{Atan} \left[\frac{y^k}{|x^k|} \right] & \text{si } x^k < 0 \\
 \varphi_{ij}^k &= 360 + \text{Atan} \left[\frac{y^k}{|x^k|} \right] & \text{si } x^k > 0 \text{ et } y^k < 0
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

où les paramètres a^k , b^k , m_l^k , x^k et y^k sont donnés dans les tables III.8 et relations (3.17a), (3.17b).

$\beta.2$ Structure $A_\alpha A_\alpha A_\alpha A_\alpha$ ($M = \text{Li}$)

Cette structure est obtenue en substituant aux plans de type β par des plans de type α , si bien que les plans insérés plus proches voisins sont exactement superposables. La périodicité est donc égale à $d_{P_i - P_{i+1}}$. La composante selon l'axe des z prendra la valeur $d_{P_i - P_{i+1}}$. Les composantes x^k et y^k sont obtenues en prenant k égale à un et m_l égale à un dans les relations établies pour la structure type MC_6 deux sites. D'où les coordonnées sphériques suivantes:

$$r_{ij}^\alpha = \left[\left[\left(3n_x + \frac{n_y}{2} + 1 \right)^2 + 3 \left(\frac{27}{4} n_y + b^k \right)^2 \right] d_{c-c}^2 + \left[n_z + \frac{1}{2} \right]^2 d_{P_i - P_{i+1}}^2 \right]^{1/2} \tag{3.21}$$

$$\theta_{ij}^k = \text{Arcos} \left[\frac{n_z + \frac{1}{2}}{r_{ij}^\alpha} \right] \tag{3.22}$$

et

$$\varphi_{ij}^k = \text{Atan} \left[\frac{y^k}{|x^k|} \right] \quad \text{si } x^k > 0 \text{ et } y^k > 0$$

$$\varphi_{ij}^k = 180 - \text{Atan} \left[\frac{y^k}{|x^k|} \right] \quad \text{si } x^k < 0 \quad (3.23)$$

$$\varphi_{ij}^k = 360 + \text{Atan} \left[\frac{y^k}{|x^k|} \right] \quad \text{si } x^k > 0 \text{ et } y^k < 0$$

avec

$$x^k = 3n_x + \frac{n_y}{2} + 1 \quad (3.24a)$$

et $y^k = 3\sqrt{3}n_y \quad (3.24b)$

Un programme informatique calculera les matrices d'éléments insérés correspondant à chacun des composés en fonction des distances carbone- carbone intra et inter plans.

III.2.2 Le potentiel cristallin

Le potentiel cristallin doit posséder la symétrie du graphite. Il est obtenu à partir du potentiel atomique étudié au chapitre 2 de l'atome de carbone et de l'atome de métal M donneur d'électrons:

$$W^{\text{atomique}}(r) = W^{\text{atomique}}_{\text{coulombien}}(r) + W^{\text{atomique}}_{\text{échange}}(r) \quad (3.25)$$

où la partie coulombienne est telle que :

$$W^{\text{atomique}}_{\text{coulombien}}(r) = -\frac{Z}{r} + W_0(r) \quad (3.26)$$

avec $W_0(r)$ la partie coulombienne due aux interactions électroniques dans l'atome de carbone et $-\frac{Z}{r}$ l'interaction coulombienne électron-noyau.

La partie d'échange telle que:

$$W^{\text{atomique}}_{\text{échange}}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (3.27)$$

avec α le paramètre d'échange statistique, dont les valeurs ont été données chapitre II pour chaque atome étudié.

Compte tenu des relations (3.26) et (3.27) le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante:

$$W^{\text{atomique}}(r) = -\frac{Z}{r} + W_0(r) - 3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (3.28)$$

Le potentiel cristallin est obtenu en sommant la partie cristalline des potentiels coulombien et échange:

$$W^{\text{cristal}} = W^{\text{cristal}}_{\text{coulombien}}(r) + W^{\text{cristal}}_{\text{échange}}(r) \quad (3.29)$$

Les membres de droite sont construits à partir du potentiel atomique coulombien (respectivement échange) d'un atome origine A_i auquel sont ajoutées les contributions des autres atomes rangés sur les sphères de voisins de l'atome A_i .

III.2.2.1 Potentiel cristallin coulombien

Si n et N sont les entiers représentant respectivement le nombre d'atomes n sur la N ième sphère, la partie coulombienne du potentiel cristallin est telle que:

$$W_{\text{coulombien}}^{\text{cristal}}(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n W_{\text{coulombien}}^{\text{atomique}}(d_{ij}(r)) \quad (3.30)$$

L'indice i est incrémenté jusqu'à ce que la variation de la quantité (3.30) soit inférieure à 10^{-5} Hartree. Cette procédure définit la valeur N du nombre de sphères et le nombre total d'atomes pris en considération. La distance $d_{ij}(r)$ repérant un atome par rapport à l'origine est évaluée [1] en fonction des coordonnées sphériques r_{ij} , θ_{ij} et φ_{ij} données dans le paragraphe III.2 précédent.

De part l'anisotropie importante du graphite, le potentiel cristallin est évalué selon trois directions $\mathcal{J}_k$ (figure III.6): $\mathcal{J}_1$ orthogonale au plan graphitique origine P_0 et $\mathcal{J}_2$, $\mathcal{J}_3$ deux directions appartenant à ce plan. Chacune de ces directions est caractérisée par les coordonnées sphériques r_k , θ_k et φ_k .

La distance $d_{ij}(r)$ est fonction pour un atome donné des coordonnées sphériques de l'atome considéré et de la direction selon laquelle le potentiel est évalué. Elle est telle que :

$$d_{ij}(r) = [r_k^2 + r_{ij}^2 + 2 r_k^2 r_{ij}^2 \sin(\theta_k) \sin(\theta_{ij}) \cos(\varphi_k - \varphi_{ij}) + \cos(\theta_k) \cos(\theta_{ij})]^{1/2} \quad (3.31)$$

Pour une distance donnée, seule la direction r_k varie, θ_k et φ_k étant constants. La distance d_{ij} est donc fonction de la seule variable r_k . D'où l'expression suivante de la partie coulombienne du potentiel cristallin:

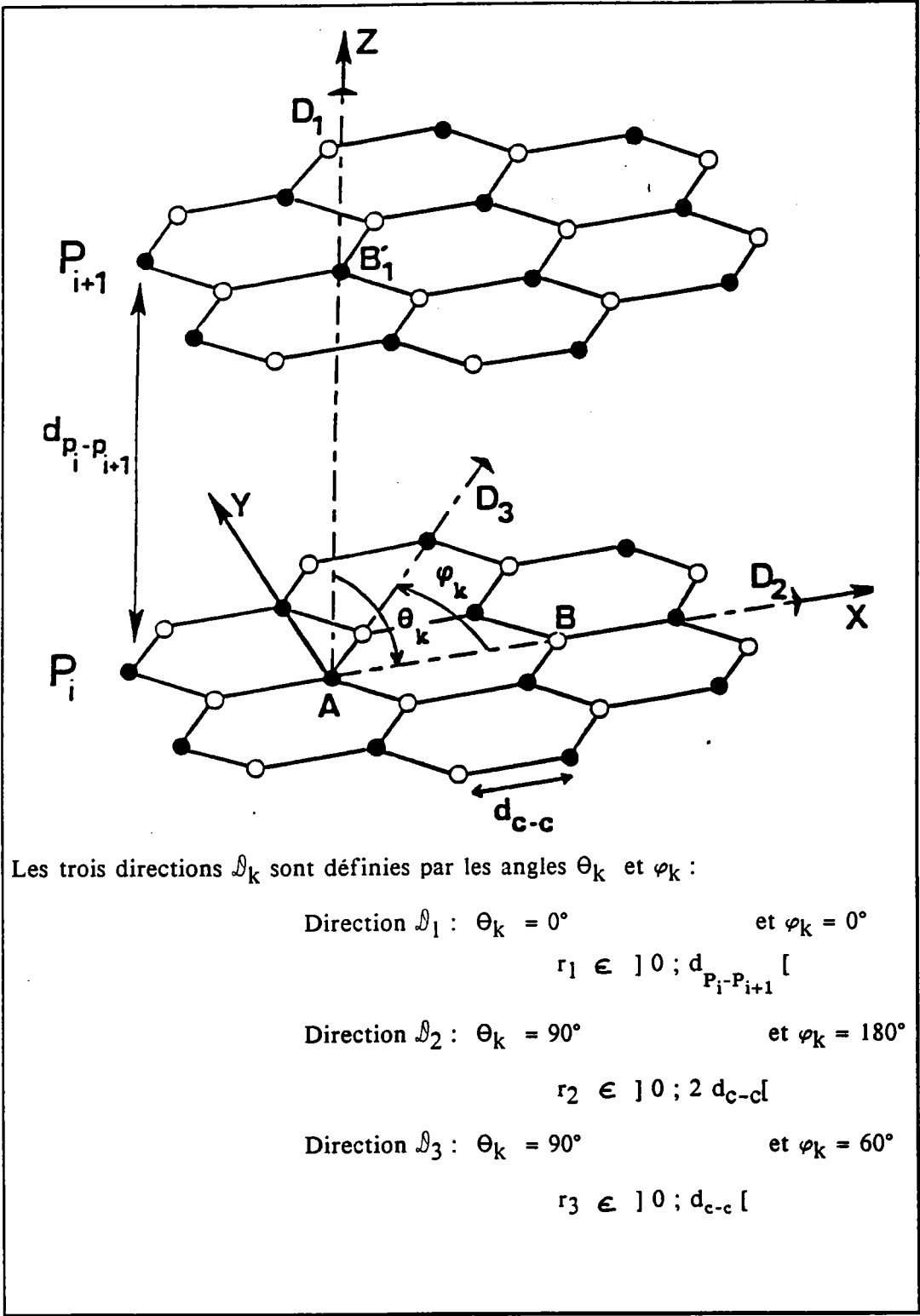


Figure III.6: Directions $\mathcal{D}_k$

$$W_{\text{coulombien}}^{\text{cristal}}(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n W_{\text{coulombien}}^{\text{atomique}}(d_{ij}(r)) \quad (3.32)$$

où le potentiel atomique est mis [2,3] sous forme polynomiale:

$$W_{\text{coulombien}}^{\text{atomique}}(r) = \sum_{l=0}^7 b_l r^{l-1} \quad (3.33)$$

la partie coulombienne du potentiel cristallin en fonction des coordonnées sphériques des différents atomes et de la direction $\mathcal{S}_k$ choisie s'écrit donc:

$$W_{\text{coulombien}}^{\text{cristallin}}(r) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=1}^n \sum_{l=0}^7 b_l [d_{ij}(r)]^{l-1} \quad (3.34)$$

Cette quantité est applicable aux matrices graphitiques et aux matrices des éléments insérés.

Un programme informatique calcule à partir des tables de coordonnées sphériques (données en annexe B) et des potentiels coulombiens associés à chaque élément, les potentiels cristallins coulombiens de la matrice carbonée et insérée: $W_{\text{coul},C}^{\text{crist}}$ et $W_{\text{coul},M}^{\text{crist}}$.

La somme de ces deux quantités permet ainsi d'obtenir le potentiel coulombien cristallin des composés de type MC_6 et MC_8 étudiés:

$$W_{\text{coulombien},MC_x}^{\text{cristal}} = W_{\text{coulombien},C}^{\text{cristal}} + W_{\text{coulombien},M}^{\text{cristal}} \quad (3.35)$$

III.2.2.2 Potentiel cristallin d'échange

L'expression (3.35) fait intervenir le potentiel cristallin d'échange, fonction du paramètre d'échange statistique $\alpha_{\text{cristallin}}$ calculé dans le chapitre II. D'autre part la partie atomique d'échange est fonction de la densité électronique:

$$\rho(r) = \sum_{\text{états occupés}} |\Psi|^2 \quad (3.36)$$

Le potentiel d'échange cristallin est donc fonction de la densité électronique cristalline $\rho^{\text{cristallin}}(r)$:

$$W_{\text{échange}}^{\text{cristallin}}(r) = - 3\alpha_{\text{MC}_x}^{\text{cristallin}} \left[\frac{3}{8\pi} \rho_{\text{MC}_x}^{\text{cristallin}}(r) \right]^{1/3} \quad (3.37)$$

où $\rho^{\text{cristallin}}(r)$ est obtenue de la même façon que la partie coulombienne:

$$\rho^{\text{cristallin}}(r) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=1}^n \rho^{\text{atomique}}(d_{ij}(r)) \quad (3.38)$$

avec d_{ij} la distance définie relation (3.31).

D'où l'écriture du potentiel cristallin d'échange pour un atome donné:

$$W_{\text{échange}}^{\text{cristallin}}(r) = - 3\alpha^{\text{cristallin}} \left[\frac{3}{8\pi} \sum_{i=0}^N \sum_{j=1}^n \rho^{\text{cristallin}}(d_{ij}(r)) \right]^{1/3} \quad (3.39)$$

La contribution d'échange cristalline (3.39) est alors ajoutée à la partie coulombienne pour donner le potentiel cristallin des composés d'insertion donneurs de premier stade:

$$\begin{aligned} W_{\text{MC}_x}^{\text{cristallin}} &= \sum_{i=0}^N \sum_{j=1}^n \sum_{l=0}^7 b_l [d_{ij}(r)]^{l-1} \\ &\quad - 3 \alpha^{\text{cristallin}} \left[\frac{3}{8\pi} \sum_{m=0}^{N'} \sum_{n=1}^{n'} \rho^{\text{cristallin}}(d_{nm}(r)) \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Avec N et N' les nombres de sphères de voisins à prendre en considération dans l'évaluation du potentiel cristallin et $\rho^{\text{cristallin}}$ la densité cristalline définie par la relation:

$$\rho^{\text{cristallin}}(r) = \rho_M^{\text{cristallin}}(r) + \rho_C^{\text{cristallin}}(r) \quad (3.41)$$

avec,

$$\rho_M^{\text{cristallin}}(r) = \sum (\rho_M^{\text{atomique}}(r) + \rho_C^{\text{atomique}}(r)) \quad (3.42)$$

et par conséquent nous obtiendrons pour le potentiel cristallin du composé MC_x l'expression:

$$\begin{aligned} W_{MC_x}^{\text{cristallin}} = & \sum_{i=0}^N \sum_{j=1}^n \sum_{l=0}^7 b_l [d_{ij}(r)]^{l-1} \\ & - 3\alpha^{\text{cristallin}} \left[\frac{3}{8\pi} \sum_{m=0}^{N'} \sum_{n=1}^{n'} (\rho_M^{\text{cristallin}}(r) + \rho_C^{\text{cristallin}}(r))^{1/3} \right] \end{aligned} \quad (3.43)$$

III.2.3 Evolution du potentiel cristallin

Pour chacune des contributions (coulombienne ou d'échange) la partie cristalline est évaluée en augmentant successivement le nombre de sphères (i.e d'atomes) considérées. Lorsque la précision obtenue à la distance $\frac{r_k}{2}$ est la plus faible, de l'ordre de 10^{-5} Hartree, nous considérons que les potentiels cristallins sont déterminés. Le nombre d'atomes de carbone et de métal M nécessaires est alors défini. Ces calculs sont effectués selon les trois directions $\mathcal{J}_k$. La table (III.9) regroupe le nombre d'atomes à considérer en fonction du potentiel calculé et du composé considéré. L'évolution des potentiels cristallins est illustrée dans le cas du graphite empilement ABAB selon la direction $\mathcal{J}_2$ et pour le composé LiC_6 selon la directions $\mathcal{J}_3$ figures (III.7) à (III.8). La figure (III.9) représentant le potentiel cristallin de LiC_6 selon les trois directions $\mathcal{J}_k$ considérées témoignent de l'anisotropie des composés.

Nous constatons, par exemple, que si S_c est supérieur à 9 (soit 51 atomes environ), le potentiel du graphite type hexagonal ne varie plus. Ce qui signifie que seuls les atomes classés jusqu'à $S_c = 9$ entrent en compte.

D'autre part, si nous représentons figure (III.10) le potentiel cristallin du composé KC_8 et le potentiel cristallin coulombien selon la direction $\mathcal{J}_2$, nous notons une contribution

relativement importante de la partie cristalline d'échange: de l'ordre de 0.4 Hartree à la distance d_{c-c} . Cette remarque est valable pour toute la série des C.I.Gs étudiée.

Composé	Direction β_k			Direction β_k			Direction β_k			Caractère	
	N	P ₀	P ₁	N	P ₀	P ₁	N	P ₀	P ₁	2D	3D
A B A B	9	25	26	8	25	20	8	25	20		X
LiC ₆	7	25	8	7	25	8	7	25	8		X
CaC ₆	7	25	8	7	25	/	4	19	/	X	
SrC ₆	13	45	38	5	25	/	4	19	/		?
BaC ₆	9	37	8	6	31	/	5	25	/	X	
SmC ₆	9	31	20	5	25	/	4	19	/		?
EuC ₆	8	31	8	5	25	/	5	25	/	X	
YbC ₆	7	25	8	5	25	/	5	25	/	X	
KC ₈	11	40	20	6	31	/	4	19	/		?
RbC ₈	8	37	2	7	37	/	4	19	/	X	
CsC ₈	10	40	8	7	37	/	5	25	/	X	

Table III.9: Le caractère 2D ou 3D d'une série de composés d'insertion du graphite

Les résultats ainsi obtenus sont comparés aux valeurs déterminées par N.A.W. HOLZWARTH et al [5] et D.P. DIVINCENZO[3] qui ont étudié le potentiel cristallin des composés LiC₆ et KC₈ à partir de la méthode muffin-tin [4]. Un très bon accord avec nos résultats est observé puisque nous obtenons comme valeurs respectives pour LiC₆ et KC₈: - 1.8 eV et -1.82 Hartrees. Les auteurs cités précédemment ayant obtenus les valeurs -1.6 et - 1.8 Hartrees.

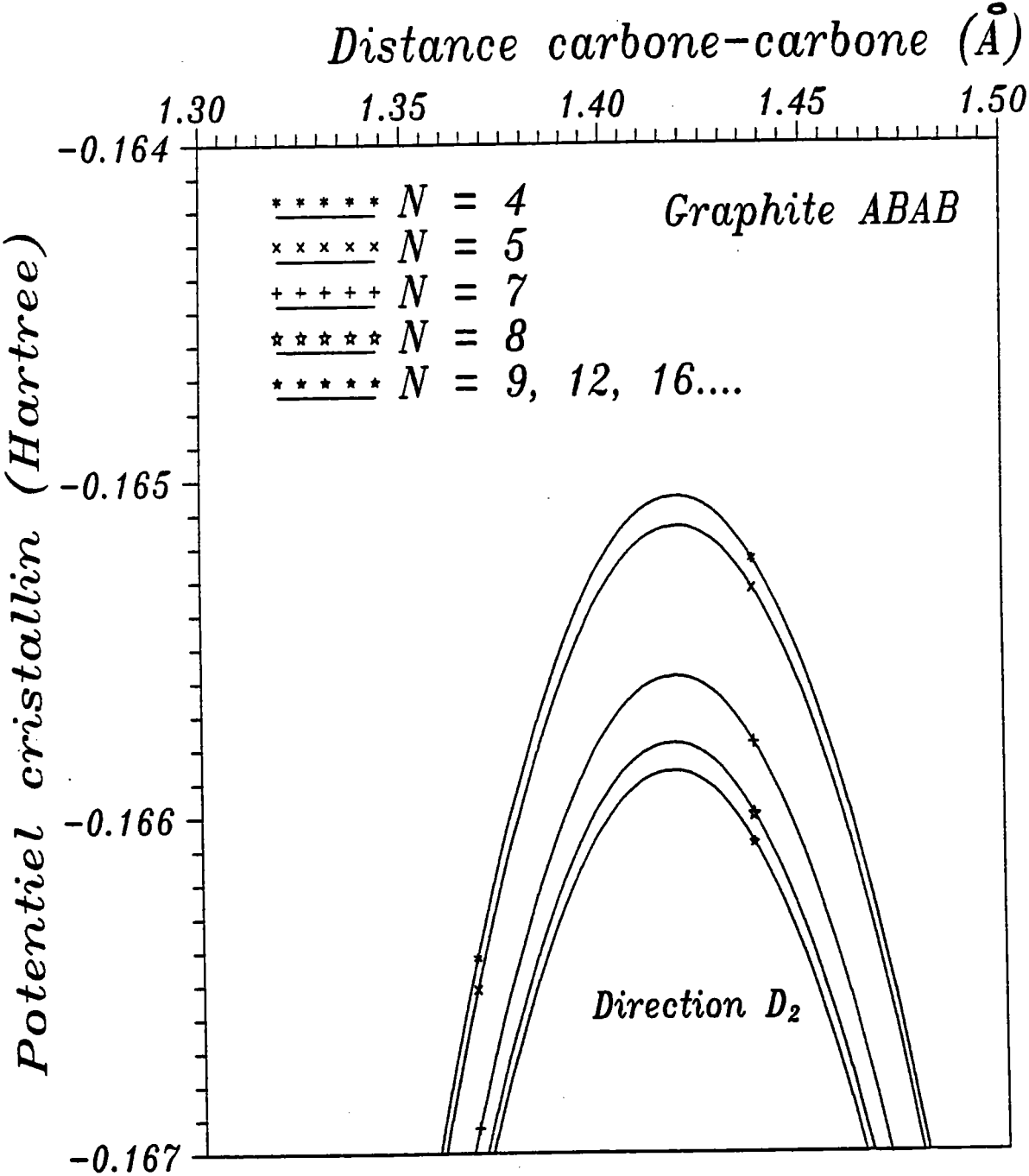
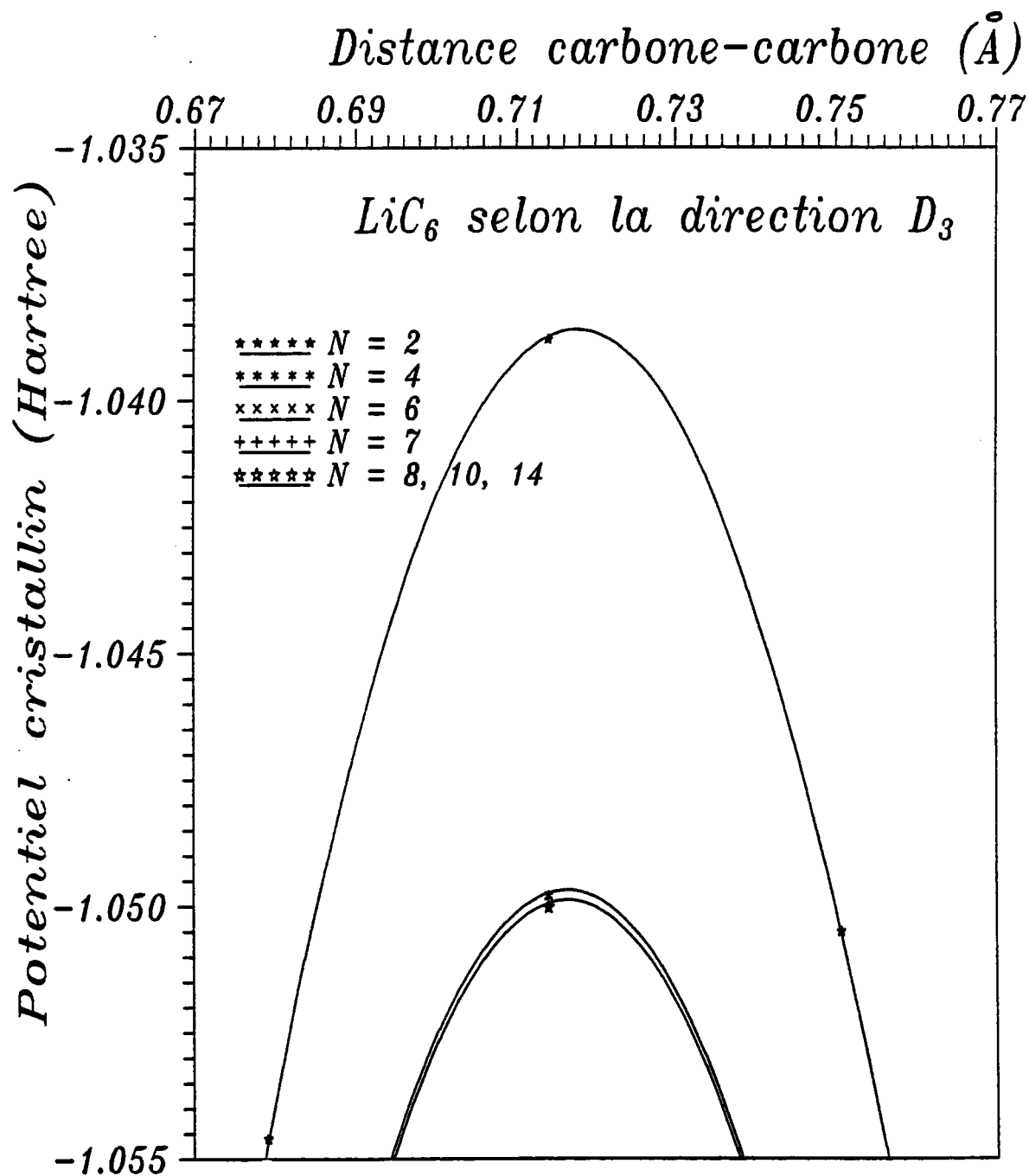


Figure III.7: Graphite, empilement ABAB

Figure III.8: LiC_6 selon la direction D_3

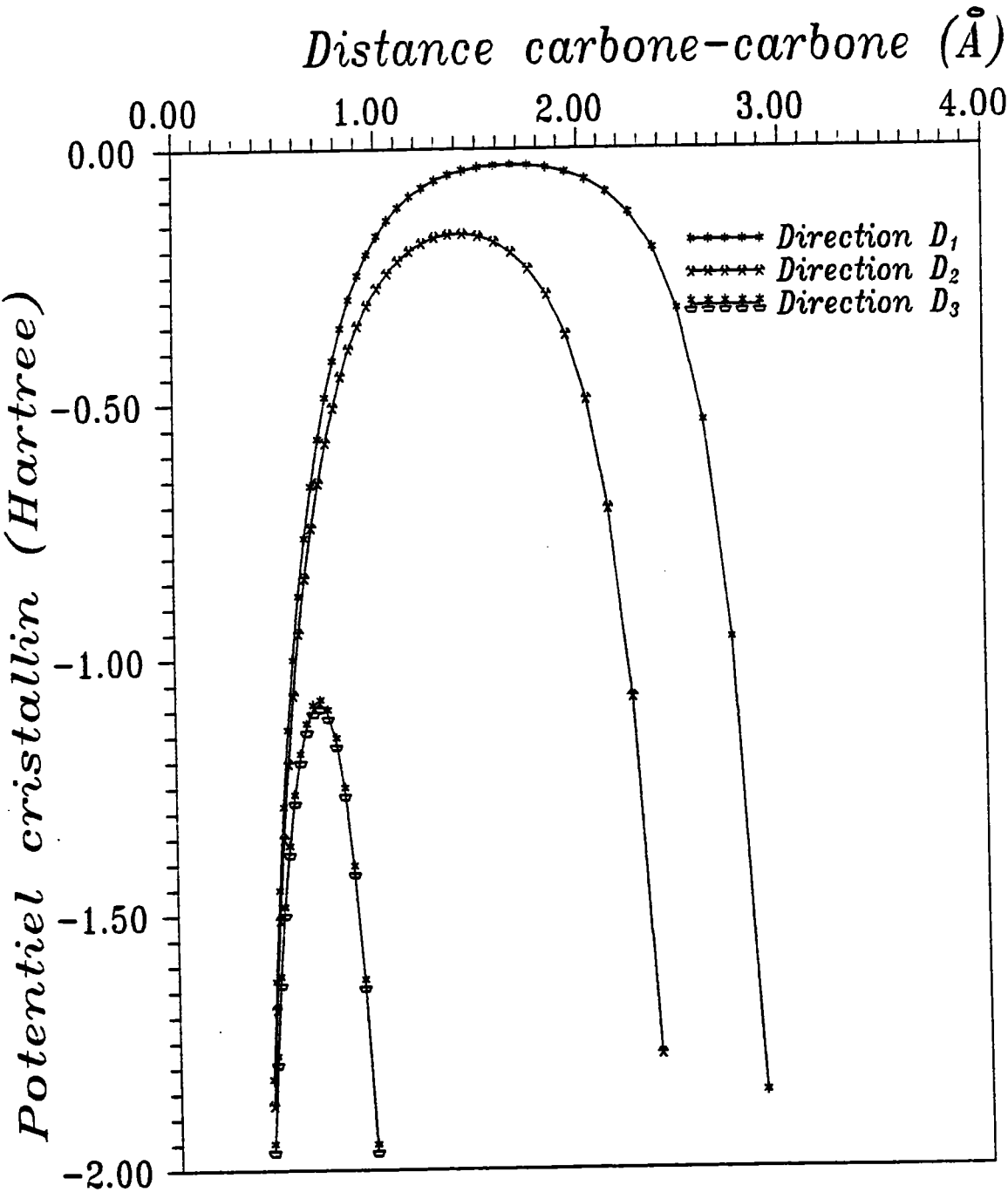


Figure III.9: LiC_6 selon les trois directions D_k

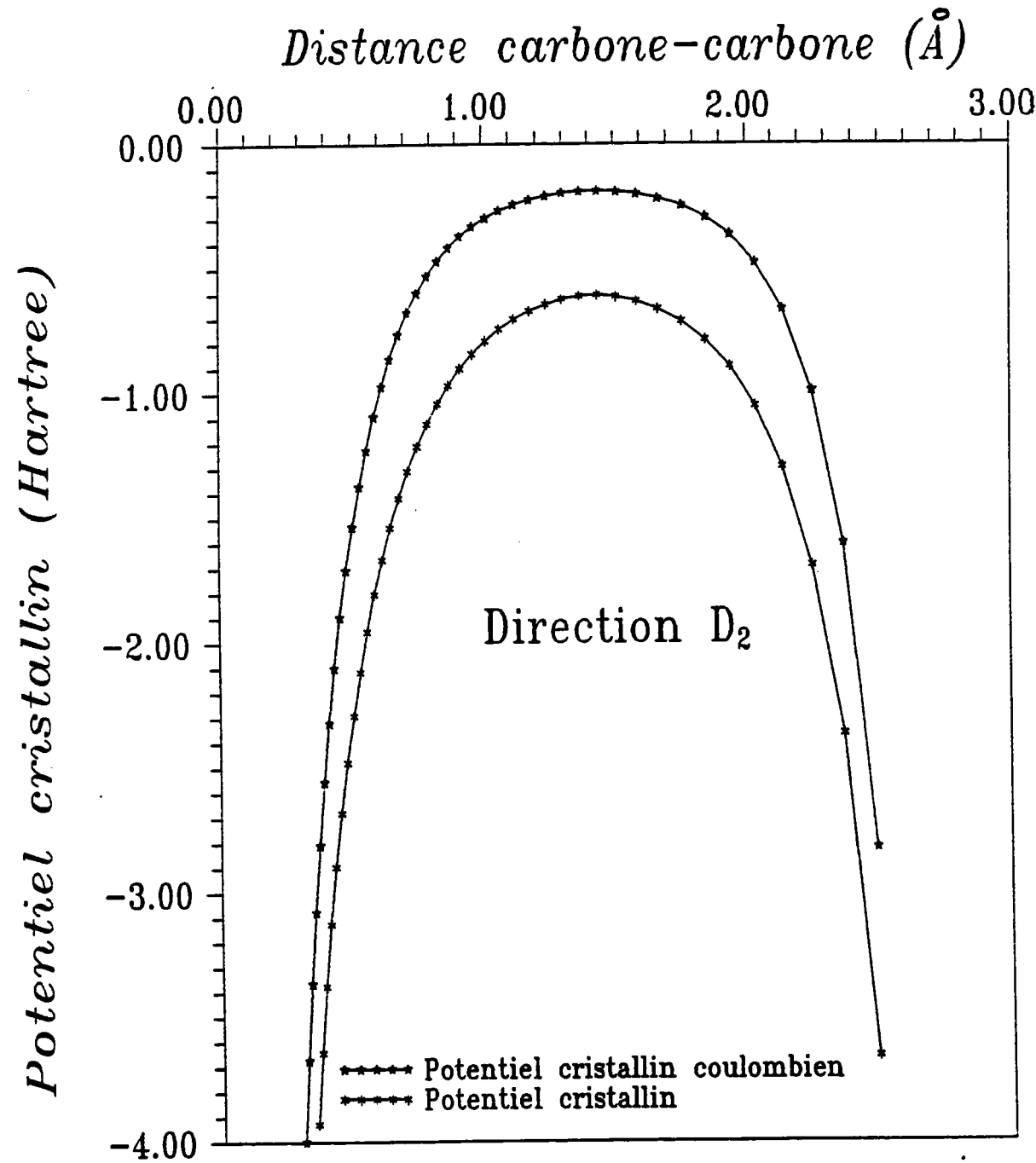


Figure III.10: Contribution du potentiel d'échange pour le composé KC_8

III.3 LE CARACTERE BI- OU TRI- DIMENSIONNEL

III.3.1 Définition

En calculant la position des atomes de carbone dans la matrice graphitique, nous avons montré (tables B. 1 à B. 10 données en annexe B) qu'en fonction des distances $d_{P_i-P_{i+1}}$ et d_{C-C} le nombre de premiers voisins appartenant au plan graphitique origine P_0 varie pour certains composés. Ainsi en calculant le potentiel cristallin, le nombre d'atomes des plans voisins va varier selon le composé. Nous définirons alors un composé à caractère plutôt bidimensionnel lorsque le nombre d'atomes des plans voisins est nul ou très faible. De même nous dirons d'un composé qu'il est tridimensionnel lorsqu'un nombre considérable de carbone appartenant aux plans graphitiques voisins, est nécessaire à l'établissement du potentiel cristallin.

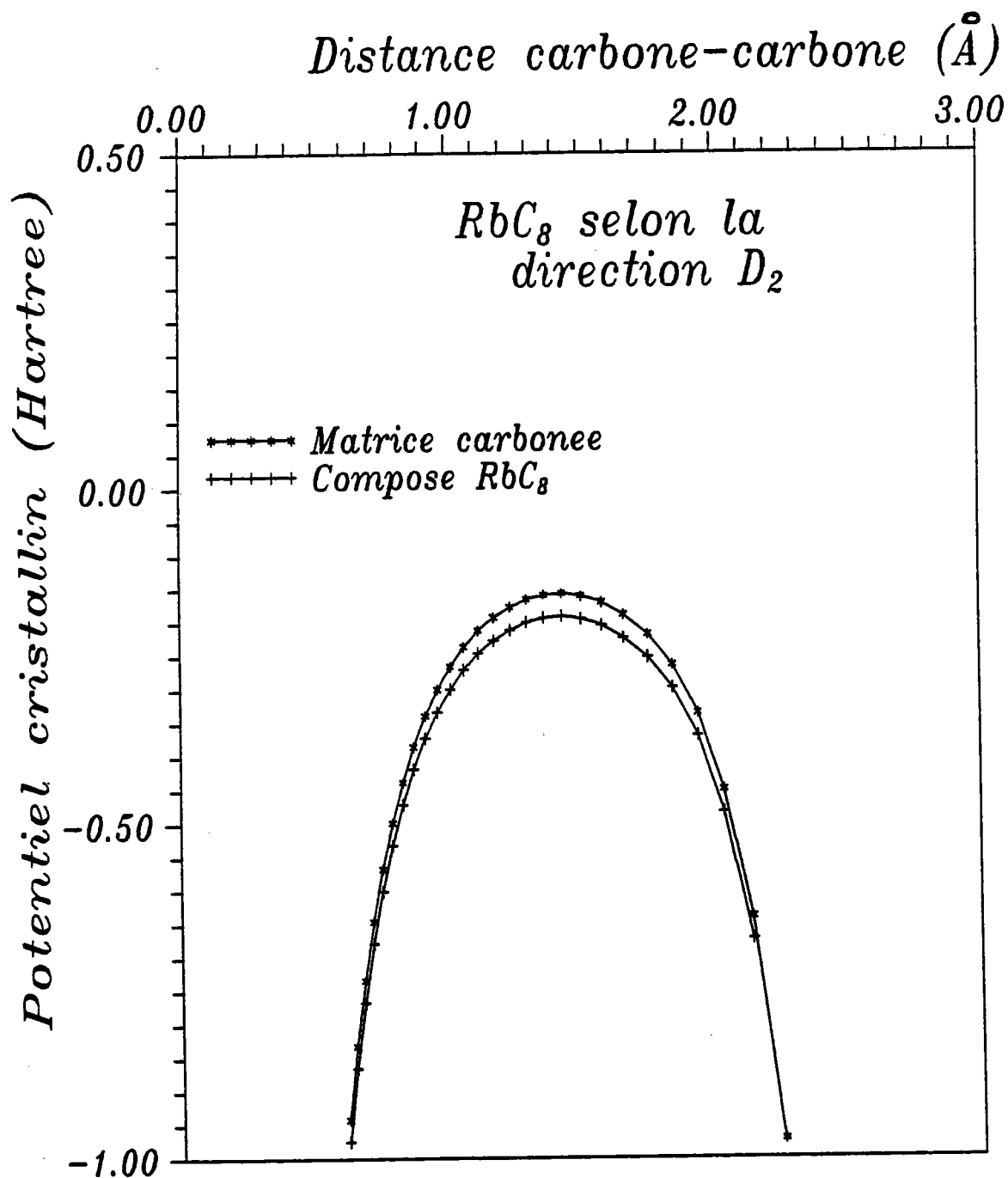
III.3.2 Résultats

En examinant ainsi le tableau (B. 9) deux catégories de composés se distinguent. Parmi les structures à caractère bidimensionnel nous notons le composé RbC_8 , les autres présentant un caractère tridimensionnel.

Néanmoins comme l'a signalé G. DRESSELHAUSS, lors du colloque sur les C.I.G organisé à Berlin, en considérant l'élément donneur dans la matrice carbonée d'accueil, nous considérons déjà que la structure est tridimensionnelle.

Seulement, la contribution de l'élément inséré étant très faible pour certains composés, considéré alors comme une impureté dans le graphite, nous pouvons affirmer que le composé RbC_8 possède un caractère plutôt bidimensionnel. La figure (III.11) illustre le potentiel de la matrice RbC_8 et du composé lui-même.

En conclusion, nous donnerons le composé RbC_8 comme composé à caractère bidimensionnel.

Figure III.11: Composé RbC_8

III.4 STABILITE

III.4.1 Définition

Nous prenons comme critère de stabilité d'un composé, celui possédant le potentiel le plus faible pour une structure donnée, chacun des calculs précédents sont effectués en faisant varier la structure.

Les maxima des potentiels cristallins selon la direction $\mathcal{D}_2$ sont alors comparés pour chacun des composés. Les figures (III.12) et (III.13) représentent ces potentiels pour les structures de type MC_6 et de type MC_8 . D'après ces deux courbes, il apparaît que les structures les plus stables sont les structures de type MC_6 avec comme composés SmC_6 , EuC_6 , SrC_6 , LiC_6 , YbC_6 et BaC_6 . Pour les composés de type MC_8 nous notons CsC_8 comme composé le plus stable.

III.4.2 Etude des structures

Considérant qu'un composé stable correspond à une énergie minimale, recherchons quel type de structure (vérifiant cette condition) caractérise au mieux chacun de ces composés. Pour chacune des distances graphitiques définies dans la table I.1 nous calculons les coordonnées des atomes insérés associées à chaque type de structure (MC_6 ou MC_8) et empilement ($\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\beta\gamma\alpha$ ou $\alpha\beta\gamma\delta$). Le potentiel cristallin est alors calculé. Les figures (III.14) à (III.22) illustrent ces différents potentiels.

III.4.3 Conclusion

En examinant avec attention les courbes III.14 à III.22, il apparaît, excepté le composé SrC , que le critère de stabilité définit ci-dessus soit une bonne approche pour prévoir le type de structure d'un composé.

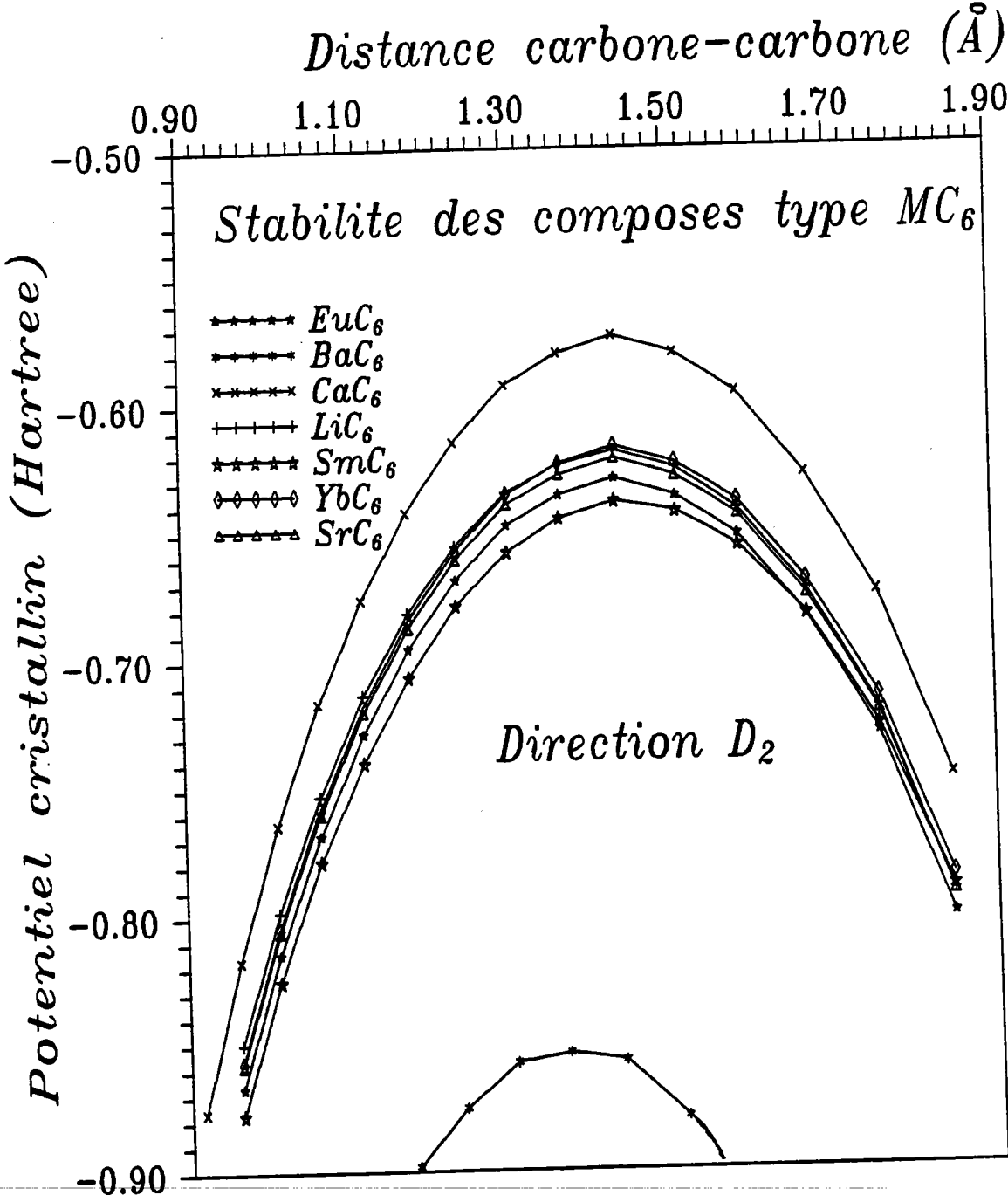


Figure III.12: Stabilité des composé MC_6

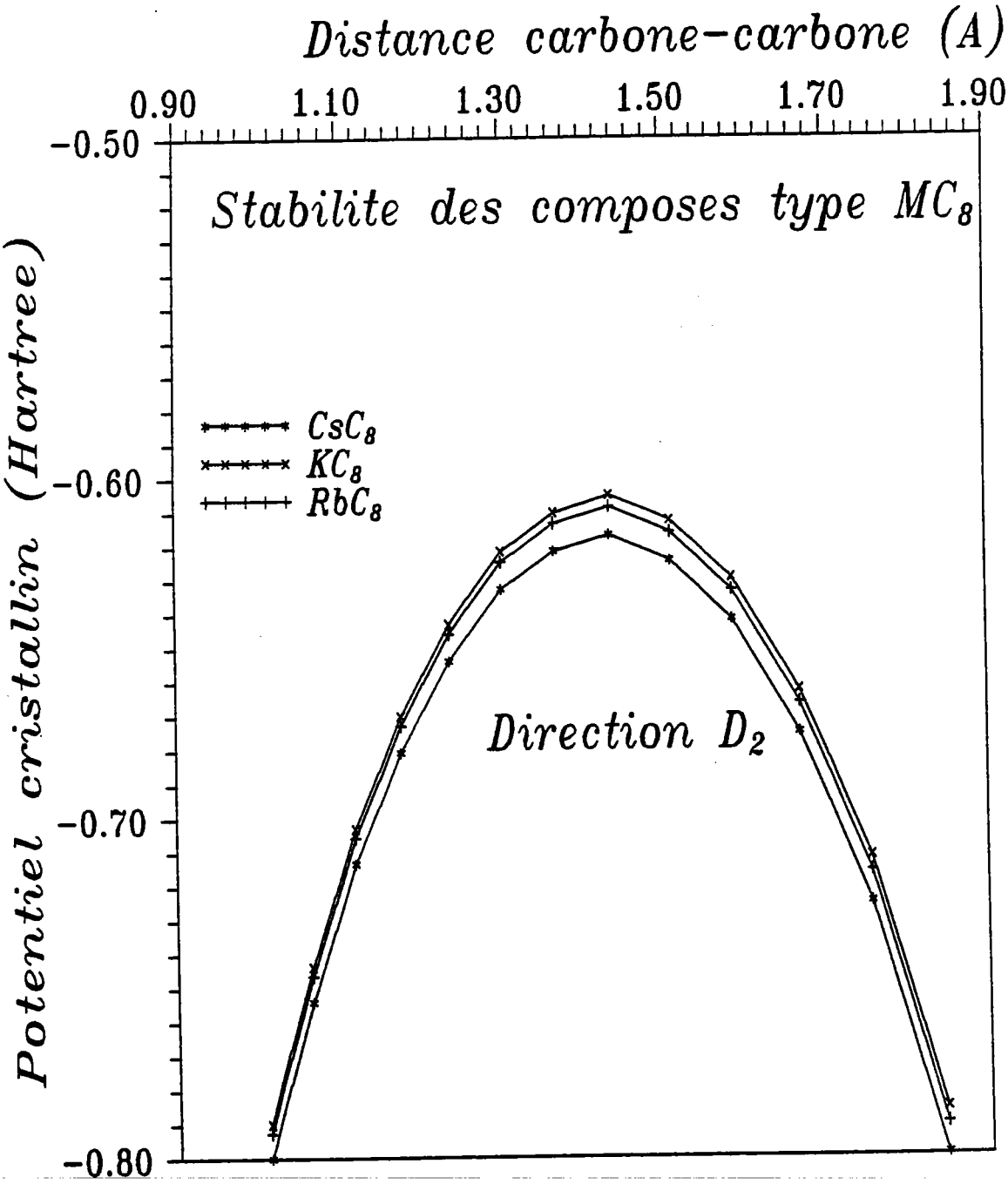


Figure III.13: Stabilité des composé MC₈

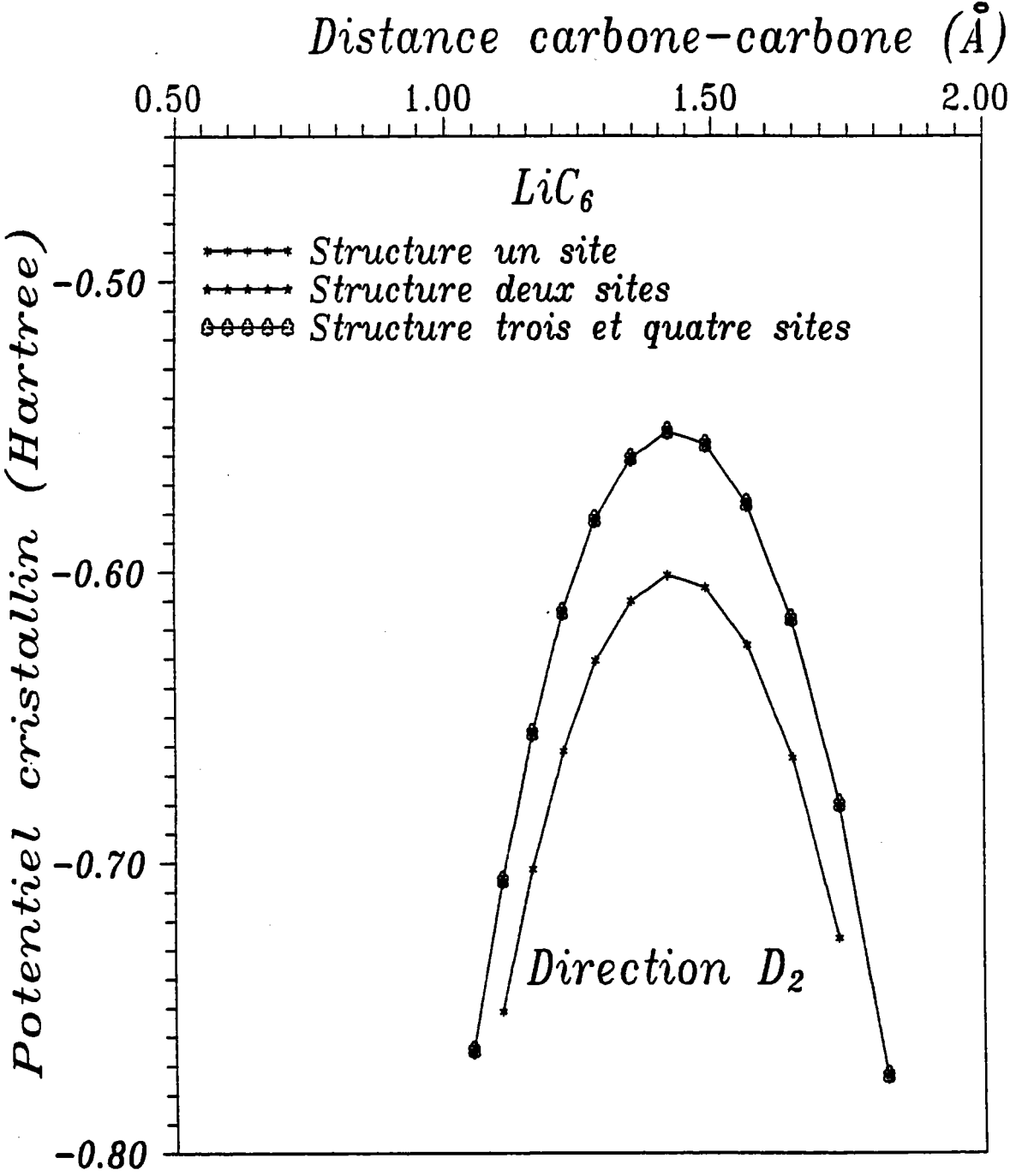
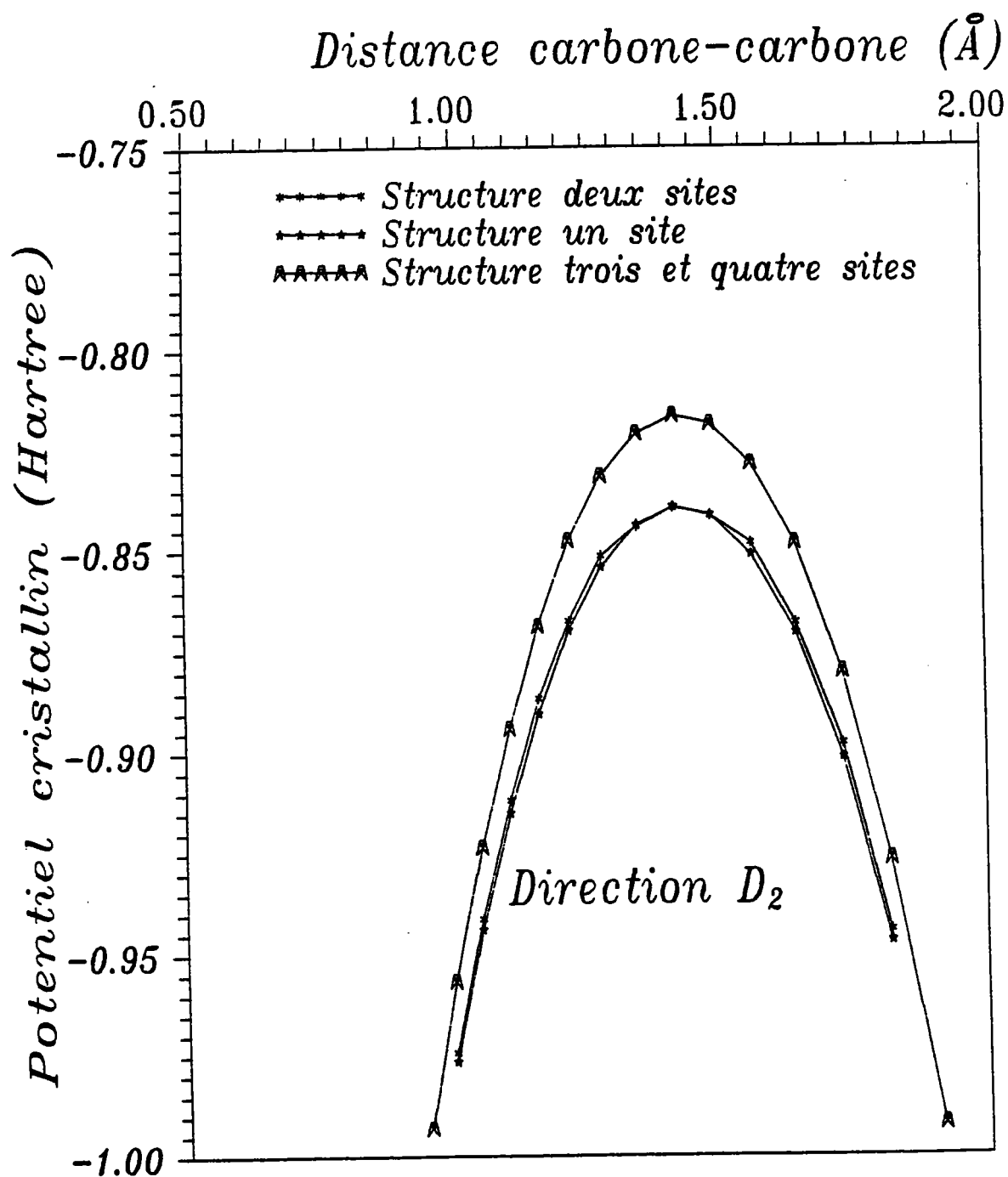
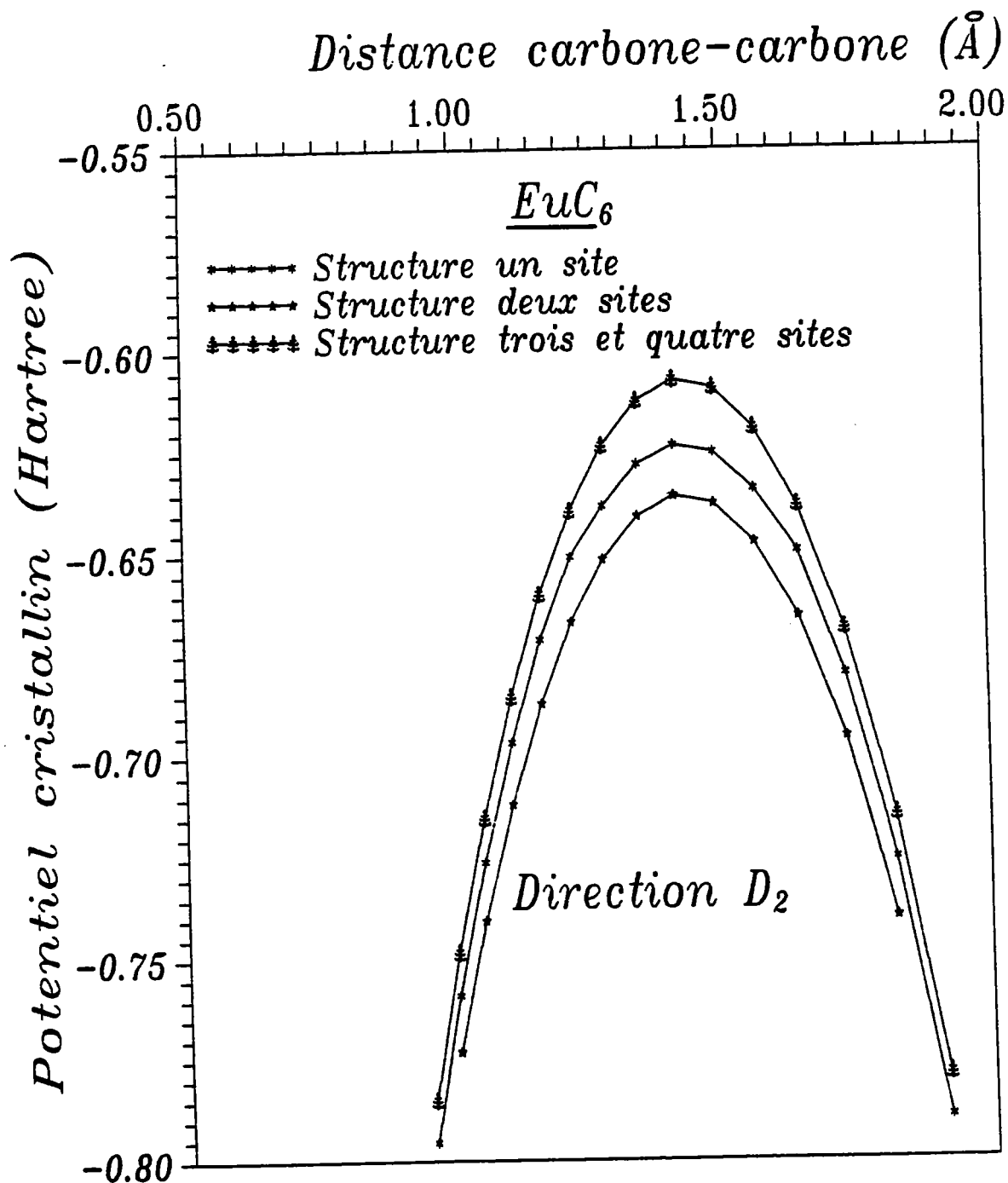
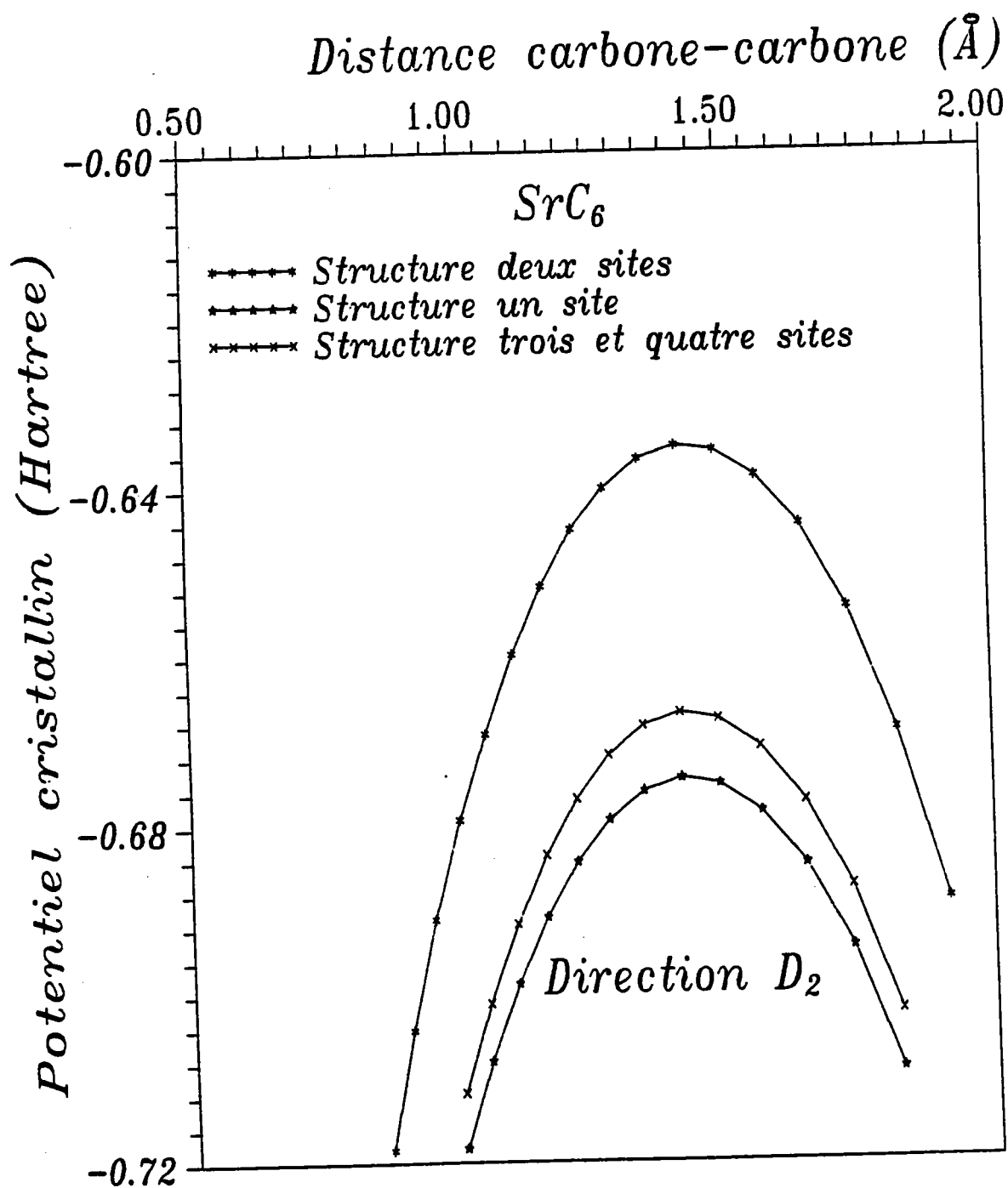


Figure III.14: Composé LiC_6

Figure III.15: Composé BaC_6

Figure III.16: Composé EuC_6

Figure III.17: Composé SrC_6

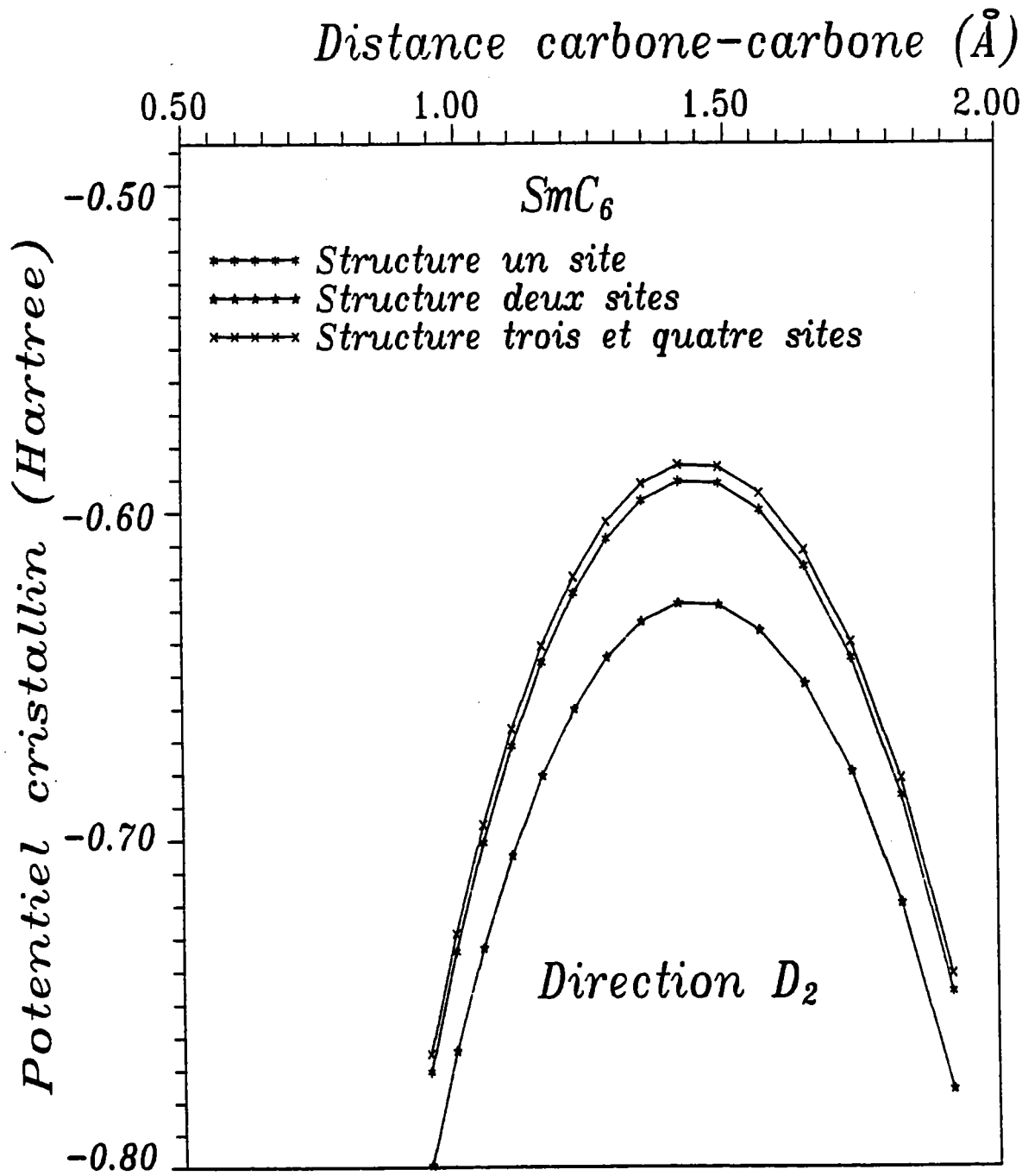
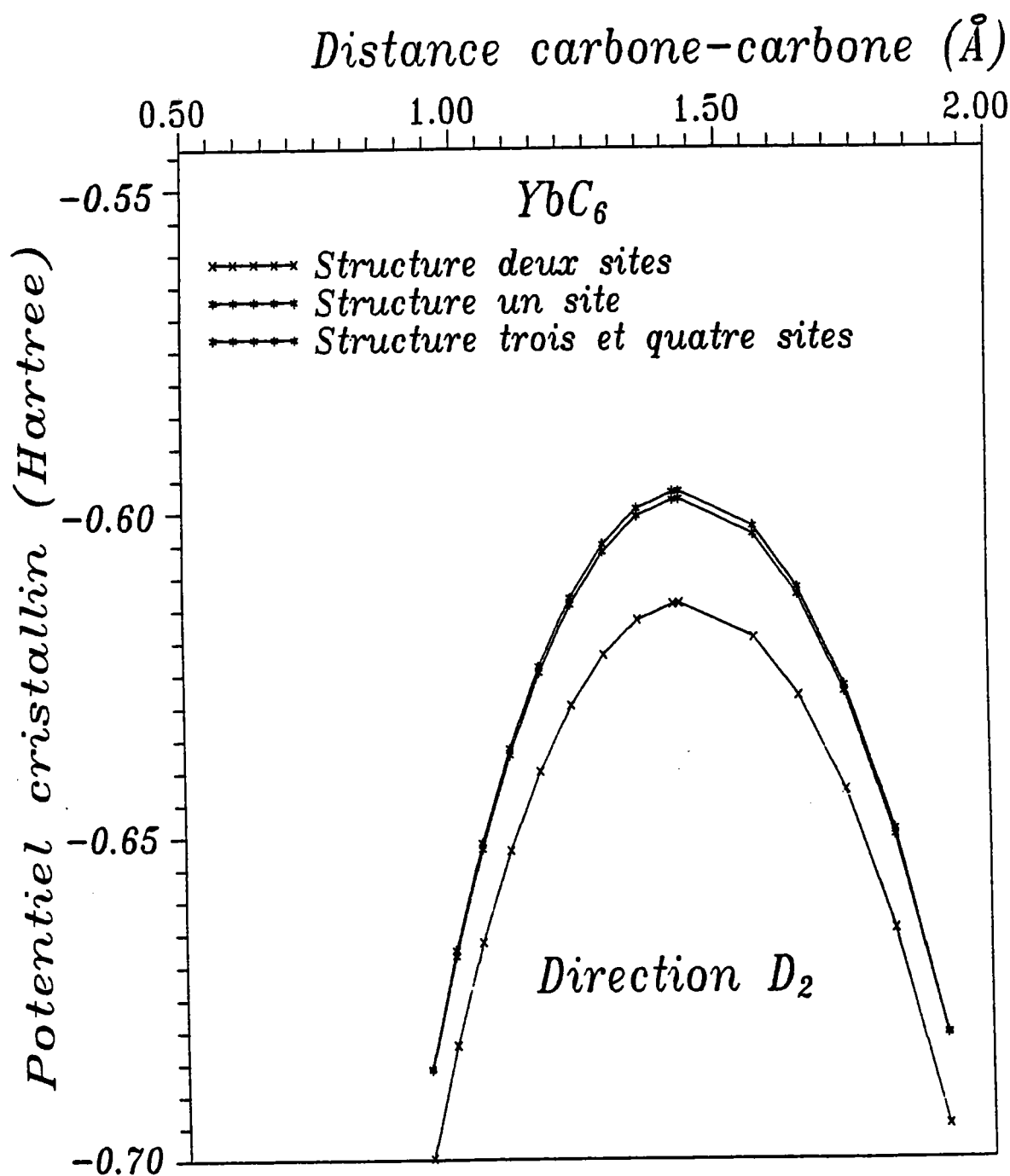
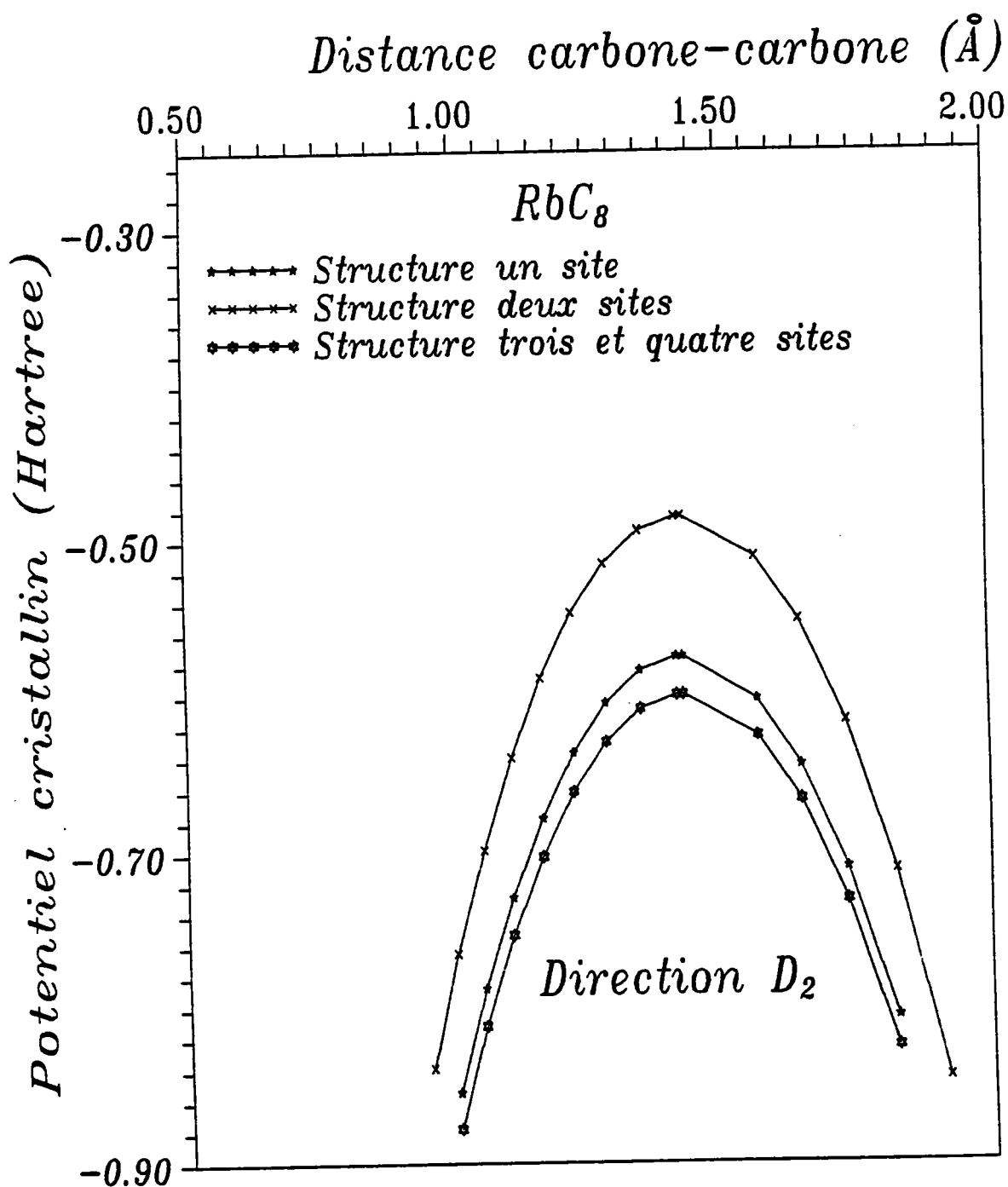
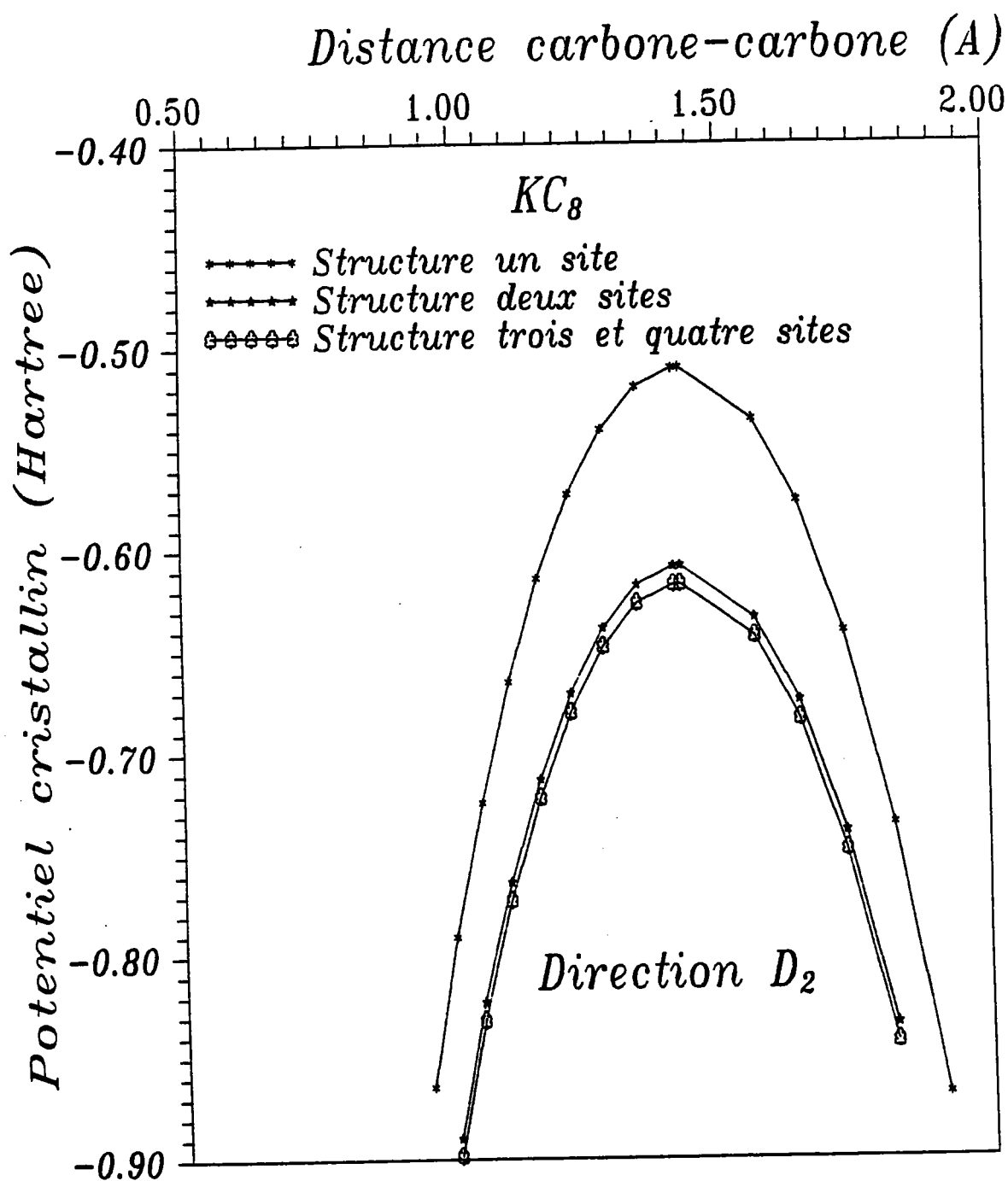
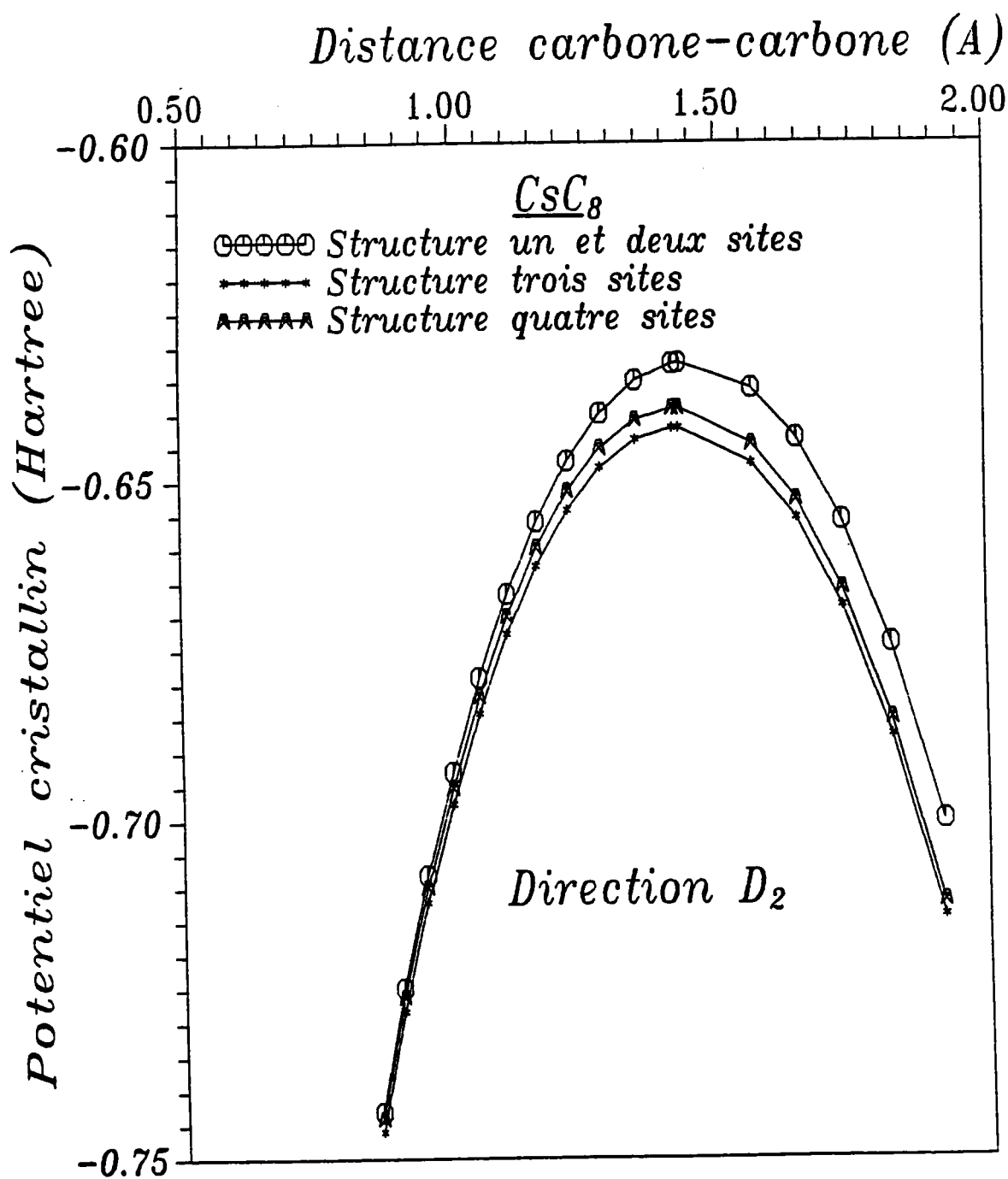


Figure III.18: Composé SmC₆

Figure III.19: Composé YbC_6

Figure III.20: Composé RbC_8

Figure III.21: Composé KC_8

Figure III.22: Composé CsC_8

III.5 CONCLUSION

L'évaluation du potentiel cristallin obtenu par superposition des différents potentiels atomiques nous a permis de discuter du caractère plutôt bi- ou tri-dimensionnel des C.I.Gs à partir du nombre d'atomes de carbone C et de métaux alcalins M pris en considération..

Ces calculs permettent également de prévoir le type de structure correspondant à chacun des composés.

D'autre part, ils sont la base de l'évaluation des paramètres de SLONCZWSKI-WEISS du graphite et de toute la série des composés d'insertion du graphite introduits dans le calcul de bandes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. CHARLIER, D. FRISTOT, M.F. CHARLIER, A series of graphite intercalation compounds: investigations of their 2D or 3D structure, 5th biennial conference, Symposium on Graphite Intercalation Compounds, Berlin, 22-25 Mai 1989
- [2] A. CHARLIER, D. FRISTOT, M.F. CHARLIER, La construction du potentiel du graphite et de LiC_6 . Colloque International sur les composés lamellaires, 8-10 Mars (1988), D. GUERARD, P. LAGRANGE éditeurs, pp279-283.
- [3] D.P. DIVINCENZO, An electronic band structure calculation of first stage potassium graphite KC_8 , May 1980, University of Pennsylvania, Thesis.
- [4] T. LOUCKS, Augmented Plane Wave Method, W.A. Benjamin, Inc., New York (1967)
- [5] N.A.W. HOLZWARTH, S. RABII, Materials Science and Engineering, 31(1977) 195-200
- [6] A. CHARLIER, D. FRISTOT, M.F. CHARLIER, Le caractère 2D ou 3D d'une série de composés d'insertion du graphite, journées du G.F.E.C.I, 22-24 Mars 1989, Nantes, pp 147-

CHAPITRE IV: L'ENERGIE DE LIAISON E^T

IV.1 RAPPELS: LES LIAISONS $\sigma-\pi$

IV.1.1 Introduction

IV.1.2 Hybridation du carbone dans le graphite

IV.2 L'APPROXIMATION $\sigma-\pi$

IV.3 L'APPROXIMATION DE HÜCKEL

IV.3.1 Approximation de HUCKEL

IV.3.2 Energie totale des electrons π

IV.4 L'INDICE DE LIAISON

IV.5 INTEGRALE DE RESONNANCE

IV.6 L'ENERGIE DE LIAISON E^T

IV.6.1 Méthode de Kakitani

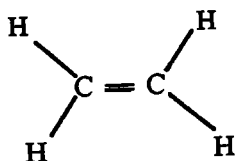
IV.6.2 Evaluation de $\epsilon^{\sigma-\pi}$

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE IV:
L'ENERGIE DE LIAISON E^T

IV.1 RAPPELS : LES LIAISONS σ - π **IV.1.1 Introduction**

Pour illustrer l'étude de la liaison σ - π prenons comme exemple le cas de la molécule d'éthylène C₂H₄, molécule plane où les deux groupements CH₂ sont équivalents:

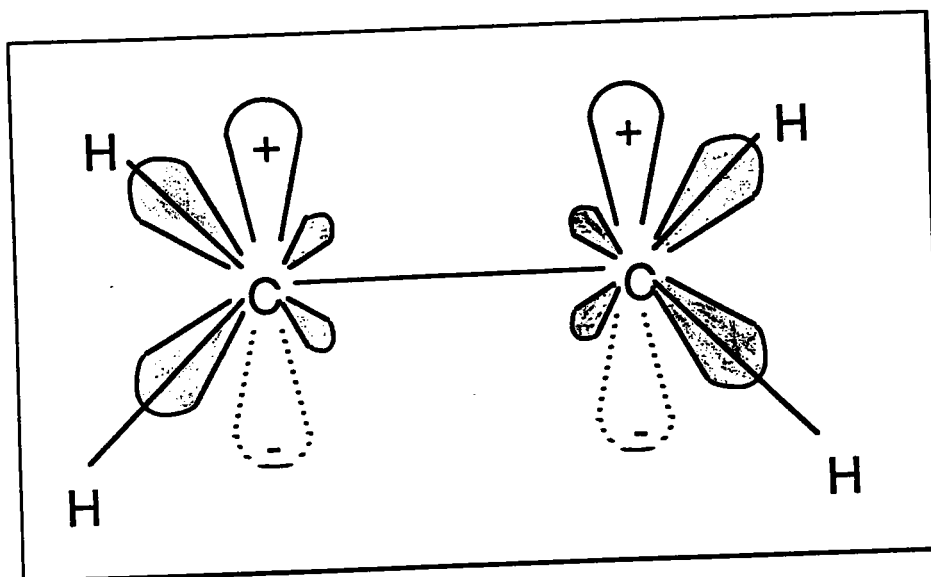


Les trois liaisons C=C et C-H sont assurées grâce aux quatre électrons de valence 2s,2p.

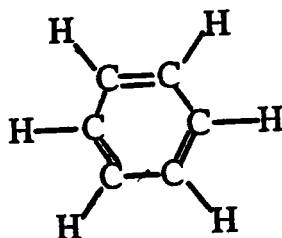
Dans cette molécule, trois électrons de chaque atome de carbone subissent une hybridation sp_xp_y. Par conséquent, il reste sur chaque atome de carbone un électron décrit par une orbitale 2p_z non hybridée. Cette orbitale restant inchangée, a pour direction privilégiée un axe perpendiculaire au plan de la molécule.

En conclusion, dans la molécule d'éthylène, nous voyons que la double liaison carbone-carbone, notée C=C ne se compose pas de deux liaisons identiques, mais d'une liaison σ provenant du recouvrement de deux orbitales atomiques à axes confondus et d'une liaison π provenant du recouvrement de deux orbitales à axes parallèles (2p_z, 2p_z') comme l'indique la figure IV.1.

Les orbitales σ sont symétriques alors que les orbitales π sont antisymétriques par rapport aux plans de la molécule. Si nous comparons la longueur de liaison carbone-carbone dans le cas d'une double liaison (1.337 Å) à celle d'une liaison simple (1.536 Å), nous nous apercevons que cette distance est plus faible. Une particularité de la liaison π serait une rigidité plus importante de la molécule.

Figure IV.1: Liaisons σ - π de la molécule C_2H_4

Nos études portant sur le graphite et ses composés d'insertion donneurs de premier stade, rappelons dans un premier temps les liaisons σ - π dans la molécule de benzène, dont la formule chimique est C_6H_6 :



Cette molécule est plane et totalement symétrique. De la même façon que précédemment, les électrons des six atomes de carbone subissent une hybridation sp_xp_y (hybridation sp^2). Les six électrons libres des orbitales $2p_z$ non hybridées forment un nuage électronique π s'étendant sur toute la molécule (figure IV.2). Ce nuage ayant une symétrie d'ordre six autour de l'axe de la molécule.

La liaison carbone-carbone dans le cas du benzène est de 1.397 Å, liaison plus longue comparée à celle de l'éthylène. Ceci provient du fait que chaque orbitale est encadrée par deux orbitales équivalentes.

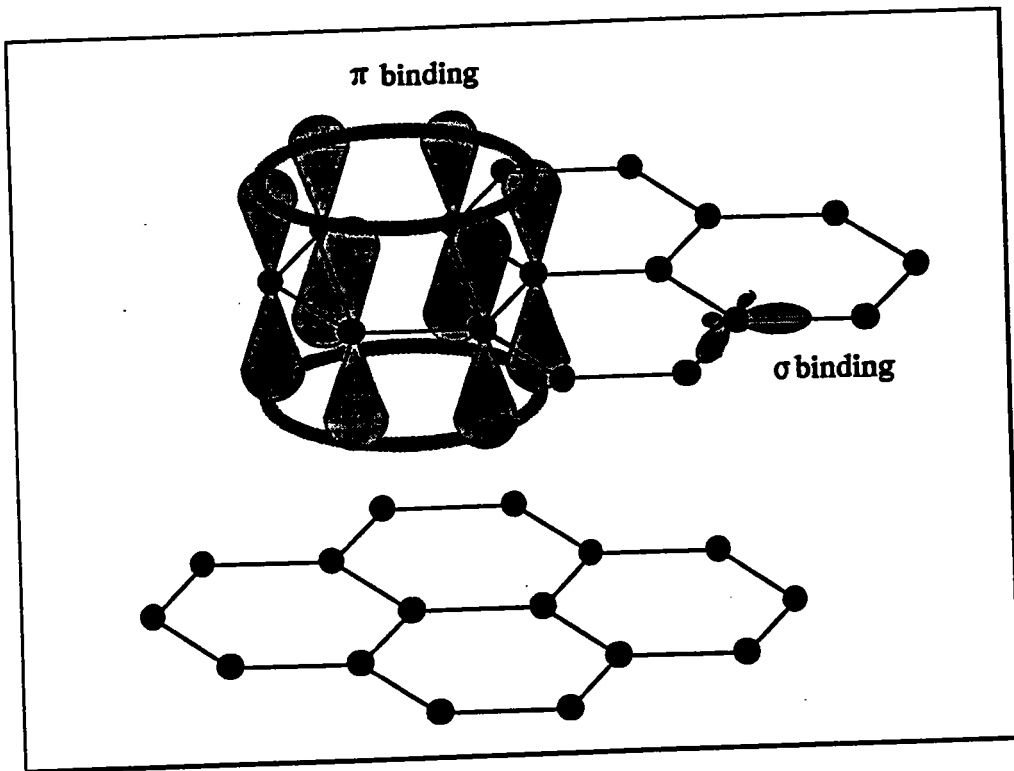


Figure IV.2: Liaisons σ - π de la molécule de benzène et du graphite

IV.1.2 Hybridation du carbone dans le graphite

Le processus d'hybridation consiste à remplacer les fonctions d'onde atomiques de type Slater Φ_{nl} par un ensemble de fonctions atomiques orthonormées, combinaisons linéaires des Φ_{nl} . Ces nouvelles fonctions sont du type:

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &= C_{11} \Phi_{2s} + C_{12} \Phi_{2p_x} + C_{13} \Phi_{2p_y} \\
 \Phi_2 &= C_{21} \Phi_{2s} + C_{22} \Phi_{2p_x} + C_{23} \Phi_{2p_y} \\
 \Phi_3 &= C_{31} \Phi_{2s} + C_{32} \Phi_{2p_x} + C_{33} \Phi_{2p_y} \\
 \Phi_4 &= C_{41} \Phi_{2p_z}
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

où les coefficients C_{ij} sont déterminés à partir des symétries des orbitales et de la condition de normalisation sur les coefficients C_{ij} .

En conclusion, les orbitales hybrides de l'atome de carbone correspondant aux trois électrons σ sont telles que:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_{2s} - \sqrt{\frac{2}{3}} \Phi_{2p_x} \\ \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Phi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_{2p_y} \\ \Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_{2p_y}\end{aligned}\tag{4.2}$$

et celle correspondant à l'électron π telle que:

$$\Phi_4 = \Phi_{2p_z}\tag{4.3}$$

IV.2. L'APPROXIMATION $\sigma-\pi$

L'approximation $\sigma-\pi$ est très souvent utilisée lors de l'étude des composés à liaisons multiples, qui comme nous venons de le démontrer dans le paragraphe IV.1 précédent, sont essentiellement des molécules planes et possédant un système insaturé. Ceci permet de diviser toutes les orbitales atomiques de la couche de valence en orbitales σ , qui possèdent comme plan de symétrie le plan de la molécule, et en orbitales π , qui possèdent ce plan comme plan d'antisymétrie.

Apparemment, les électrons π sont les moins liés et les plus facilement déplaçables, ce qui signifie que bien souvent seuls les électrons π sont considérés. Le problème se réduit alors à l'étude des seuls électrons π .

L'approximation $\sigma-\pi$ consiste donc à ne résoudre que les équations pour les orbitales atomiques π . Ce qui simplifie considérablement les calculs (on compte par exemple douze orbitales atomiques pour l'éthylène, dix orbitales atomiques σ et deux orbitales atomiques π).

IV.3 L'APPROXIMATION DE HUCKEL

IV.3.1 L'approximation de HUCKEL

L'idée de Hückel est donc de supposer que les électrons π se meuvent dans un champ de potentiel créé par les noyaux et les électrons σ : il considère que les orbitales atomiques σ font partie du coeur nucléaire, donc tenues comme non polarisées.

La méthode de Hückel néglige les interactions entre les électrons π et suppose implicitement que les énergies des orbitales moléculaires σ sont beaucoup plus basses que celles des orbitales moléculaires π de sorte que les propriétés chimiques des molécules conjuguées sont dues aux seuls électrons π .

Notons qu'il n'existe des orbitales moléculaires π que pour les molécules planes. Ainsi dès lors qu'une molécule n'est pas parfaitement plane, la séparation entre les orbitales σ et π n'a plus de sens.

Dans la méthode L.C.A.O (annexe C) nous avons montré que la détermination des coefficients $C_{i\nu}$ des orbitales moléculaires Ψ_i combinaisons linéaires des orbitales atomiques Φ_ν telles que:

$$\Psi_i = \sum_{\nu=1}^n C_{i\nu} \Phi_\nu \quad (4.4)$$

et des énergies ε_i des Ψ_i nécessite la résolution d'un système homogène de n équations à n inconnues:

$$\sum_{\nu=1}^n C_{i\nu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (4.5)$$

Pour que ce système possède des solutions non identiquement nulles, il faut que le déterminant séculaire soit nul:

$$\det | H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} | = 0 \quad (4.6)$$

Nous avons ainsi deux types d'intégrales à calculer. L'évaluation de ces deux quantités $H_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ repose en fait sur des hypothèses simplificatrices qui ne sont autres que les hypothèses émises par Hückel. Dans un premier temps, les orbitales atomiques Φ_ν sont supposées orthogonales entre elles:

$$\langle \Phi_\mu / \Phi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{si } \mu = \nu \\ 0 & \text{si } \mu \neq \nu \end{cases} \quad (4.7)$$

soit,

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (4.8)$$

où δ est le symbole de Kronecker et $S_{\mu\nu}$ l'intégrale de recouvrement des orbitales Φ_μ et Φ_ν .

Grâce à la condition de normalisation de Ψ_i suivante:

$$\langle \Psi_i / \Psi_i \rangle = 1 \quad (4.9)$$

nous avons,

$$\sum_{\nu=1}^n C_{i\nu}^* C_{i\nu} = 1 \quad (4.10)$$

D'autre part, Hückel suppose que les quantités $H_{\mu\mu}$ relatives aux orbitales μ ne dépendent que de la nature de celles-ci. Il pose cette quantité égale à α_μ . Cette intégrale est appelée intégrale coulombienne. De même, il supposera que les quantités $H_{\mu\nu}$ ne dépendent que de la nature des orbitales μ et ν et de leur position respective. Il pose ainsi:

$$H_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu / H / \Phi_\nu \rangle = \beta_{\mu\nu} \quad (4.11)$$

où $\beta_{\mu\nu}$ est appelée l'intégrale de résonnance.

Ces quantités (4.11) étant rapidement négligeables lorsque la distance augmente, nous négligerons dans cette approximation les termes faisant intervenir des orbitales atomiques centrées sur des atomes non directement (ou chimiquement) liés.

En conclusion, la détermination de la structure électronique d'une molécule se ramène à l'évaluation de paramètres ajustables α_μ et $\beta_{\mu\nu}$ relatifs respectivement aux divers atomes et liaisons. Compte tenu des relations (4.7) et (4.8) l'équation (4.2) devient:

$$\sum_{\nu=1}^n C_{i\nu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (4.12)$$

soit,

$$\sum_{\mu=\nu} C_{i\mu} H_{\mu\nu} + C_{i\nu} (H_{\nu\nu} - \varepsilon_i) = 0 \quad (4.13)$$

Multiplions alors cette égalité par le coefficient $C_{i\nu}^*$ et sommons sur tous les ν .

$$\sum_{\nu=\mu} C_{i\nu}^* C_{i\nu} (H_{\nu\nu} - \varepsilon_i) + \sum_{\nu, \mu \neq \nu} C_{i\nu}^* C_{i\mu} H_{\mu\nu} = 0 \quad (4.14)$$

soit en introduisant les quantités α_μ et $\beta_{\mu\nu}$:

$$\varepsilon_i = \sum_{\nu=1} C_{i\nu}^* C_{i\nu} \alpha_\nu + \sum_{\nu} \sum_{\mu \neq \nu} C_{i\nu}^* C_{i\mu} \beta_{\mu\nu} \quad (4.15)$$

IV.3.2 Energie totale des électrons π

L'énergie totale E des électrons est obtenue en sommant l'énergie ε_i de chaque électron. Par conséquent nous pouvons écrire que:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (4.16)$$

où n_i représente le nombre d'électrons situés sur le niveau Φ_i d'énergie ε_i .

En substituant la relation (4.9) dans l'expression (4.10) nous obtenons finalement:

$$E = \sum_i n_i \left(\sum_\nu C_{i\nu}^* C_{i\nu} \alpha_\nu + \sum_\nu \sum_{\mu=\nu} C_{i\nu}^* C_{i\mu} \beta_{\mu\nu} \right) \quad (4.17)$$

où encore,

$$E = \sum_{\nu=1}^n \left(\sum_i n_i C_{i\nu}^* C_{i\nu} \right) \alpha_\nu + \sum_\nu \sum_{\mu=\nu} \left(\sum_i n_i C_{i\nu}^* C_{i\mu} \right) \beta_{\mu\nu} \quad (4.18)$$

où la sommation $\sum_i n_i C_{i\nu}^* C_{i\nu}$, n'est autre que la densité de charges électronique π portée par chaque orbitale Ψ_i , avec n_i le degré d'occupation de l'orbitale moléculaire i ($n_i = 0, 1, 2$), notée q_i .

Dans notre cas, nous avons n_i égal à un, si bien que:

$$q_i = \sum_i C_{i\nu}^* C_{i\nu} = 1 \quad (4.19)$$

L'énergie E^π s'écrit donc:

$$E^\pi = \sum_{\nu=1}^n \alpha_\nu + \sum_\nu \sum_{\mu=\nu} \left(\sum_i n_i C_{i\nu}^* C_{i\mu} \right) \beta_{\mu\nu} \quad (4.20)$$

soit,

$$E^\pi = \sum_{\nu=1}^n \alpha_\nu + 2 \sum_{\nu>\mu} \left(\sum_i n_i C_{i\nu}^* C_{i\mu} \right) \beta_{\mu\nu} \quad (4.21)$$

IV.4 L'INDICE DE LIAISON

Dans la relation exprimant l'énergie totale E^π , il apparait la quantité:

$$2 \sum_{\nu>\mu} \left(\sum_i n_i C_{i\nu}^* C_{i\mu} \right) \beta_{\mu\nu} \quad (4.22)$$

qui varie en fonction de l'intégrale $\beta_{\mu\nu}$, cette quantité dépend de la longueur de la liaison entre les atomes μ et ν . Cette quantité paraît donc liée à la longueur de la liaison $\mu\nu$. C'est pourquoi, elle est appelée indice de liaison ou ordre de liaison π (on ne s'intéresse qu'aux électrons π) et notée $P_{\mu\nu}$. D'où la relation:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i C_{i\nu}^* C_{i\mu} = \frac{1}{2} \left[\frac{dE}{d\beta_{\mu\nu}} \right] \quad (4.23)$$

L'ordre de liaison total est obtenu en tenant compte de la liaison σ , c'est à dire en ajoutant un à l'ordre de liaison π . Plusieurs valeurs de cet indice sont connues (table IV.1)

Composés	$r_{\mu\nu}$ (Å)	$P_{\mu\nu}^{\pi}$
Ethylène	1.337	1
Benzène	1.397	0.6667
Graphite	1.419	0.520
Ethane	1.536	0

Table IV.1: Indices de liaison $P_{\mu\nu}^{\pi}$

Remarquons que plus l'ordre de liaison calculé est élevé plus la liaison est courte. Plusieurs auteurs, notamment C.A. COULSON [1], T. KAKITANI [2] et A. JULG [3] ont remarqué qu'en calculant les indices $P_{\mu\nu}^{\pi}$ pour d'autres molécules, nous observons toujours une corrélation étroite entre l'indice ou ordre de liaison et la longueur de liaison est toujours observée. L'idée de trouver une relation de la forme $r_{\mu\nu} = f(P_{\mu\nu})$ a donc été suggérée.

Regroupons dans la table IV.2, les différentes relations proposées. Nous remarquons que les lois proposées par C.A. COULSON et A. JULG sont relativement proches, mise à part une correction apportée par A. JULG lorsque les orbitales ne sont pas de même nature.

La quantité Z représente la demi-somme des charges effectives Z_{μ} et Z_{ν} des orbitales atomiques: 3.25 est la charge effective pour l'atome de carbone neutre.

AUTEUR	LOI	COMPOSES
C.A. COULSON	$r_{\mu\nu} = 1.54 - 0.20P_{\mu\nu}^{\pi}$	Carbures d'hydrogène, éthyléniques et aromatiques Lorsque les orbitales sont de natures différentes (hybridation sp ²) Acétyléniques: hybridation sp
T. KAKITANI	$P_{\mu\nu}^{\pi} = \frac{27.4\Delta r + 41.5\Delta r^2 + 558\Delta r^3}{5.18 + 21.6\Delta r + 50.9\Delta r^2}$ avec, $r_{\mu\nu} = 1.536 - \Delta r$	
A. JULG	$r_{\mu\nu} = 1.52 - 0.19P_{\mu\nu}^{\pi}$ $r_{\mu\nu} = \sqrt{\frac{3.25}{Z}}(1.52 - 0.19P_{\mu\nu}^{\pi})$ $r_{\mu\nu} = 1.45 - 0.12P_{\mu\nu}^{\pi}$	

Table IV.2: comparaison des différentes lois P_{μν}^π

Devant la diversité des relations $r_{\mu\nu} = f(P_{\mu\nu}^{\pi})$ et désirant obtenir une relation exprimant l'ordre de liaison $P_{\mu\nu}^{\pi}$ pour des distances proches de 1.419 Å (distance carbone - carbone dans un même plan graphitique), une loi plus précise au voisinage de la distance graphitique est recherchée.

Coefficients i	P _i ^π
0	-342.84
1	741.94
2	-529.60
3	124.92

Table IV.3 : Coefficients de P_i^π

Au moyen d'un programme informatique utilisant la méthode du simplexe, une expression polynomiale de degré trois est déterminée:

$$P_{\mu\nu}^{\pi} = \sum_{i=0}^3 P_i^{\pi} r^i$$

(4.24)

dont les coefficients P_i^π rⁱ sont regroupés dans la table IV.3 . On dresse ensuite la table IV.4 et la figure IV.3.

COMPOSES	d _{c-c} (Å)	P ^π	COMPOSES	d _{c-c} (Å)	P ^π
Graphite	1.419	0.527	YbC ₆	1.440	0.420
LiC ₆	1.433	0.455	SmC ₆	1.449	0.376
BaC ₆	1.434	0.450	RbC ₈	1.431	0.465
EuC ₆	1.437	0.435	CsC ₈	1.430	0.470
SrC ₆	1.437	0.435	KC ₈	1.432	0.460
CaC ₆	1.439	0.425	/	/	/

Table IV.4: Ordre le liaison P^π des C.I.Gs.

En conclusion, l'énergie totale E^π nécessite la détermination des deux paramètres α_ν et

β_{μν}.

*Ordre de liaison P^π des composés
d'insertion du graphite*

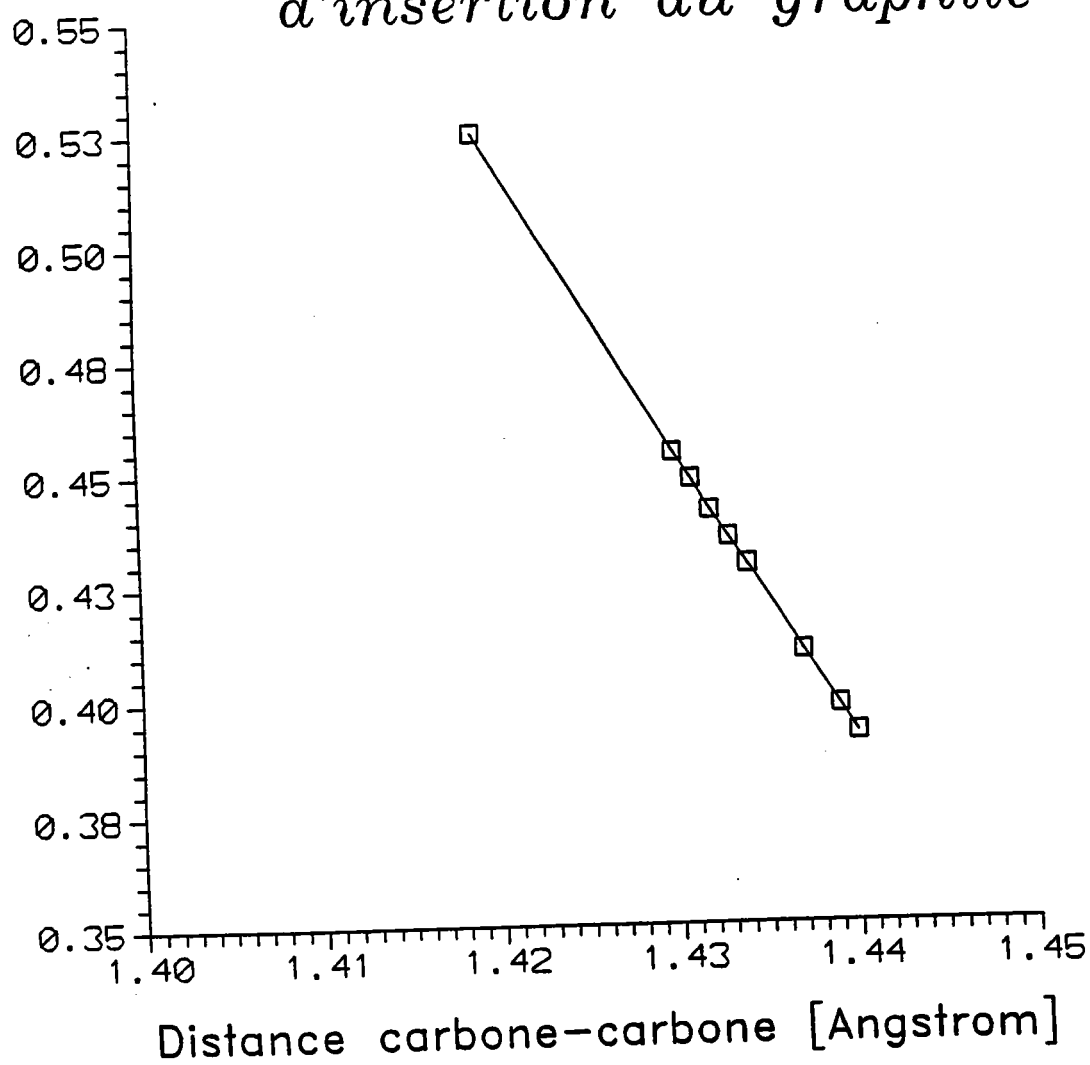


Figure IV.3: Ordre de liaison P^π

IV.5 INTEGRALE DE RESONNANCE $\beta_{\mu\nu}$

L'intégrale de résonnance $\beta_{\mu\nu}$ est fonction de la distance. La méthode de HUCKEL consiste à considérer cette quantité comme un paramètre ajustable si bien qu'à chaque type de molécules nous associons une valeur de β correspondante.

Plusieurs relations ont été proposées en tenant compte de la longueur de liaison $r_{\mu\nu}$:

$$\beta(r) = \beta \exp(7.00 - 5.26 r_{\mu\nu}) \quad (4.25a)$$

$$\beta(r) = \beta \exp(1 + 1.8*(1.397 - r_{\mu\nu})) \quad (4.25b)$$

La loi (4.25a) émise par A. JULG conduit à des résultats très convenables pour des liaisons entre atomes de carbone dont les orbitales sont hybridées sp^2 , de même pour la loi (4.25) dont la longueur de référence est celle du benzène. Le paramètre β est égal à la valeur obtenue pour le benzène, soit -2.95 eV.

D'une manière générale, les relations proposées ne supposent pas à priori connue la valeur exacte de la longueur de liaison $r_{\mu\nu}$. Un premier calcul approché de β permet d'obtenir la constante $P_{\mu\nu}^\pi$ correspondante, donc la distance $r_{\mu\nu}$ et la valeur $\beta_{\mu\nu}$.

Dans le paragraphe suivant une loi exprimant $\beta_{\mu\nu}$ en fonction de $r_{\mu\nu}$ est déterminée afin d'établir une expression analytique de l'énergie totale E^T .

IV.6 L'ENERGIE DE LIAISON E^T .

Le graphite étant composé d'une superposition de plans de graphène dans lesquels les atomes de carbone sont disposés selon des hexagones réguliers, de nombreux auteurs [1-6] assimilent chaque plan de graphène à une large molécule de benzène caractérisée par une forte aromaticité et délocalisation. L'étude de l'énergie totale du graphite

est alors similaire à celle des molécules de benzène et d'éthylène qui, comme nous l'avons rappelé précédemment, consiste à décomposer E^T en deux types d'énergie:

$$E^T = E^\sigma + E^\pi \quad (4.31)$$

avec E^σ et E^π toutes deux fonctions de la distance carbone carbone d_{C-C} .

IV.6.1 Méthode de T.KAKITANI [7]

Dans sa méthode, T. KAKITANI considère que l'énergie de liaison totale d'une molécule plane ou symétrique, est obtenue en sommant séparément l'énergie E^σ des électrons σ et l'énergie E^π des électrons π .

$$E^\sigma = \sum_{C-C} E_{C-C}^\sigma \quad (4.32)$$

avec,

$$E_{C-C}^\sigma = \sum_{\mu\nu} \sum_{i=0}^4 e_i^\sigma \Delta r^i \quad (4.33a)$$

$$\Delta r^i = \Delta r_{\mu\nu}^i - 1.536 \quad (4.33b)$$

et,

$$E^\pi = \sum_{\mu} \alpha_{\mu} + 2 \sum_{(\mu\nu)} P_{\mu\nu}^{\pi} \beta_{\mu\nu} \quad (4.33c)$$

avec α_{μ} , $P_{\mu\nu}^{\pi}$ et $\beta_{\mu\nu}$ les intégrales de recouvrement, l'ordre de liaison et l'intégrale de résonnance définie dans le paragraphe IV.3 et développée en série de Taylor pour les faibles variations de la distance carbone-carbone. Les coefficients de ces expressions sont déterminés au moyen de résultats expérimentaux connus et de conditions physiques comme la constante de force mais aussi par la condition de stabilité de la molécule donnée suivante:

$$\left(\frac{d E^T}{d r} \right)_{r=r_i} = 0 \quad (4.34)$$

où r_i représente la distance carbone carbone de la molécule considérée. Des conditions précédentes, les constantes de force, l'ordre de liaison, l'intégrale de résonnance et l'énergie totale sont évalués pour le graphite. Néanmoins si nous calculons la dérivée première par rapport à r , le critère de stabilité n'est pas vérifié pour la distance graphitique 1.419 Å. Il apparait donc nécessaire de redéfinir cette énergie pour le graphite et ses composés d'insertion.

IV.6.2 Evaluation de $\varepsilon^{\sigma-\pi}$

Si nous comparons le graphite à la molécule de benzène qui est en possession d'une importante délocalisation, nous sommes amenés à additionner à l'énergie (4.31) un terme supplémentaire $\varepsilon^{\sigma-\pi}$ tel que la condition de stabilité soit vérifiée. Les énergies de liaison σ et π sont développées selon T.KAKITANI en série de Taylor au voisinage des distances éthaneique, éthylénique et graphitique:

$$E^{\sigma} = \sum_{\mu\nu} E_{\mu\nu}^{\sigma} \quad (4.35)$$

avec,

$$E_{\mu\nu}^{\sigma} = \sum_{i=0}^4 e_i^{\sigma} (r_{\mu\nu} - 1.536)^i \quad (4.36)$$

et,

$$E^{\pi} = \sum_{\mu} H_{\mu\mu} + 2 \left[\sum_{(\mu<\nu)} P_{\mu\nu}^{\pi} \right] \left[\sum_{i=0}^2 \beta_i^{\pi} (r_{\mu\nu} - 1.337)^i \right] \quad (4.37)$$

avec,

$$P_{\mu\nu}^{\pi} = \sum_{i=0}^3 P_i^{\pi} r_{\mu\nu}^i \quad (4.38)$$

et,

$$\beta_{\mu\nu}^{\pi} = \sum_{i=0}^2 \beta_i^{\pi} (r_{\mu\nu} - 1.337)^i \quad (4.39)$$

où $H_{\mu\mu}$ représente l'intégrale coulombienne entre les atomes de carbone, $\beta_{\mu\nu}^{\pi}$ l'intégrale de résonnance et $P_{\mu\nu}^{\pi}$ l'ordre de liaison. De même l'énergie supplémentaire $\varepsilon^{\sigma-\pi}$ est développée au voisinage de la distance graphitique d_{c-c} :

$$\varepsilon^{\sigma-\pi} = \sum_{i=0}^3 \varepsilon_i^{\sigma-\pi} (r_{\mu\nu} - 1.419)^i \quad (4.40)$$

Les coefficients des énergies définies ci-dessus sont évalués à partir de données expérimentales: énergie de résonnance, énergie totale et de conditions physiques à respecter pour certains composés :

$$\left[\frac{d E^T}{d r} \right]_{r_i} = 0 \quad (4.41a)$$

$$\left[\frac{d^2 E^T}{d r^2} \right]_{r_i} = K_i \quad (4.41b)$$

pour $r_i = 1.337, 1.536$ et 1.419 Å et K_i est la constante de force du composé i . De plus la dérivée par rapport à r de l'énergie $\varepsilon^{\sigma-\pi}$, conséquence de l'aromaticité du composé doit être nulle pour les liaisons carbone-carbone de l'éthane et de l'éthylène:

$$\left[\frac{d}{dr} \right]_{r=r_i} \varepsilon^{\sigma-\pi} = 0 \quad \text{pour } r_i = 1.337 \text{ Å et } r_i = 1.536 \text{ Å}$$

Compte tenu de toutes ces conditions, les coefficients ε_i^{π} , β_i^{π} et $\varepsilon_i^{\sigma-\pi}$ sont alors

déterminés et regroupés dans la table IV.4.

i	ε_i^π	P_i^π	β_i^π	$\varepsilon_i^{\sigma-\pi}$
0	3.825	-342.84	-3.25	0.53409587
1	0	741.94	5.44	-6.245778924
2	13.73	-529.60	-7.388	1.2216162
3	-18.715	124.92	/	106.8317923
4	101.25	/	/	/

Table IV.4: Coefficients E^σ , P_i^π , β_i^π et ε_i^π

Nous représentons figure IV.4 et IV.5 l'énergie de liaison E^σ et l'integrale de résonnance β^π . Une comparaison avec d'autres auteurs est effectuée.

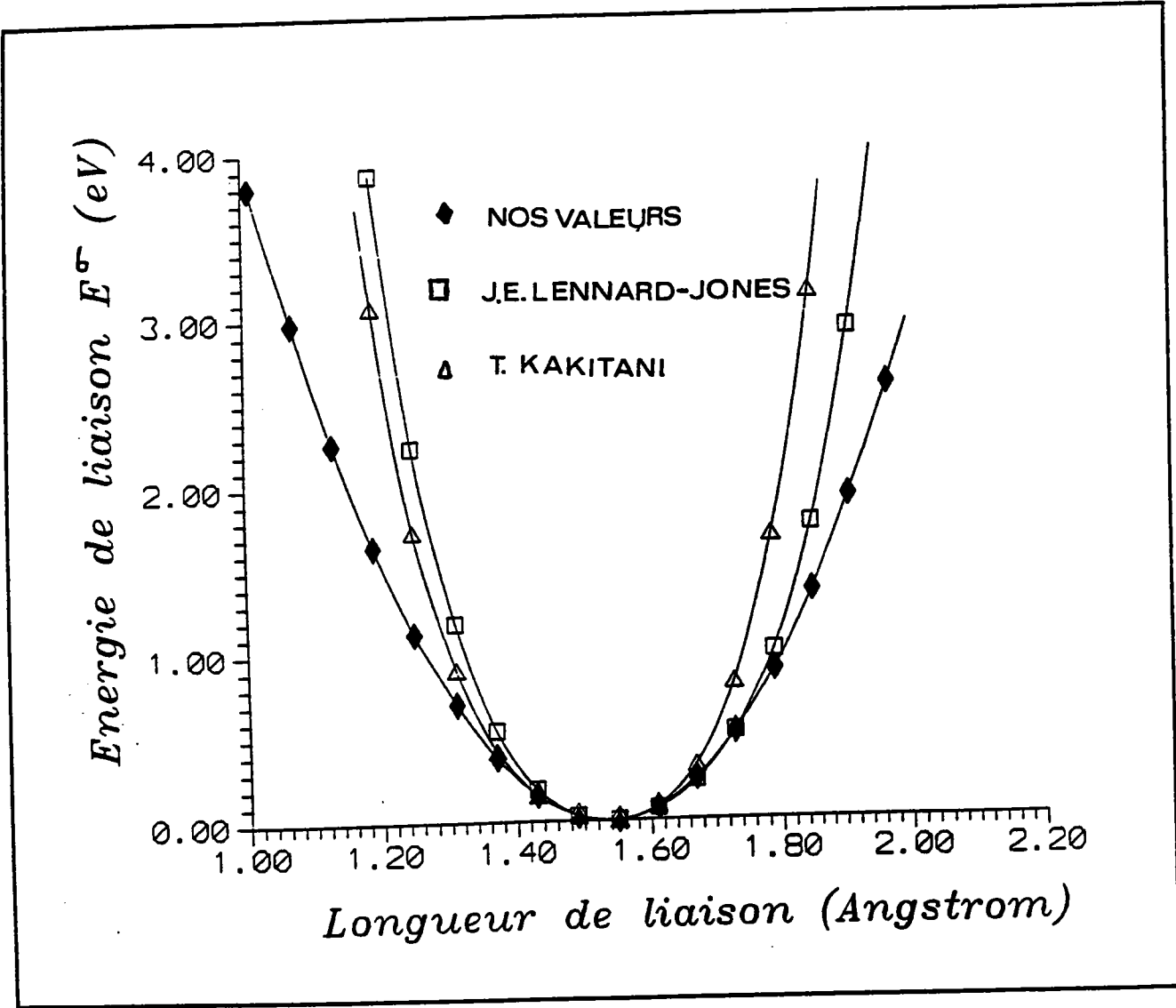


Figure IV.4: Energie de liaison E^σ

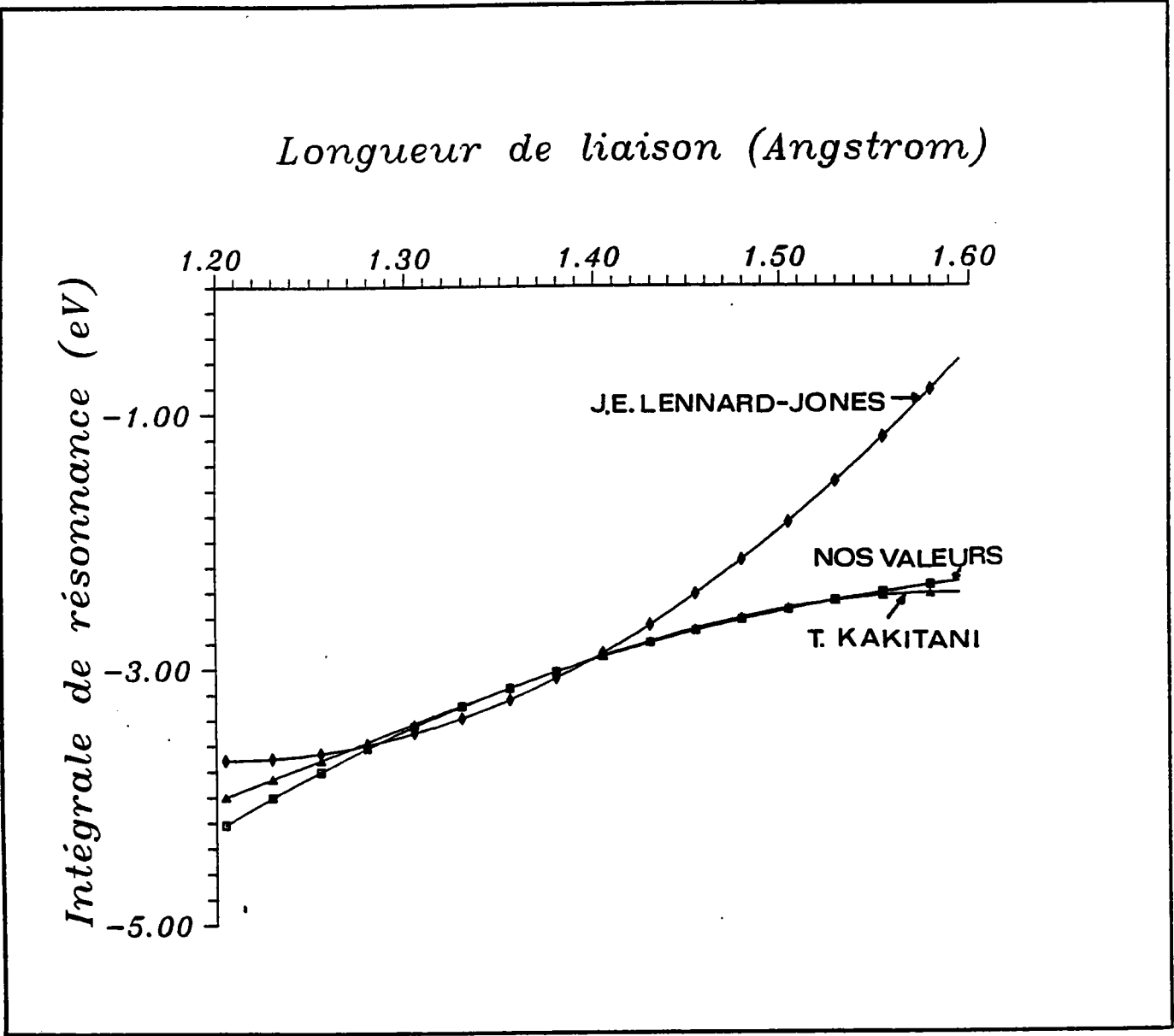


Figure IV.5: Intégrale de résonnance β

IV.6.3 Résultats et discussions.

Si nous calculons l'énergie de liaison E^σ à partir de la relation déterminée par T. KAKITANI, la valeur 0.235 eV est obtenue, alors q'une énergie de l'ordre de 4.1 eV est calculée en considérant le terme supplémentaire ϵ_1^π . Ces résultats sont en très bon accord avec ceux proposés par H.J. BERNSTEIN [11], N.F. STEPANOV et V.M. TATEWSKII [15]. La comparaison étant réalisée table IV.5.

Auteurs	E^σ
T. Kakitani [1]	0.235
H.T. Bernstein [14]	4.35 to 4.8
N.F Stepanov et V.M Tatewskii [15]	5.05 to 5.5
H. Feilchenfeld [17]	4.6
Nos valeurs	4.1

Table IV.5: Comparaison avec les différents auteurs

De même, si nous calculons l'énergie E_{c-c} entre deux atomes de carbone en partant de la loi émise par H. FEILCHENFELD [16] ci-dessous:

$$E_{c-c} = 13.5 (L_{c-c})^{-3} \tag{4.42}$$

où L_{c-c} représente la distance entre deux atomes de carbone voisins, nous calculons une énergie de liaison σ de l'ordre de 4.6 eV.

Les différentes énergies sont alors évaluées et listées dans la table IV.6 pour chaque composé d'insertion donneurs de premiers stade.

D'autre part, si nous évaluons à partir de la relation (4.27) la variation de l'énergie de Fermi pour les composés étudiés, les résultats obtenus sont très proches de ceux déterminés

par M.D. DRESSELHAUSS et G. DRESSELHAUSS [17], dont la valeur est proche de 0.3 eV. Nous représentons cette variation sur la courbe (IV.6).

Composés	E ^σ (eV)	β ^π (eV)	ε ^{σ-π} (eV)
Graphite	4.061	2.842	0.534
LiC ₆	4.002	2.782	0.447
CaC ₆	3.98	2.757	0.410
BaC ₆	3.998	2.778	0.441
EuC ₆	3.987	2.765	0.423
SrC ₆	3.987	2.765	0.423
SmC ₆	3.946	2.717	0.351
YbC ₆	3.976	2.753	0.404
RbC ₈	4.01	2.790	0.459
KC ₈	4.006	2.786	0.453
CsC ₈	4.014	2.794	0.466

Table IV.6: Energies des composés d'insertion du graphite

Ces calculs préliminaires sont nécessaires à l'évaluation du paramètre de transfert de charge dans les composés d'insertion du graphite dont la théorie de base est celle introduite par S. STRASSLER et L. PIETRONERO [25]. Cette étude fait l'objet du chapitre V suivant.

Cette utilise les valeurs des énergies de liaison E^σ et E^π calculées et constantes de force entre deux atomes voisins dans un même plan.

Le terme d'aromaticité ε^{σ-π} alors introduit dans l'expression de l'énergie totale (4.31) nous a permis de rapprocher la valeur de la constante de force K_{gr} déterminée par T. KAKITANI des résultats expérimentaux. La figure IV.7 représente les constantes de forces K_i en fonction de la longueur de liaison carbone carbone. Une comparaison est effectuée avec les valeurs déterminées par T. KAKITANI.

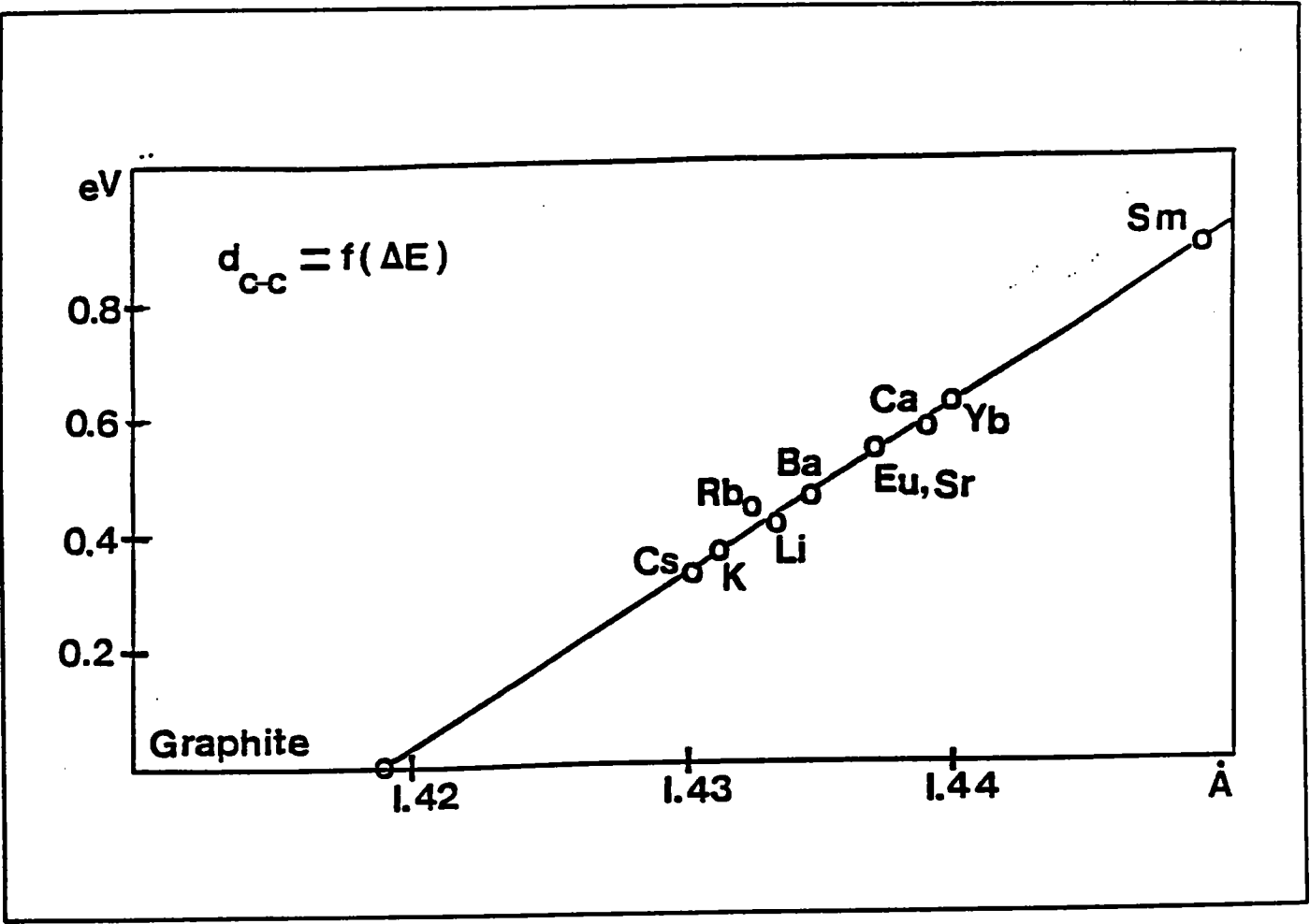


Figure IV.6: Variation de l'énergie E^T

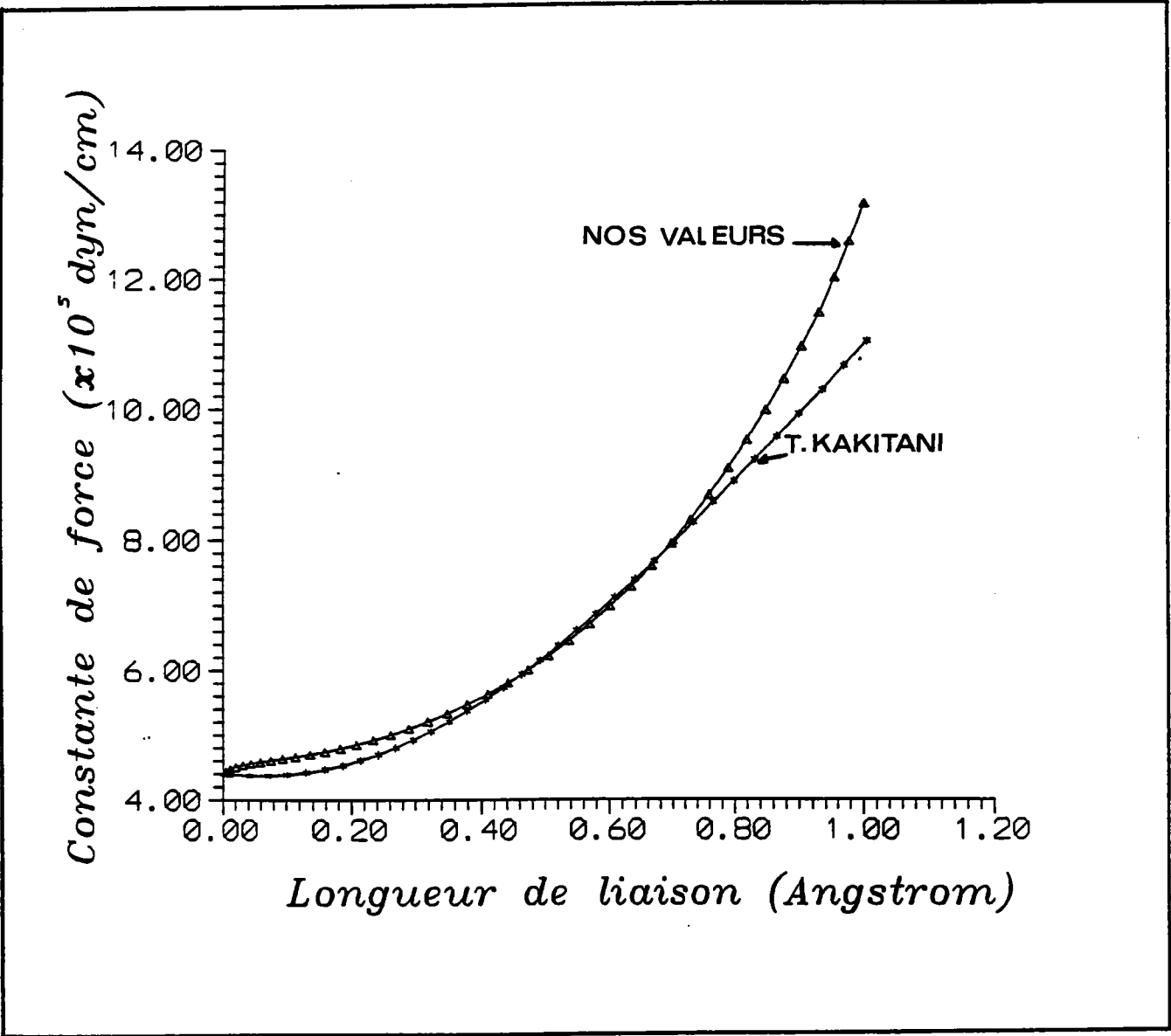


Figure IV.7: Constante de force K_i

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. KAKITANI, *Progr. Theor. Phys.* **51**, 656 (1974)
- [2] H.C. LONGUET-HIGGINS, F.R.S and L. SALEM, *Proc. Roy.Soc, London*, A251
- [3] J. GILBERT, *Problèmes de chimie physique*, Masson et C^{ie} Editeurs, (1967)
- [4] J.E. LENNARD-JONES, *Proc.Roy.Soc*, A158, 280 (1937)
- [5] C.A. COULSON, B.O' LEARY and R.B. MALLION, *Hückel Theory for Organic Chemist*, Academic Press London (1978)
- [6] C.A. COULSON, R.TAYLOR, *Proc. Phys. Soc*, A65, 815 (1952)
- [7] M.T. JOHNSON, H.I. STARNBERG and H.P. HUGHES, *Sol. Stat. Com.*, **57**, 7, 545-548, 1986
- [8] R. HOFFMANN, *J. Chem. Phys.*, **39**, N°6, pp 1397-1411 (1963)
- [9] M. BRADBURN, C.A. COULSON and G.S. RUSHBROOKE, *Proc. Phys. Soc.*, London, A65, 336 (1947)
- [10] P. POLITZER and S. RANGANATHAN, *Chem. Phys. Letters*, **124**, 6, pp 527-530 (1985)
- [11] H.J. BERNSTEIN, *Trans. Faraday Soc.* , 1957, 2285-2305
- [12] I. MAYER, *Int. Journal of Quantum Chemistry*, vol. **29**, 73-84 (1986)
- [13] M.A. NATIELLO, H.F. REALE and J.A. MEDRANO, *Journal of Computational Chemistry*, Vol.6, No.2, 108-115 (1985)
- [14] D.R. AMSTRONG and G.T. WALKER, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **137** (1986) 235-261
- [15] N.F. STEPANOV and V.M. TATEWSKII, 1961, *Zh. Strukt. Khim* **2** (2), 204
- [16] H. FEILCHENFELD, *J. Phys. Chem.*, **61**, 57, 1133 (1956)
- [17] A JULG, *Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique*, Office des publications universitaires, Alger 1978.
- [18] G. LEROY, *Eléments de Chimie Quantique* (Oyez, Louvain 1975)
- [19] H. EYRING, J. WALLER, G.E. KIMBALL, *Quantum Chemistry* (Macmillan, New York, 1982)

-
- [21] C. CONDAT, O. KAHN, J. LIVAGE, Chimie théorique, Concepts et Problèmes (Hermann, Paris, 1979)
- [22] A. FAYARD, Structure électronique des atomes et des molécules simples, Hermann, Paris, 1969
- [23] R. REDDY et al, Can. J. Chem. Vol 63, 1985
- [24] B. PULLMAN, A. PULLMAN, Les théories électroniques de la chimie organique, Masson, Paris, 1952
- [25] S.STRASSLER, L. PIETRONERO, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) pp 593

CHAPITRE V: LE TRANSFERT DE CHARGE

V.1 INTRODUCTION**V.2 LES DIFFERENTS PROCEDES****V.3 METHODES THEORIQUES LIANT LE TRANSFERT DE CHARGE
ET LA LIAISON CARBONE-CARBONE**

V.3.1 Méthode employée par L. PIETRONERO

V.3.2 La méthode employée par W.A. KAMITAKAHARA et al [14,15].

V.4 MODELES DE BANDES [16]

V.4.1 Introduction

V.4.1 Densité d'états

V.5 TRANSFERT DE CHARGE

V.5.1 Définition

V.5.2 Evaluation du transfert de charge

V.6 CONCLUSION**BIBLIOGRAPHIE**

CHAPITRE V:
TRANSFERT DE CHARGE

V.1 INTRODUCTION

Lors de l'insertion d'un élément M donneur ou accepteur d'électron dans la matrice graphitique, une variation des distances carbone-carbone entre voisins dans le plan et entre plans successifs est notée, si bien que nous pouvons écrire les relations suivantes:

$$d_{c-c}(M) = d_{c-c} + \Delta d_{c-c} \quad (5.1)$$

$$d_{P_i-P_{i+1}}(M) = d_{P_i-P_{i+1}} + \Delta d_{P_i-P_{i+1}} \quad (5.2)$$

où $d_{c-c}(M)$, d_{c-c} , $d_{P_i-P_{i+1}}(M)$ et $d_{P_i-P_{i+1}}$ représentent respectivement les distances carbone-carbone de la matrice graphitique des C.I.Gs et du graphite.

Durant ce processus d'intercalation, un échange d'électron entre l'atome inséré et le plan graphitique est observé. Cet échange est caractérisé par un paramètre f appelé "transfert de charge". Il joue un rôle important dans l'étude des propriétés électroniques des composés d'insertion du graphite. Comme nous le montrerons dans le paragraphe ci-dessous, nombreuses méthodes et procédés ont été entrepris afin de déterminer la valeur de ce paramètre. Outre la diversité de ces méthodes nous noterons également le nombre assez important de définitions caractérisant le transfert de charge, selon que l'on se base sur un fondement physique ou chimique. Essentiellement deux définitions seront utilisées pour définir cette quantité: f est déterminée ou de manière théorique en étudiant le déplacement

du niveau de Fermi ε_F lors de l'insertion de l'élément donneur ou en faisant varier l'ionicté transférée f dans les composés de type $M^f(C^{-f/6})_6$ et $M^f(C^{-f/8})_8$ à partir de l'étude des potentiels cristallins du chapitre III.

Il est donc important de bien préciser la définition choisie pour évaluer le transfert de charge. Dans le paragraphe suivant, nous n'avons pas l'intention de passer en revue toutes les méthodes et techniques utilisées mais d'exposer celles qui sont le plus couramment employées jusqu'à présent par différents auteurs.

V.2 LES DIFFERENTS PROCEDES [1]

Comme nous venons de l'exposer précédemment, que ce soit de manière tant expérimentales que théoriques, le nombre de méthodes ou procédés employés afin de déterminer le paramètre de transfert de charge f est considérable.

D'un point de vue expérimental, les méthodes varient selon que les composés considérés soient des types accepteurs ou donneurs d'électrons. Les techniques vont de la réflectivité optique [2, 3, 4] de la RMN du carbone 13 [5,6], à l'étude du spectre IR, Raman [6] pour les accepteurs comme Br_2 , $AlCl_3$, AsF_5 .

Pour les composés donneurs d'électrons, la méthode la plus couramment utilisée dans la littérature est l'évaluation de f à partir de l'insertion de l'élément de métal M par voie électrochimique. L'intérêt de cette technique est la possibilité de connaître le nombre exact d'électrons transférés, avec une assez bonne précision. Ces travaux sont pour l'essentiel dus à A.R. Ubbelohde [7] et ses collaborateurs.

D'autres méthodes plus théoriques, notamment celles élaborées par L. PIETRONERO [8-13] et T. CHAN et ses coll. [14-15] relient le transfert de charge à la longueur de liaison carbone-carbone dans un plan de graphène. Les résultats obtenus par ces deux auteurs sont assez éloignés (cf § V3.1 et V3.2) de ceux relevés dans la littérature [16-17] et provenant de l'expérience.

V.3 METHODES THEORIQUES LIANT LE TRANSFERT DE CHARGE ET LA LIAISON CARBONE-CARBONE.

V.3.1 Méthode employée par L. Pietronero

L. PIETRONERO et S. STRÄSSLER [8-13] ont déterminé à partir de l'étude de la structure de bande du graphite, une relation reliant la distance graphitique d_{c-c} , exprimée en Å et le paramètre de transfert de charge pour le stade n:

$$u(1) = 0.157f_c + 0.146 |f_c|^{3/2} + 0.236 f_c^2 \quad (5.3a)$$

et

$$u(n) = \frac{2}{n} u(1) \quad (5.3b)$$

où n caractérise le stade des composés intercalaires et $u(1)$ la variation de la distance entre deux atomes de carbone voisins dans un même plan, de chacun des composés d'insertion, avec la distance graphitique:

$$u(1) = \Delta d_{c-c} = d_{c-c}(M) - 1.419 \quad (5.4)$$

Dans sa théorie, L. PIETRONERO affirme que lors de l'insertion d'un composé alcalin de stade n donné, une modification des états π est observée. Il en résulte une variation de l'ordre de liaison $P_{\mu\nu}^{\pi}$ entre deux atomes voisins μ et ν . Cet indice est alors fonction du paramètre f_c selon la relation (5.5):

$$P^{\pi}(f_c; r) = P^{\pi}(d_{c-c}) + \Delta P^{\pi}(f_c; r) \quad (5.5)$$

où le second terme est tel que:

$$\Delta P^\pi(f_c; r) = \frac{\Delta E_\pi(f_c; r)}{2J_0^{pp\pi}(d_{c-c})} = -2 \cdot 3^{-7/4} \sqrt{\pi} f_c^{3/2} \quad (5.6)$$

ou encore,

$$\Delta P^\pi(f_c; r) = -0.52 f_c^{3/2} \quad (5.7)$$

L'indice de liaison P^π donné relation (5.5) peut être évalué pour toute la série des C.I.G étudiés à partir des calculs élaborés par T. KAKITANI [19] ou du chapitre IV précédent, et de la distance internucléaire d_{c-c} .

Ainsi, en substituant chacune de ces valeurs $P_{\mu\nu}^\pi$ dans les relations (5.5) et (5.7), la valeur numérique du paramètre f_c en est déduite:

$$\Delta P^\pi = P^\pi(f_c; r) - P^\pi(d_{c-c}) \quad (5.8)$$

soit,

$$f_c = \frac{1}{0.52} [P^\pi(f_c; r) - P^\pi(d_{c-c})]^{2/3} \quad (5.9)$$

ou en tenant compte de (5.3):

$$f_c = \left[\frac{\Delta P}{0.52} \right]^{2/3} \quad (5.10)$$

Les résultats sont regroupés dans la table (V.1) donnée ci-dessous pour chaque C.I.G considérés.

COMPOSES	P_{π}	ΔP_{π}	f_c
Graphite	0.555	0	0
LiC ₆	0.487	0.068	0.257
CaC ₆	0.459	0.096	0.325
SrC ₆	0.468	0.087	0.303
SmC ₆	0.412	0.143	0.423
EuC ₆	0.468	0.087	0.303
BaC ₆	0.483	0.072	0.269
YbC ₆	0.454	0.101	0.335
CsC ₈	0.502	0.053	0.218
RbC ₈	0.497	0.058	0.232
KC ₈	0.492	0.063	0.245

Table V.1 : Transfert de charge et ordre de liaison

A partir des résultats obtenus dans la troisième colonne de cette table et des relations (5.1) et (5.2), nous en déduisons $u(1)$ soit Δd_{c-c} et enfin la valeur $d_{c-c}(M)$ associée à chacun des C.I.G. La table V.2 en regroupe les principaux résultats.

COMPOSES	Δd_{c-c} (Å)	d_{c-c}^{calc} (M)	COMPOSES	Δd_{c-c} (Å)	d_{c-c}^{calc} (M)
GRAPHITE	0	1.419	BaC ₆	0.0797	1.499
LiC ₆	0.075	1.494	YbC ₆	0.107	1.526
CaC ₆	0.103	1.522	CsC ₈	0.060	1.479
SrC ₆	0.094	1.513	RbC ₈	0.065	1.484
SmC ₆	0.149	1.568	KC ₈	0.070	1.489
EuC ₆	0.094	1.513	/	/	/

Table V.2: Distances carbone-carbone

En conclusion, si nous traçons la valeur du paramètre de transfert de charge f_c en fonction de la distance carbone-carbone déterminée expérimentalement, il apparaît (fig.V.1) que la quantité f_c est une fonction linéaire de la distance d_{c-c} .

D'autre part, si nous résolvons l'équation (5.1) en partant cette fois-ci de la distance d_{c-c} déterminée expérimentalement [20] par l'équipe d'A. HEROLD, d'autres valeurs beaucoup plus faibles (troisième et sixième colonne de la table V.3) sont obtenues pour la quantité f_c . Ceci explique l'écart important entre les valeurs d_{c-c}^{calc} obtenues dans la table (V.3). La figure V.2 illustre cette différence en fonction du numéro atomique de chacun des C.I.G.

Composé	f_c à partir de p^π	f_c à partir de d_{c-c}	Composé	f_c à partir de p^π	f_c à partir de d_{c-c}
LiC ₆	0.257	0.066	BaC ₆	0.269	0.0706
CaC ₆	0.325	0.09	YbC ₆	0.335	0.0938
SrC ₆	.0303	0.082	CsC ₈	0.218	0.054
SmC ₆	0.423	0.125	RbC ₈	0.232	0.0582
EuC ₆	0.303	0.082	KC ₈	0.245	0.0624

Table V.3: Comparaison des quantités calculées f_c .

Nous représentons sur la figure V.3 la fonction $u(1)$ donnée relation (5.1a) en fonction du paramètre de transfert de charges f_c .

V.3.2 La méthode employée par Kamitakahara and al [14,15]

Dans leurs travaux C.T. CHAN, W.A. KAMITAKAHARA et K.M. HO ont étudié le transfert de charge à partir de l'énergie totale électronique, dans la même idée de relier ce paramètre aux liaisons carbone-carbone d_{c-c} . Les résultats obtenus par ces auteurs sont représentés figure V.4 et comparés avec ceux déterminés par L. PIETRONERO et coll et nos valeurs.

Les résultats obtenus ne sont pas en très bon accord avec les valeurs déterminées dans la littérature où le transfert de charge est en général plus élevé pour le potassium. Les valeurs étant plus faibles pour les composés de type MC₆. La figure V.4 montre que les valeurs calculées pour les C.I.Gs sont très proches l'une de l'autre et suivent une loi linéaire.

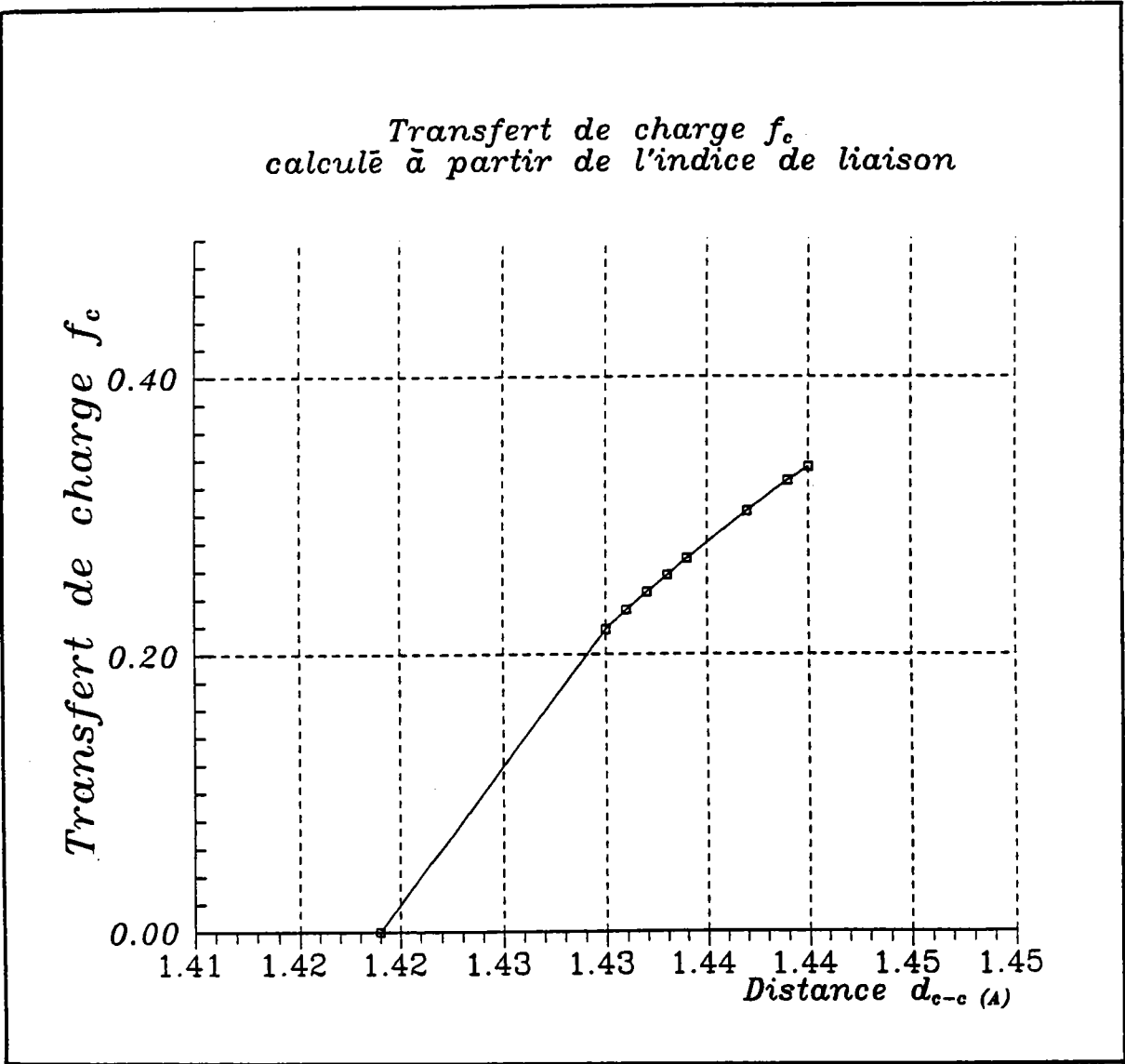


Figure V.1: f_c en fonction de d_{c-c}

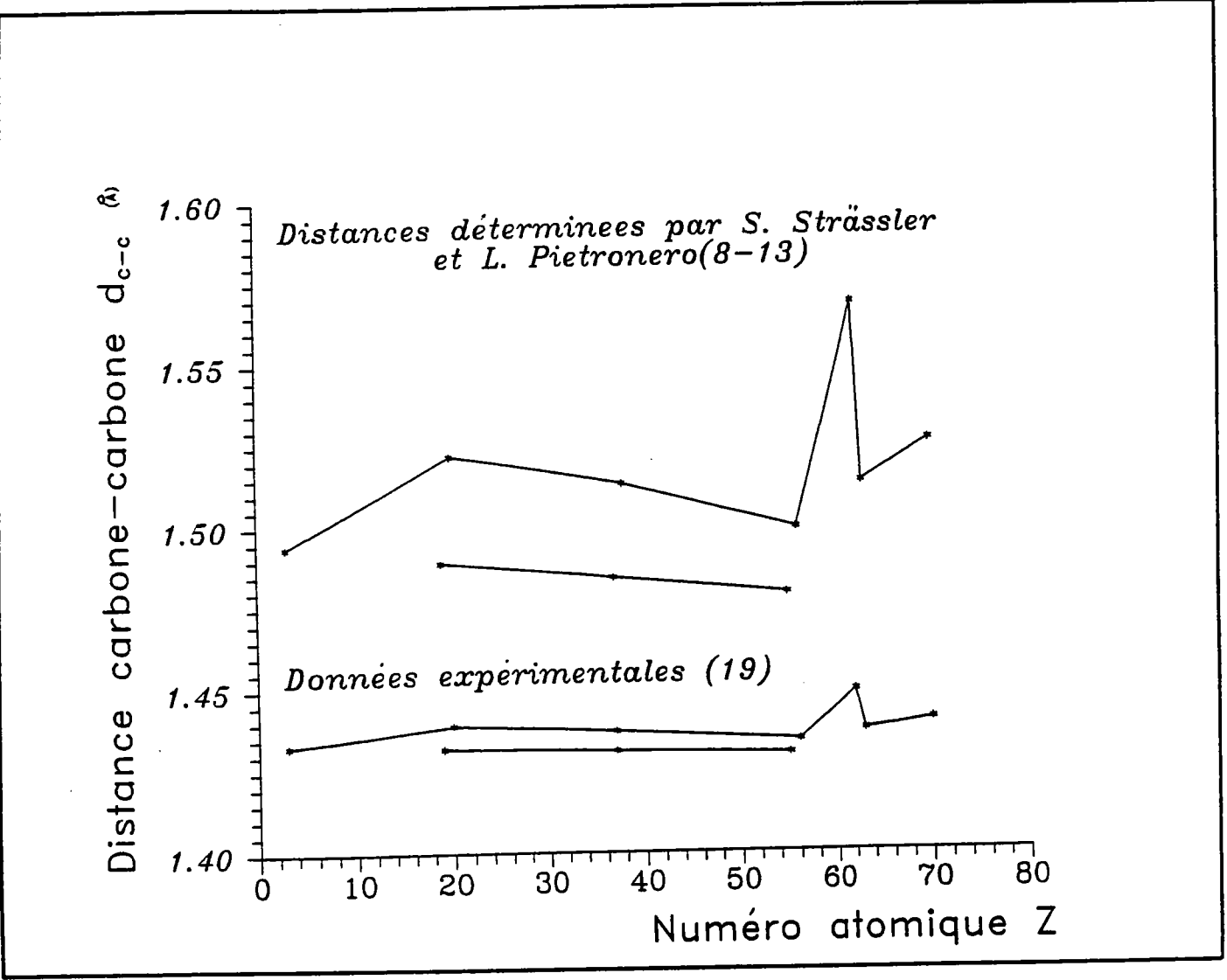


Figure V.2: Distances d_{c-c} expérimentales et calculées

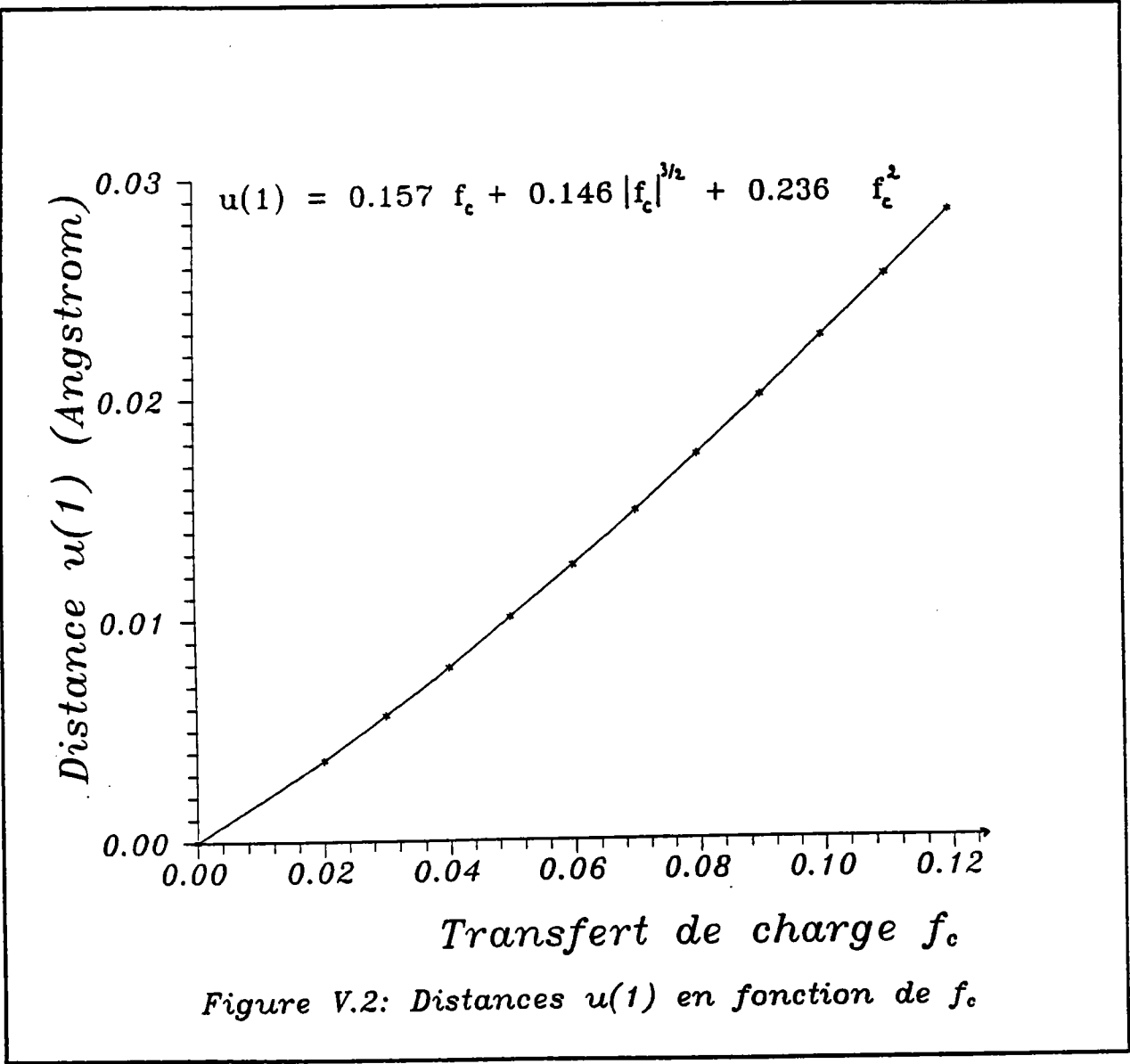


Figure V.3: Distances $u(1)$ en fonction de d_{c-c}

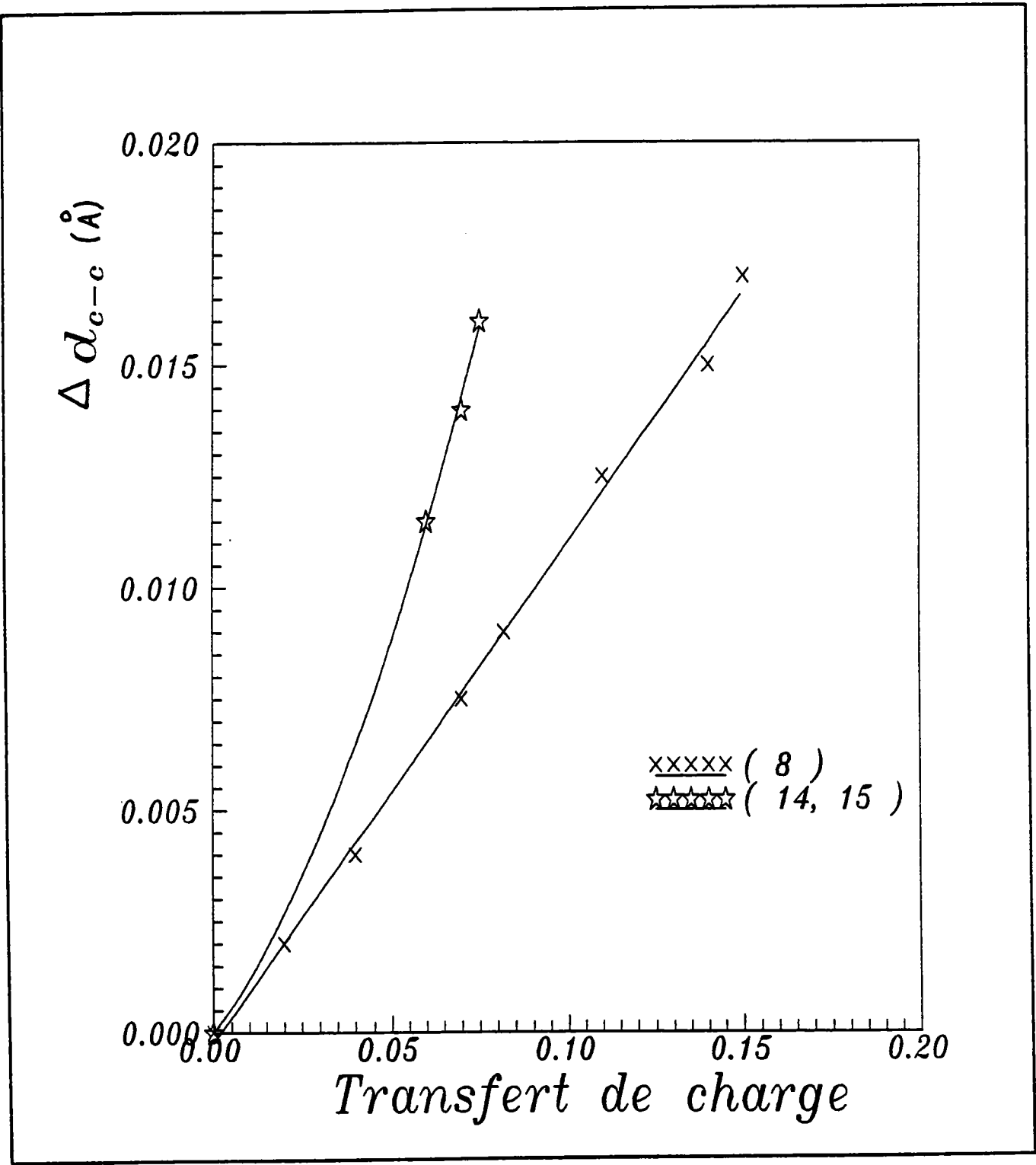


Figure IV.4: Valeurs déterminées par C.T. CHAN et W.A. KAMITAKAHARA

V.4 MODELES DE BANDES [16]

V.4.1 Introduction

L'étude des propriétés électroniques d'un composé nécessite au préalable la définition d'un modèle caractérisant approximativement la structure électronique de ce composé. L'établissement de ce modèle est essentiel en vue de la détermination de deux quantités essentielles, à savoir l'énergie électronique $E(k)$ et la densité d'états $n(E)$. Plusieurs modèles bidimensionnels ou tridimensionnels sont connus. Parmi les modèles plans, nous notons celui de P. WALLACE [17]. Il caractérise assez bien les propriétés électroniques du graphite et permet de calculer de manière plus théorique les conductivités électriques parallèlement aux plans de graphène et la susceptibilité magnétique. Il néglige un certain nombre de termes, notamment les intégrales de recouvrement entre les orbitales $2p_z$ d'atomes voisins, contrairement à celui de J.C. SLONCZEWSKI et P.R. WEISS[18] qui caractérise au mieux les propriétés électroniques du graphite. Ce modèle, considéré comme le plus représentatif tient compte des plans de graphite second voisins, ce qui explique l'introduction d'un paramètre γ_2 .

Le modèle de bandes rigides nécessite l'introduction d'une faible variation de la structure électronique du graphite lors de l'insertion d'un élément donneur ou accepteur d'électrons. Seul le niveau de Fermi ε_F est modifié par le transfert électronique. Ainsi lors du processus d'intercalation, le niveau de fermi (fig V.5.a) diminue pour un accepteur d'électrons en retirant des électrons de la bande de valence (fig V.5.b) et augmente pour un donneur d'électrons (fig V.5.c).

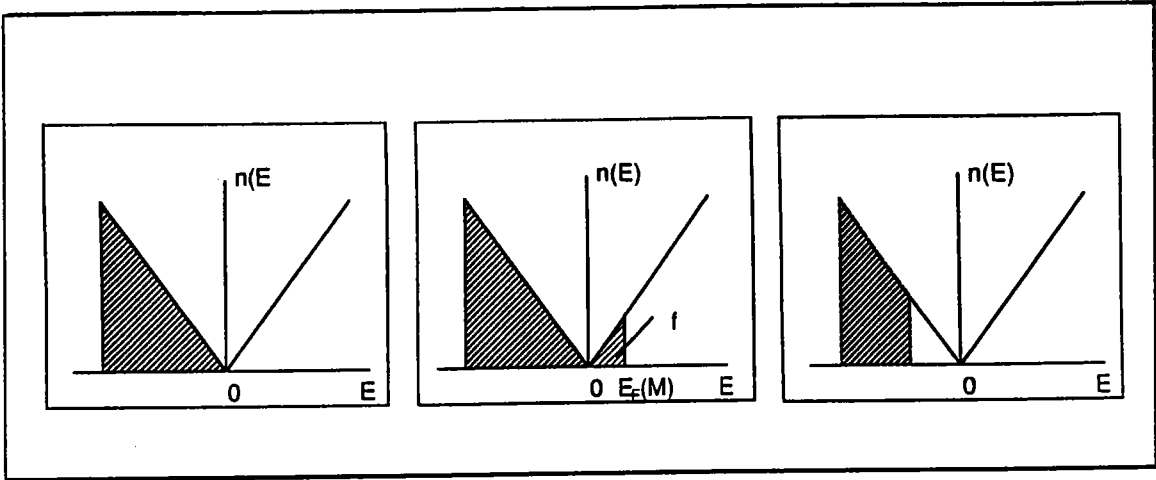


Fig V.5.a: Graphite

Fig V.5.b: Accepteurs

Fig V.5.c: Donneurs

Figure V.5 : Densités d'états

V.4.2 Densité d'états

Si nous nous référons à la méthode des liaisons fortes de l'annexe C, les courbes d'énergie $E(\vec{k})$ constantes dans un plan de graphène sont obtenues lorsque le facteur de structure $f(\vec{k})$ est constant.

En effectuant un développement limité de $f(\vec{k})$ au voisinage du point K de la zone de Brillouin (fig I.5):

$$\vec{k}' = \vec{k} - \vec{k}_K \tag{5.11}$$

nous obtenons le facteur de structure suivant:

$$|f(\vec{k})| = -3(1 - \pi^2 a^2 k'^2) \tag{5.12}$$

soit,

$$|F(\vec{k})| = ak'\pi\sqrt{3} \tag{5.13}$$

De plus, au coin K de la zone de Brillouin, ces deux quantités sont telles que:

$$f(\vec{k}) = -3 \quad (5.14)$$

et,

$$|F(\vec{k})| = 0 \quad (5.15)$$

En ce point de la zone, l'énergie $E(\vec{k})$ est fonction de l'intégrale de recouvrement S' et de la constante d'interaction γ'_0 :

$$E_K(\vec{k}) = E_0(1 - 3S') + 3\gamma'_0 - \alpha \quad (5.16)$$

où E_0 représente l'énergie de première ionisation de l'atome de carbone.

Au voisinage de la zone de Brillouin l'énergie $E(\vec{k})$ est alors donnée par la relation suivante:

$$E(\vec{k}) = E_K + ak'\pi\sqrt{3}(3E_0SS' + \alpha S - 3S\gamma'_0 - \gamma_0) \quad (5.17)$$

D'autre part, la zone de Brillouin ayant $2N$ états, le nombre d'états compris entre les énergies E et $E+dE$ notée $N(E)dE$ est par unité de surface de l'espace réciproque

$$n = \frac{2N}{|\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2|} = \frac{Na^2\sqrt{3}}{4\pi^2} \quad (5.18)$$

où N représente le nombre de mailles.

Au voisinage de K , la surface comprise entre deux lignes iso-énergétiques circulaires (fig V.6) de rayon k' et $k' + dk'$ est définie par :

$$dS = |2\pi k' dk'| \quad (5.19)$$

d'où le nombre d'états $N(E)dE$ suivant:

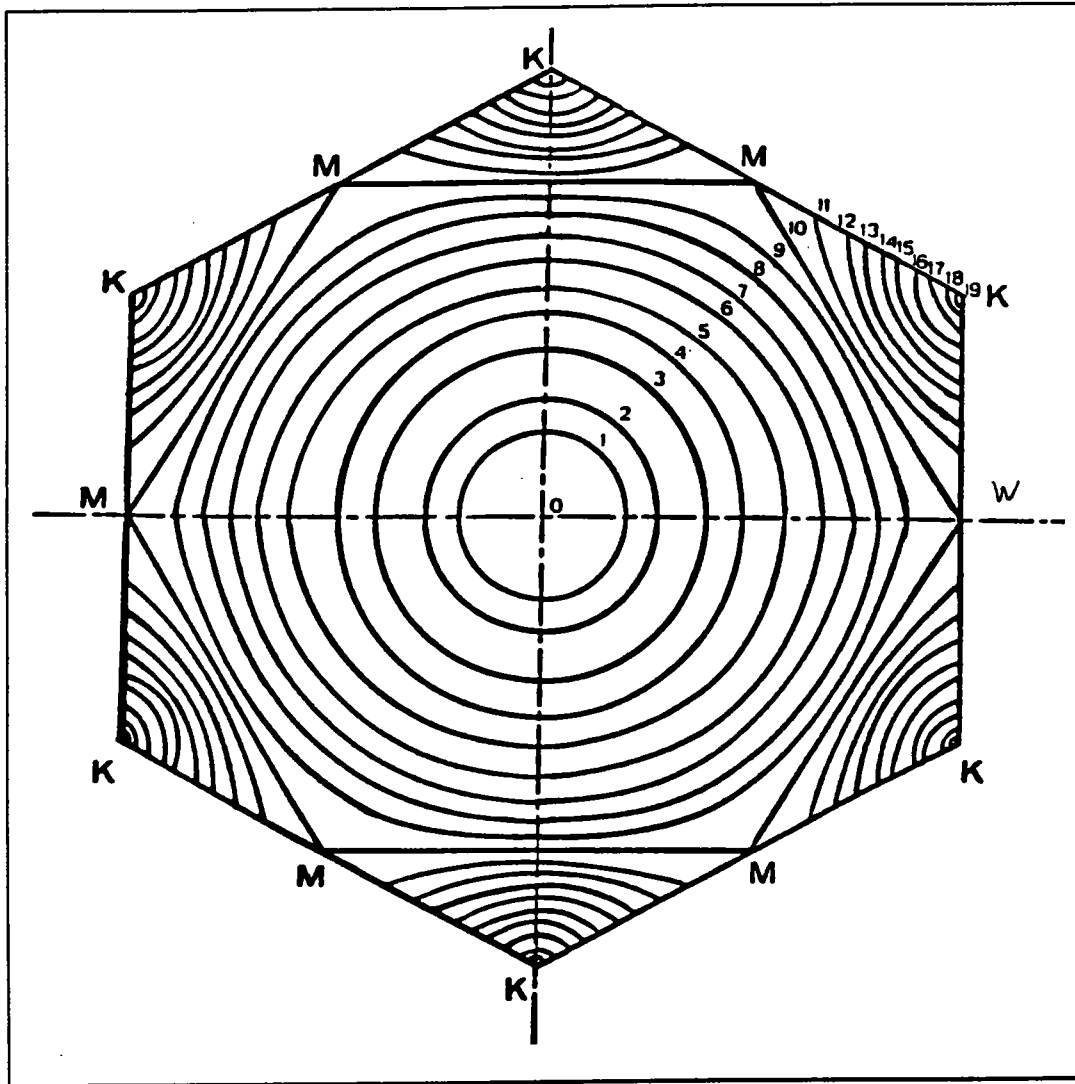


Figure V.6: Lignes iso-énergétiques circulaires

$$N(E)dE = ndS = \frac{\sqrt{3}Na^2k'|dk'|}{2\pi} \quad (5.20)$$

et la densité suivante:

$$N(E) = - \frac{Na}{2\pi^2} \frac{k'}{3E_0SS' + \alpha S - 3S\gamma'_0 - \gamma_0} \quad (5.21)$$

ou encore compte tenu de la relation (5.13):

$$N(E) = \frac{N}{2\pi^3\sqrt{3}} \frac{|E_K - E|}{(3E_0SS' + \alpha S - 3S\gamma'_0 - \gamma_0)^2} \quad (5.22)$$

L'approximation de Wallace consiste à poser $S = S' = 0$, soit

$$N(E) = - \frac{N|E_K - E|}{2\pi^2} \frac{k'}{2\pi^3 \sqrt{3}\gamma_0^2} \quad (5.23)$$

En conclusion, le nombre d'états $n_{\text{états}}$ est donné par la relation ci-dessous:

$$n_{\text{états}} = \frac{|\epsilon| d\epsilon}{\pi \sqrt{3}\gamma_0^2} \quad (5.24)$$

V.5 LE TRANSFERT DE CHARGE

V.5.1 Définition

Le transfert de charge f est défini à partir du déplacement du niveau de Fermi ϵ_F et du nombre d'états supplémentaire lors de l'insertion d'un élément donneur d'électrons du type MC_x ($x = 6$ ou 8). Ainsi à partir de la relation (5.24) et du modèle de bandes représenté figure V.5, le transfert de charge f est relié à la variation de l'énergie de Fermi ϵ_F selon l'égalité (5.25) suivante:

$$f = \frac{\Delta\epsilon_F^2}{\pi \sqrt{3}\gamma_0^2} \quad (5.25)$$

où γ_0 n'est autre que le paramètre de Slonczewski-Weiss.

V.5.2 Evaluation du transfert de charge f .

Durant le processus d'intercalation, outre les distances carbone-carbone, une variation des énergies de liaison est observée:

$$\Delta E^\sigma = E_{gr}^\sigma + \Delta E^\sigma(f) \quad (5.26a)$$

$$E^\pi = E_{gr}^\pi + \Delta E^\pi(f) \quad (5.26b)$$

$$\varepsilon^{\sigma-\pi} = \varepsilon_{gr}^{\sigma-\pi} + \Delta \varepsilon^{\sigma-\pi}(f) \quad (5.26c)$$

avec $\Delta E^\sigma(f)$, $\Delta E^\pi(f)$ et $\Delta \varepsilon^{\sigma-\pi}(f)$ les variations des énergies fonction du paramètre de transfert de charge f et E_{gr}^σ , E_{gr}^π et $\varepsilon_{gr}^{\sigma-\pi}$ les énergies de liaison du graphite, exprimées en

électron-Volt.

Ainsi au voisinage de la distance graphitique d_{c-c} , l'énergie totale électronique E^T vérifie la relation (5.27) suivante:

$$E^T = E_{gr}^T + (r - d_{c-c}) \left[\frac{d}{dr} \right]_{d_{c-c}} E_T + \frac{(r - d_{c-c})^2}{2} \left[\frac{d^2}{dr^2} \right]_{d_{c-c}} E_T + o(r - d_{c-c})^3 \quad (5.27)$$

où d'après le chapitre IV nous avons les conditions :

$$\left[\frac{d}{dr} \right]_{d_{c-c}} E_T = 0 \quad (5.28)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} \right]_{d_{c-c}} E_T = K_{gr} \quad (5.29)$$

Compte tenu des deux égalités (5.28) et (5.29) l'équation (5.27) s'écrit :

$$E_{gr}^T + \Delta E^T = E_{gr}^T + \frac{(r - d_{c-c})^2}{2} K_{gr} \quad (5.30)$$

soit,

$$\Delta E^T(f) = \frac{(r - d_{c-c})^2}{2} K_{gr} \quad (5.31)$$

Il reste à présent à exprimer la quantité $\Delta E^T(f)$ en fonction du paramètre de transfert de charge f .

V.5.2.1 Variation de l'énergie de liaison en fonction de f .

Dans le chapitre IV nous avons montré que l'énergie de liaison $E^\sigma(f)$ peut se développer en série de Taylor au voisinage de la liaison éthanéique:

$$E^\sigma = \sum_{\mu\nu} \sum_{i=0}^4 e_i^\sigma (r_{\mu\nu} - 1.536)^i \quad (5.32)$$

ce qui s'écrit aussi:

$$E^\sigma = E_{gr}^\sigma + \sum_{\mu\nu} \sum_{i=1}^4 \Delta e_i^\sigma (r_{\mu\nu} - 1.419)^i \quad (5.33)$$

E_{gr}^σ étant égale à 4.061 eV. Les quatre coefficients Δe_i^σ sont regroupés dans la table V.4.

De même pour l'énergie $\varepsilon_{gr}^{\sigma-\pi}$ nous avons l'égalité suivante:

$$\varepsilon^{\sigma-\pi} = \varepsilon_{gr}^{\sigma-\pi} + \sum_{i=1}^3 \Delta \varepsilon_i^{\sigma-\pi} (r_{\mu\nu} - 1.419)^i f \quad (5.34)$$

La variation de l'énergie ΔE^π est fonction des variations de l'indice de liaison et de l'intégrale de résonnance β^π , c'est pourquoi un facteur f^2 apparait dans la relation:

$$\Delta E^\pi = (E^\pi - E_{gr}^\pi) f^2 \quad (5.35)$$

i	Δe_i^σ	$\Delta \varepsilon_i^{\sigma-\pi}$
1	-1.7956	-6.24578
2	28.615	1.22162
3	-66.1	106.832
4	101.25	/

Table V.4: Coefficients Δe_i^σ et $\Delta \varepsilon_i^{\sigma-\pi}$

Ainsi le transfert de charge f devra vérifier pour chaque composé d'insertion de type MC₆ et MC₈, l'équation du second degré suivante:

$$\Delta E^T(f) = \frac{(r - d_{c-c})^2}{2} K_{gr} \tag{5.36}$$

avec,

$$\begin{aligned} \Delta E^T(f) = & \sum_{i=1}^4 \Delta e_i^\sigma (r_{\mu\nu} - 1.419)^i f + \sum_{i=1}^3 \Delta \varepsilon_i^{\sigma-\pi} (r_{\mu\nu} - 1.419)^i f \\ & + 2(\Delta p^\pi \beta^\pi + \Delta p^\pi \Delta \beta^\pi + p^\pi \Delta \beta^\pi) f^2 \end{aligned} \tag{5.37}$$

Pour chaque composé ,nous calculons les différentes variations des énergies de liaisons que l'on substitue dans l'équation précédente.

La table V.5 regroupe les valeurs de f_c par atome de carbone alors obtenues pour les composés d'insertion étudiés et enfin le transfert de charge f de la molécule considérée.

Composé	$\frac{(r - d_{c-c})^2}{2} K_{gr} (x10^{-2})$	$\Delta E^{\sigma}(f)$ (eV)	$- \Delta E^{\pi}(f)$ (eV)	$\Delta \varepsilon^{\sigma-\pi}(f)(eV)$	f_c	f
LiC ₆	0.4322	0.059f	0.463	0.087f	0.034	0.20
CaC ₆	0.882	0.081f	0.652	0.124f	0.052	0.31
BaC ₆	0.496	0.063f	0.495	0.093f	0.035	0.21
EuC ₆	0.7144	0.074f	0.59	0.111f	0.045	0.27
SrC ₆	0.7144	0.074f	0.59	0.111f	0.045	0.27
SmC ₆	1.984	0.115f	0.916	0.183f	0.0933	0.56
YbC ₆	0.972	0.085f	0.6825	0.130f	0.055	0.33
RbC ₈	0.317	0.051f	0.4	0.075f	0.0275	0.22
KC ₈	0.745	0.055f	0.432	0.081f	0.07	0.56
CsC ₈	0.267	0.047f	0.365	0.068f	0.025	0.20

Table V.5: Transfert de charge

La figure V.7 représente le paramètre de transfert de charge f pour chaque composé de type MC₆ et de type MC₈ en fonction de la distance carbone-carbone d_{c-c}. D'autre part, nous regroupons dans la table V.6 les différentes valeurs de transfert de charge déterminées par différents auteurs selon divers procédés. Si l'on compare chacune des colonnes, nous remarquons que quelque soit le procédé ou la technique utilisé, la valeur du paramètre f varie très peu selon le type du composé.

Composé	[5, 6]	[5, 6]	[5, 6]	[8]	Nos valeurs	[14, 15]
LiC ₆	0.74	/	0.40	0.43	0.20	0.15
KC ₈	0.84	0.45	0.28	0.43	0.24	0.12
RbC ₈	0.70	0.42	/	/	0.22	0.11
CsC ₈	0.70	0.44	0.29	0.41	0.20	0.10

Table V.6: Comparaison des différentes valeurs de tranfert de charge f

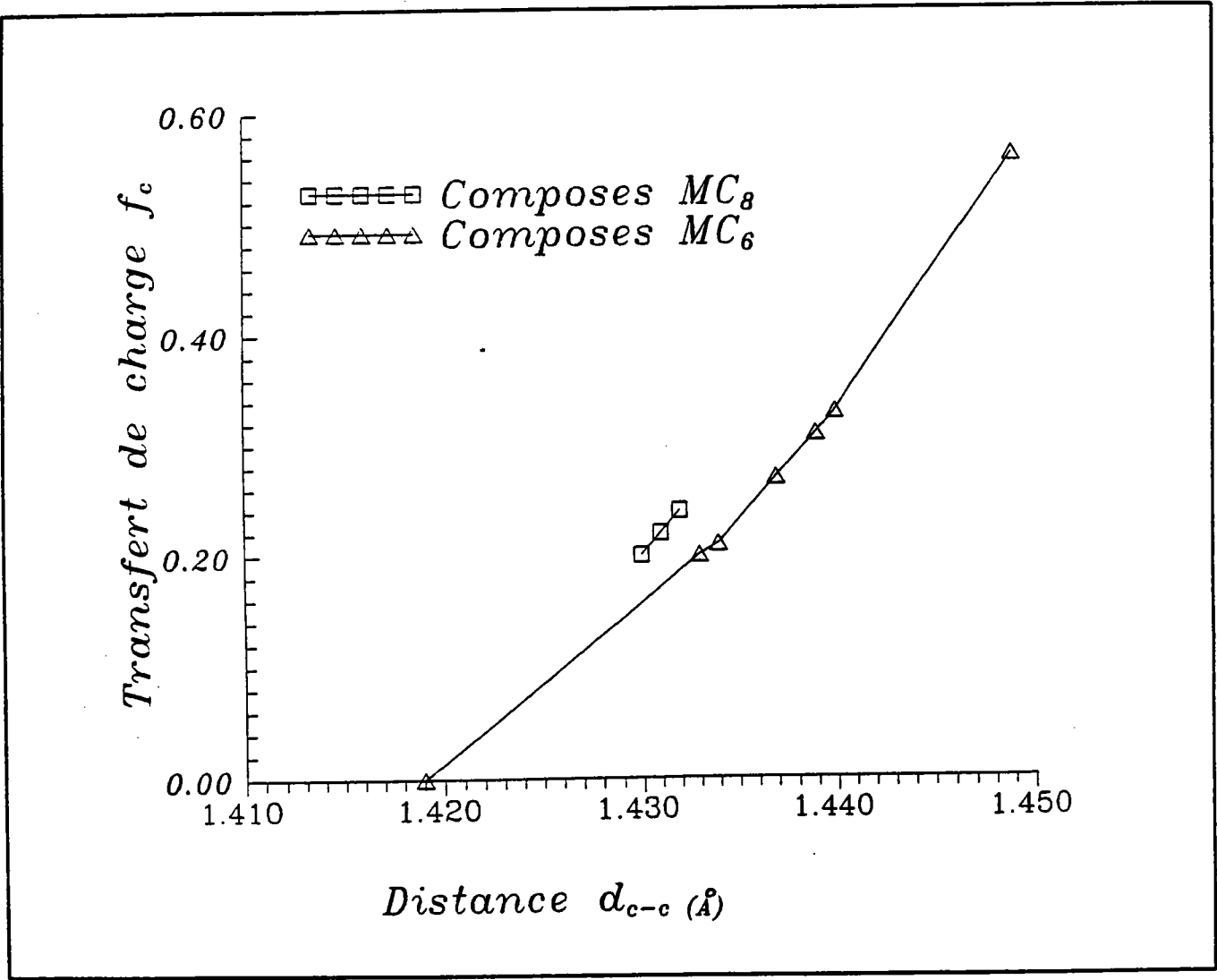


Figure V.7: Transfert de charge f en fonction de d_{c-c}

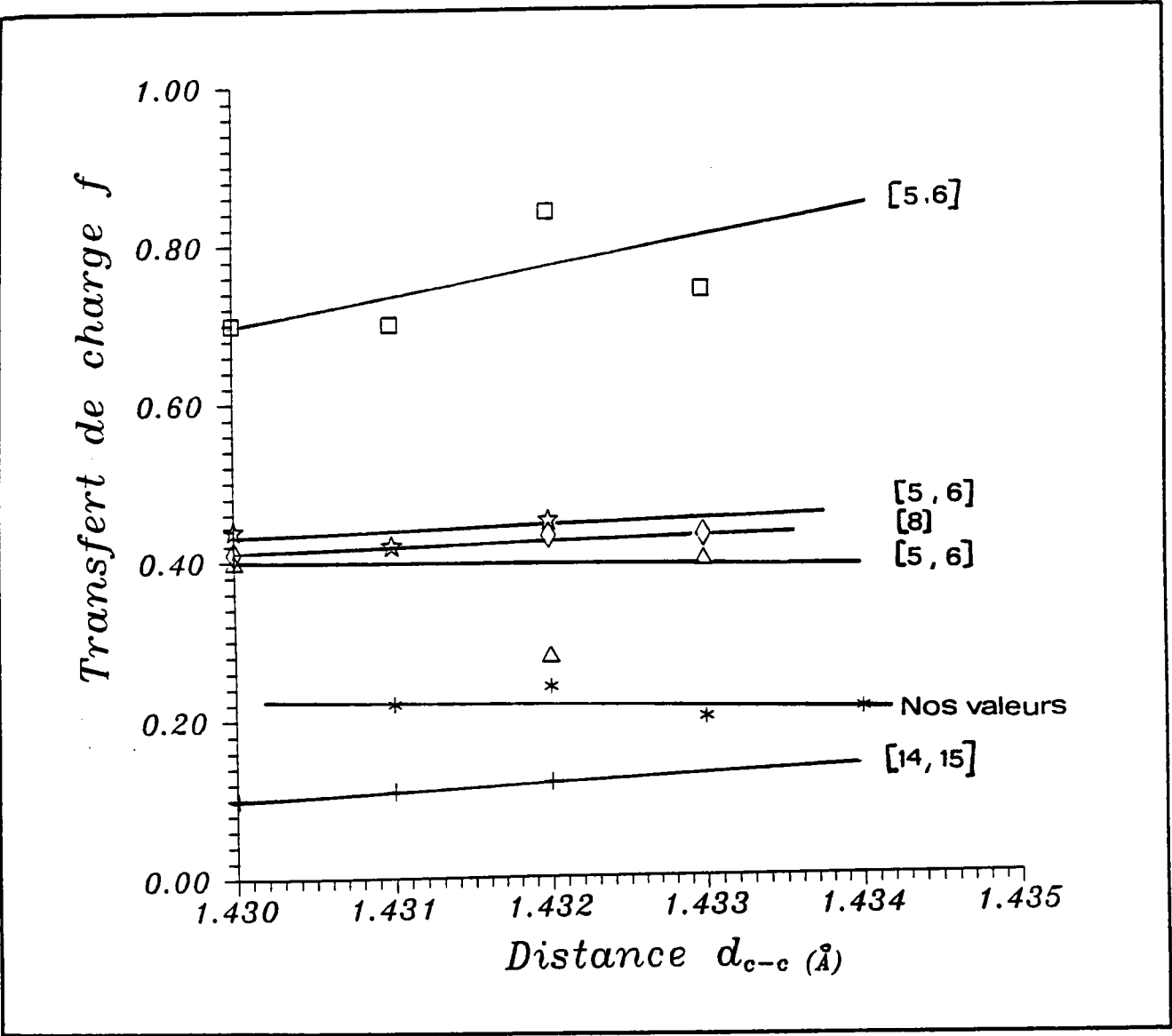


Figure V.8: Comparaison du transfert de charge

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Mac RAE, Contribution à l'étude de la résistivité électrique des composés lamellaires du graphite, thèse présentée à l'Université de Nancy I (1982)
- [2] J.BLINOWSKI, N. HY HAU, C. RIGOUX, J.P. VIEREN, J. Phys. Soc. Jap, 49 (1980) Suppl. A915
- [3] J.BLINOWSKI, N. HY HAU, C. RIGOUX, J.P. VIEREN, J. Phys., 41 (1980) 47
- [4] S. LOUGHIN, R. GRAYESKI, J.E FISCHER, J. Chem. Phys. 69(1978) 3740
- [5] J. CONARD, H. ESTRADE, P. LAUGINIE, H. FUZELLIER, G. FURDIN, R. VASSE, Proceedings International Conference on Layered Materials and Intercalates (Nijmegen, Pays Bas, Aug. 28-31, 1979) Physica 99B (1980) pp 521
- [6] J. CONARD, H. ESTRADE, P. LAUGINIE, H. FUZELLIER, G. FURDIN, R. VASSE, Proceedings Second Conference on Intercalation Compounds of Graphite (Provincetown M.A., May 19-23, 1981) Synthetic Metals, vol 3, pp 227
- [7] A.R. UBBELHODE, Proc. Roy. Soc. A309(1969), pp 297
- [8] S. STRÄSSLER, L. PIETRONERO, Festkörperprobleme XXI (1981) pp 313
- [9] S. STRÄSSLER, L. PIETRONERO, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) pp 593
- [10] L. PIETRONERO, S.STRÄSSLER, Synthetic Metals, 3 (1981) pp 213-221
- [11] L. PIETRONERO, S.STRÄSSLER and H.R. ZELLER, Phys. Rev. Lett., 41(1978) N°11, pp 763-767
- [12] L. PIETRONERO, S.STRÄSSLER, Phys. Rev. B 47 (1981), N°12, pp 6793
- [13] L. PIETRONERO, S.STRÄSSLER, J. Phys. Soc. Japan 49 (1980) Suppl. A, pp 895-898
- [14] C.T. CHAN, W.A. KAMITAKAHARA and K.M. HO, Synthetic Metals 23(1988) pp327-332
- [15] C.T. CHAN, W.A. KAMITAKAHARA and K.M. HO and P.C. EKLUND, Phys. Rev. Lett. 58 ,15(1987) pp 1528-1531
- [16] M.F. CHARLIER, A. CHARLIER, Chem. Phys. of Carbon, 20(1987) pp 59
- [17] P.R. WALLACE, Phys. Rev., 71, 9 (1947) pp 622-634

[18] J.C. SLONCZEWSKI, P.R. WEISS, Phys. Rev. 99, (1955) A 636

[19] A. HEROLD, Bull. Soc. Chim. France **187**, (1955), 999

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'étude du transfert de charge pour toute une série de composés donneurs de premier stade du graphite de type MC_6 ($M = Li, Ca, Ba, Eu, Sr, Sm$ et Yb) et de type MC_8 ($M = K, Rb$ et Cs).

L'idée première était de construire un potentiel cristallin de type $M^x(C^{-x/6})_6$ et $M^x(C^{-x/8})_8$ où l'ionicté x varie de zéro à un. Le transfert de charge étant obtenu lorsque le minimum de l'énergie totale est atteinte. Les calculs effectués par Madame LANG Sandrine retournaient des résultats voisins de zéro ou très proches de un. Ces calculs faisaient intervenir l'énergie de Madelung dont nous avons établi [1] une loi empirique reliant la quantité E_M à l'ionicté x et à la distance interplanare $d_{P_i-P_{i+1}}$:

$$E_M = (-9.547 + 1.352 d_{P_i-P_{i+1}}) x^2 \quad (c.1)$$

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs obtenues dans la littérature. En effet une valeur de -4.51243 eV est obtenue pour le composé LiC_6 . Les énergies déterminées par R. Setton[2] et R.M. Metzger[3] étant respectivement égales à -4.5611 eV et -4.5126 eV.

Dans ce travail, nous avons donc cherché à évaluer d'un point de vue plus théorique, à partir de l'énergie totale électronique, la valeur du paramètre de transfert de charge. Pour cela, nous avons réétudié l'expression de cette énergie. Un terme caractérisant l'aromaticité importante du graphite a été introduit. Il nous a permis de trouver des résultats proches des valeurs publiées dans la littérature et de vérifier un nombre de conditions physiques primordiales: stabilité, constantes de forces..... Une valeur de l'ordre de 0.3 eV est alors obtenue pour l'énergie de Fermi. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus par M.T. DRESSELHAUSS et G. DRESSELHAUSS [4].

L'intérêt de ces calculs est de développer les différentes énergies de liaison en fonction de la distance carbone-carbone au voisinage de la distance graphitique d_{c-c} , nous permettant ainsi de relier ces quantités au paramètre de transfert de charge f .

Les résultats obtenus témoignent d'une faible variation du transfert de charge pour les composés d'insertion donneurs de premier stade, excepté pour le samarium. Ce comportement est identique à celui observé par d'autres laboratoires [5-10]

La distance carbone carbone diminuant avec le stade, le transfert de charge pour les composés de stade supérieur à un devrait être plus faible..

Le transfert de charge déterminé, l'énergie de Fermi, les énergies de liaison E^σ et E^π , les intégrales de résonnance et les constantes de force K_i peuvent alors être calculées pour chaque composé étudié. De très bons résultats sont obtenus pour l'énergie de Fermi, puisqu'une valeur voisinant un electron-Volt est obtenue pour la série des C.I.Gs. Ce déplacement est proche de celui déterminé par L. PIETRONERO et S. STRASSLER [8].

Par la suite il serait intéressant de relier l'énergie de Fermi ϵ_F , fonction du paramètre de transfert de charge f à la fraction ionique x transférée de l'atome donneur d'électrons vers le plan de graphène, et donc d'établir une corrélation entre les deux paramètres f et x .

D'autre part, il serait intéressant à partir des potentiels cristallins étudiés au chapitre III, d'évaluer pour chaque composé d'insertion les valeurs des paramètres de SLONCZEWSKI-WEISS afin d'améliorer les résultats de l'énergie de Fermi et d'établir une loi exprimant γ_0 en fonction de d_{c-c} afin d'exprimer $\Delta\epsilon_F$ en fonction du transfert de charge f .

Enfin, notons que ce paramètre de transfert de charge est la base de l'étude des propriétés électroniques du graphite et qu'il est également introduit dans l'étude de la conductibilité électrique et la résistivité.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. FRISTOT, A. CHARLIER, M.F. CHARLIER, S. and L. LANG, Proc. 20th Biennial Conf. on Carbon (CA, 23-28 June 1991) pp 632
- [2] R. SETTON, Synt. Metals, **31** (1989), 279-284
- [3] R.M. METZGER, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **85** (1989), 97
- [4] M.S. DRESSELHAUSS, G. DRESSELHAUSS, J.E. FISCHER, Phys. Rev. Letter B, **15**,6,(1977) pp 3180-3191
- [5] J. CONARD, H. ESTRADÉ, P. LAUGINIE, H. FUZELLIER, G. FURDIN, R. VASSE, Proceedings International Conference on Layered Materials and Intercalates (Nijmegen, Pays Bas, Aug. 28-31, 1979) Physica 99B (1980) pp 521
- [6] J. CONARD, H. ESTRADÉ, P. LAUGINIE, H. FUZELLIER, G. FURDIN, R. VASSE, Proceedings Second Conference on Intercalation Compounds of Graphite (Provincetown M.A., May 19-23, 1981) Synthetic Metals, **vol 3**, pp 227
- [7] S. STRÄSSLER, L. PIETRONERO, Festkörperprobleme XXI (1981) pp 313
- [8] L. PIETRONERO, S.STRÄSSLER, Synthetic Metals, **3** (1981) pp 213-221
- [9] C.T. CHAN, W.A. KAMITAKAHARA and K.M. HO, Synthetic Metals **23**(1988) pp327-332
- [10] C.T. CHAN, W.A. KAMITAKAHARA and K.M. HO and P.C. EKLUND, Phys. Rev. Lett. **58** ,15(1987) pp 1528-1531

ANNEXES

ANNEXE A

- TABLES DE WYCKOFF

ANNEXE B

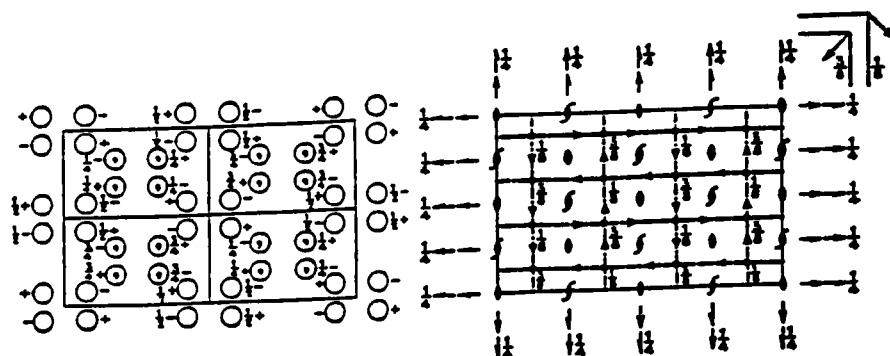
- COORDONNEES DES ATOMES DE CARBONE ET INSERES

ANNEXE C

- LA METHODE L.C.A.O

Orthorhombic *mmm**F 2/d 2/d 2/d*

No.70

Fddd**24****D_{2h}**

Origin at 222, at $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ from 1 (compare next page for alternative origin)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

$$(0,0,0; 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$$

General:

$$\begin{aligned} 32 \quad h \quad 1 \quad x, y, z; \quad x, y, z; \quad \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z; \quad \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z; \\ x, y, z; \quad x, y, z; \quad \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z; \quad \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z; \end{aligned}$$

$$hkl: h+k, k+l, (l+h)=2n$$

$$OkI: k+l=4n; \quad (k, l=2n)$$

$$hOl: l+h=4n; \quad (l, h=2n)$$

$$hkO: h+k=4n; \quad (h, k=2n)$$

$$hOO: (h=4n)$$

$$OkO: (k=4n)$$

$$OOI: (l=4n)$$

Special: as above, plus

$$16 \quad g \quad 2 \quad 0,0,z; \quad 0,0,z; \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - z; \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + z.$$

$$16 \quad f \quad 2 \quad 0,y,0; \quad 0,y,0; \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4}; \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4}.$$

$$hkl: h+k+l=2n+1 \text{ or } 4n$$

$$16 \quad e \quad 2 \quad x,0,0; \quad x,0,0; \quad \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \quad \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}.$$

$$16 \quad d \quad 1 \quad \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \quad \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \quad \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \quad \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8};$$

$$hkl: h, k, l = 2n+1 \text{ or } 4n$$

$$\text{or } 4n + 2$$

(not mixed)

$$16 \quad c \quad 1 \quad \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \quad \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}; \quad \frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}; \quad \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8};$$

$$8 \quad b \quad 222 \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}.$$

$$hkl: h+k+l=2n+1 \text{ or } 4n$$

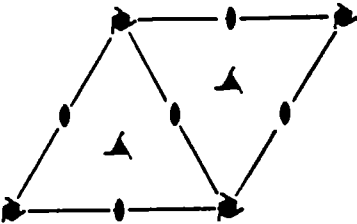
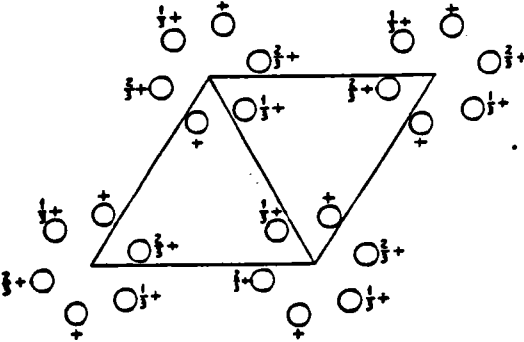
$$8 \quad a \quad 222 \quad 0,0,0; \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}.$$

Hexagonal 6

$P6_2$

No. 171

$P6_2$
 C_6^4
 C_6



Origin on 6_2

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

6	c	1	$x, y, z;$	$y, x - y, \frac{2}{3} + z;$	$-y - x, x, \frac{1}{3} + z;$
			$x, y, z;$	$y, y - x, \frac{2}{3} + z;$	$-y - x, x, \frac{1}{3} + z;$

General:

$hkil$: No conditions

$000l$: $l = 3n$

3	b	2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{2}{3} + z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3} + z;$
---	---	---	--------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

Special:

$hkil$: If $h = 2n$ and

$k = 2n$ then $l = 3n$

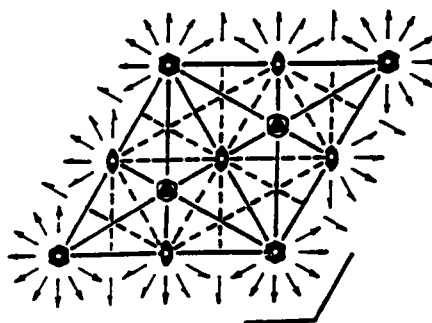
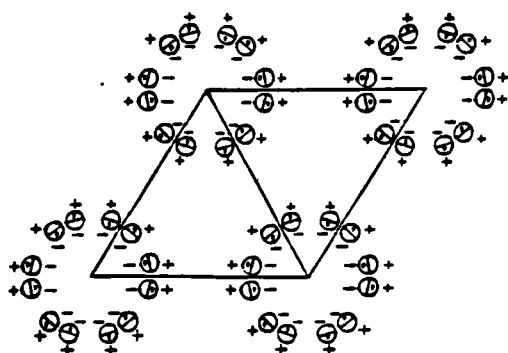
3	a	2	$0, 0, z;$	$0, 0, \frac{1}{3} + z;$	$0, 0, \frac{2}{3} + z;$
---	---	---	------------	--------------------------	--------------------------

$hkil$: $l = 3n$

Hexagonal

 $6/m\ m\ m$ $P\ 6/m\ 2/m\ 2/m$

No.191

 $F6/mmm$ D_{6h}^1 Origin at centre ($6/mmm$)Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

General

24	r	1	x,y,z;	y,x-y,z;	y-x,x,z;	y,x,z;	x;y-x,z;	x-y,y,z;
			x,y,z;	y,y-x,z;	x-y,x,z;	y,x,z;	x;x-y,z;	y-x,y,z;
			x,y,z;	y,x-y,z;	y-x,x,z;	y,x,z;	x;y-x,z;	x-y,y,z;
			x,y,z;	y,y-x,z;	x-y,x,z;	y,x,z;	x;x-y,z;	y-x,y,z;
12	q	m	$x,y,\frac{1}{2};$	$y,x-y,\frac{1}{2};$	$y-x,x,\frac{1}{2};$	$y,x,\frac{1}{2};$	$x,y-x,\frac{1}{2};$	$x-y,y,\frac{1}{2};$
			$x,y,\frac{1}{2};$	$y,y-x,\frac{1}{2};$	$x-y,x,\frac{1}{2};$	$y,x,\frac{1}{2};$	$x,x-y,\frac{1}{2};$	$y-x,y,\frac{1}{2};$
12	p	m	x,y,0;	y,x-y,0;	y-x,x,0;	y,x,0;	x,y-x,0;	x-y,y,0;
			x,y,0;	y,y-x,0;	x-y,x,0;	y,x,0;	x,x-y,0;	y-x,y,0;
12	o	m	x,2x,z;	2x,x,z;	x,x,z;	x,2x,z;	2x,x,z;	x,x,z;
			x,2x,z;	2x,x,z;	x,x,z;	x,2x,z;	2x,x,z;	x,x,z;
12	n	m	x,0,z;	0,x,z;	x,x,z;	x,0,z;	0,x,z;	x,x,z;
			x,0,z;	0,x,z;	x,x,z;	x,0,z;	0,x,z;	x,x,z;
6	m	mm	$x,2x,\frac{1}{2};$	$2x,x,\frac{1}{2};$	$x,x,\frac{1}{2};$	$x,2x,\frac{1}{2};$	$2x,x,\frac{1}{2};$	$x,x,\frac{1}{2};$
6	l	mm	x,2x,0;	2x,x,0;	x,x,0;	x,2x,0;	2x,x,0;	x,x,0;
6	k	mm	$x,0,\frac{1}{2};$	$0,x,\frac{1}{2};$	$x,x,\frac{1}{2};$	$x,0,\frac{1}{2};$	$0,x,\frac{1}{2};$	$x,x,\frac{1}{2};$
6	j	mm	x,0,0;	0,x,0;	x,x,0;	x,0,0;	0,x,0;	x,x,0
6	i	mm	$\frac{1}{2},0,z;$	$0,\frac{1}{2},z;$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z;$	$\frac{1}{2},0,z;$	$0,\frac{1}{2},z;$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z;$

No conditions

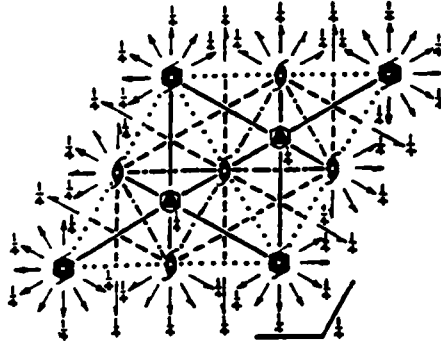
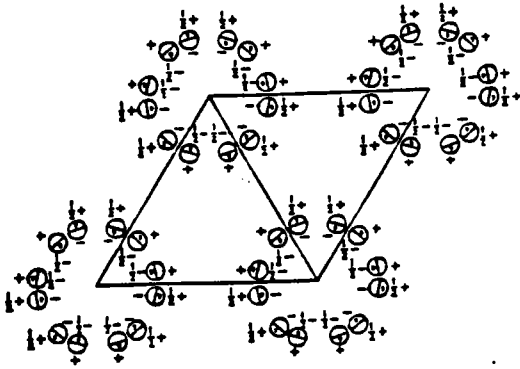
(continued on next page)

Hexagonal		$6/m\ m\ m$	$P\ 6/m\ 2/m\ 2/m$				No.191	$F6/mmm$ D^1_{6h} (continued)
4	h	3m	$\frac{1}{2}\frac{2}{3},z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3},z;$	$\frac{1}{2}\frac{2}{3},z;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3},z$		
4	g	mmm	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			
4	f	mmm	$\frac{1}{2},0,0;$	$0,\frac{1}{2},0;$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$			
2	e	6mm	$0,0,z;$	$0,0,z$				
2	d	6m2	$\frac{1}{2}\frac{2}{3},\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3},\frac{1}{2}$				
2	c	6m2	$\frac{1}{2}\frac{2}{3},0;$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3},0$				
1	b	6/mmm	$0,0,\frac{1}{2}$					
1	a	6/mmm	$0,0,0$					

Hexagonal

 $6/m m m$ $P 6_3/m 2/m 2/c$

No.194

 $F6/mmm$ 4
 D_{6h} 

Origin at centre (3m1)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

General:

24	1	1	$x, y, z;$	$y, x-y, z;$	$y-x, x, z;$	$y, x, z;$	$x; x-y, z;$	$y-x, y, z;$
			$x, y, \bar{z};$	$y, y-x, \bar{z};$	$x-y, x, \bar{z};$	$y, x, \bar{z};$	$x; y-x, \bar{z};$	$x-y, y, \bar{z};$
			$x, y, \frac{1}{2}+z;$	$y, y-x, \frac{1}{2}+z;$	$x-y, x, \frac{1}{2}+z;$			
			$x, y, \frac{1}{2}-z;$	$y, x-y, \frac{1}{2}-z;$	$y-x, x, \frac{1}{2}-z;$			
			$y, x, \frac{1}{2}+z;$	$x, y-x, \frac{1}{2}+z;$	$x-y, y, \frac{1}{2}+z;$			
			$y, x, \frac{1}{2}-z;$	$x, x-y, \frac{1}{2}-z;$	$y-x, y, \frac{1}{2}-z;$			

 $hkil$: No conditions $hh2hl$: $l=2n$ $hh0l$: No conditions

Special: as above, plus

12	k	m	$x, 2x, z;$	$2x, x, z;$	$x, x, z;$	$x, 2x, z;$	$2x, x, z;$	$x, x, z;$
			$x, 2x, \frac{1}{2}+z;$	$2x, x, \frac{1}{2}+z;$	$x, x, \frac{1}{2}+z;$			
			$x, 2x, \frac{1}{2}-z;$	$2x, x, \frac{1}{2}-z;$	$x, x, \frac{1}{2}-z;$			

no extra conditions

12	j	m	$x, y, \frac{1}{4};$	$y, x-y, \frac{1}{4};$	$y-x, x, \frac{1}{4};$	$y, x, \frac{1}{4};$	$x, x-y, \frac{1}{4};$	$y-x, y, \frac{1}{4};$
			$x, y, \frac{3}{4};$	$y, y-x, \frac{3}{4};$	$x-y, x, \frac{3}{4};$	$y, x, \frac{3}{4};$	$x, y-x, \frac{3}{4};$	$x-y, y, \frac{3}{4};$

12	i	2	$x, 0, 0;$	$0, x, 0;$	$x, x, 0;$	$x, 0, \frac{1}{2};$	$0, x, \frac{1}{2};$	$x, x, \frac{1}{2};$
			$x, 0, 0;$	$0, x, 0;$	$x, x, 0;$	$x, 0, \frac{1}{2};$	$0, x, \frac{1}{2};$	$x, x, \frac{1}{2};$

 $hkil$: $l=2n$

12	h	mm	$x, 2x, \frac{1}{4};$	$2x, x, \frac{1}{4};$	$x, x, \frac{1}{4};$	$x, 2x, \frac{3}{4};$	$2x, x, \frac{3}{4};$	$x, x, \frac{3}{4};$
----	---	----	-----------------------	-----------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------	----------------------

no extra conditions

(continued on next page)

Hexagonal		$6/m m m$	$P 6_3/m 2/m 2/c$					No.194	$F6/mmm$ D_{6h}^4 (continued)
12	g	$2/m$	$\frac{1}{2},0,0;$	$0,\frac{1}{2},0;$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0;$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2};$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};$	$hkil: l=2n$
6	f	$3m$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},z;$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},z;$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-z;$			$hkil: \text{ If } h-k=3n,$ then $l=2n$
4	e	$3m$	$0,0,z;$	$0,0,z;$	$0,0,\frac{1}{2}+z;$	$0,0,\frac{1}{2}-z;$			$hkil: l=2n$
2	d	$6m2$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4};$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4};$					$hkil: \text{ If } h-k=3n,$ then $l=2n$
2	c	$6m2$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4};$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4};$					
2	b	$6m2$	$0,0,\frac{1}{4};$	$0,0,\frac{3}{4};$					$hkil: l=2n$
2	a	$3m$	$0,0,0;$	$0,0,\frac{1}{2};$					

ANNEXE B:
COORDONNEES DES ATOMES DE CARBONE ET INSERES

B.1 COORDONNEES DES ATOMES DE CARBONE

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.433	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.482	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.866	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.706	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
5	3.791	90	40.9;79.10;160.9 199.1;280.9;319.1	B	P_0	6
6	3.973	21.1	60;180;300	B	P_1	3
		158.9	60;180;300	B	P_{-1}	3
7	4.299	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
8	4.460	33.8	30;90;150;210;270;330	A	P_1	6
		146.2	30;90;150;210;270;330	A	P_{-1}	6
9	4.685	37.7	0;120;240	B	P_1	3
		142.3	0;120;240	B	P_{-1}	3
10	4.964	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6

Table B.1 : Matrice carbonée de LiC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.439	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.492	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.878	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.807	90	40.89;79.11;160;89 199.11;280.89;319.11	B	P_0	6
5	4.317	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
6	4.60	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
7	4.82	17.38	60;180;300	B	P_1	3
		162.62	60;180;300	B	P_{-1}	3
8	4.985	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
9	5.188	90	13.89;106.10;133.90 226.10;253.90;346.11	B	P_0	6
10	5.232	28.45	30;90;150;210;270;330	A	P_1	6
		151.55	30;90;150;210;270;330	A	P_{-1}	6

Table B.2 : Matrice carbonée de CaC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.437	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.489	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.874	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.802	90	40.89;79.11;160;89 199.11;280.89;319.11	B	P_0	6
5	4.311	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
6	4.94	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
7	4.978	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
8	5.145	16.23	60;180;300	B	P_1	3
		163.77	60;180;300	B	P_{-1}	3
9	5.181	90	13.89;106.10;133.90 226.10;253.90;346.11	B	P_0	6
10	5.531	26.73	30;90;150;210;270;330	A	P_1	6
		153.27	30;90;150;210;270;330	A	P_{-1}	6

Table B.3 : Matrice carbonée de SrC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.434	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.484	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.868	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.794	90	40.89;79.11;160;89 199.11;280.89;319.11	B	P_0	6
5	4.302	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
6	4.967	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
7	5.170	90	13.89;106.10;133.90 226.10;253.9;346.11	B	P_1	6
8	5.255	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
9	5.447	15.26	60;180;300	B	P_1	3
		164.74	60;180;300	B	P_{-1}	3
10	5.736	90	60;180;300	B	P_0	3

Table B.4 : Matrice carbonée de BaC₆

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.437	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.489	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.874	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.802	90	40.89;79.11;160;89 199.11;280.89;319.11	B	P_0	6
5	4.311	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
6	4.871	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
7	4.978	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
8	5.078	16.43	60;180;300	B	P_1	3
		163.56	60;180;300	B	P_{-1}	3
9	5.181	90	13.89;106.10;133.90 226.10;253.90;346.11	B	P_0	6
10	5.470	27.06	30;90;150;210;270;330	A	P_1	6
		152.93	30;90;150;210;270;330	A	P_{-1}	6

Table B.5 : Matrice carbonée de EuC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.449	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.509	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.898	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.833	90	40.89;79.11;160;89 199.11;280.89;319.11	B	P_0	6
5	4.347	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
6	4.58	0	0	B	P_1	1
		180	0	B	P_{-1}	1
7	4.803	17.53	60;180;300	B	P_1	3
		162.47	60;180;300	B	P_{-1}	3
8	5.019	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
9	5.222	28.71	30;90;150;210;270;330	A	P_1	6
		151.29	30;90;150;210;270;330	A	P_{-1}	6
10	5.224	90	13.89;106.10;133.90 226.10;253.90;346.11	B	P_0	6

Table B.6 : Matrice carbonée de SmC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.440	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.494	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.880	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.810	90	40.89;79.11;160;89 199.11;280.89;319.11	B	P_0	6
5	4.32	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
6	4.573	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
7	4.795	17.48	60;180;300	B	P_1	3
		162.52	60;180;300	B	P_{-1}	3
8	4.988	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
9	5.192	90	13.89;106.10;133.90 226.10;253.90;346.11	B	P_0	6
10	5.209	28.60	30;90;150;210;270;330	A	P_1	6
		151.40	30;90;150;210;270;330	A	P_{-1}	6

Table B.7 : Matrice carbonée de YbC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.430	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.477	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.860	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.783	90	40.89;79.11;160;89 199.11;280.89;319.11	B	P_0	6
5	4.290	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
6	4.954	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
7	5.156	90	13.9;106.10;133.9 226.10;253.9;346.10	B	P_0	6
8	5.72	90	60;180;240	B	P_0	3
9	5.92	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
10	6.09	13.58	60;180;300	B	P_1	3
		166.42	60;180;300	B	P_{-1}	3

Table B.8 : Matrice carbonée de CsC₈

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.431	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.478	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.862	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.786	90	40.89;79.11;160;89 199.11;280.89;319.11	B	P_0	6
5	4.305	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
6	4.957	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
7	5.159	90	13.9;106.1;133.9 226.1;253.9;346.1	B	P_0	6
8	5.65	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
9	5.724	90	60;180;300	B	P_0	3
10	5.828	14.21	60;180;300	B	P_1	3
		165.79	60;180;300	B	P_{-1}	3

Table B.9 : Matrice carbonée de RbC_8

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Atome	Plan	Nombre
1	1.432	90	60;180;300	B	P_0	3
2	2.480	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
3	2.864	90	0;120;240	B	P_0	3
4	3.789	90	40.89;79.11;160;89 199.11;280.89;319.11	B	P_0	6
5	4.296	90	0;60;120;180;240;300	A	P_0	6
6	4.96	90	30;90;150;210;270;330	A	P_0	6
7	5.163	90	13.9;106.1;133.9 226.1;253.9;346.1	B	P_0	6
8	5.35	0	0	A	P_1	1
		180	0	A	P_{-1}	1
9	5.538	14.97	0;120;240	B	P_1	3
		165.03	0;120;240		P_{-1}	3
10	5.728	90	60;180;300	B	P_1	3

Table B.10 : Matrice carbonée de KC_8

B.2 COORDONNEES DES ATOMES INSERES DANS LA MATRICE CARBONEE

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Nombre d'atomes total	Plan
1	2.342	37.71	0	2	$\alpha(0)$
		142.28	0		$\alpha(-1)$
2	3.413	57.11	180	4	$\alpha(0)$
		122.84	180		$\alpha(-1)$
3	4.220	63.95	100.89;259.11	8	$\alpha(0)$
		116.04	100.89;259.11		$\alpha(-1)$
4	5.489	70.27	46.10;313.90	12	$\alpha(0)$
		109.73	46.10;313.90		$\alpha(-1)$
5	5.740	14.45	0	14	$\alpha(1)$
		165.54	0		$\alpha(-2)$
6	6.024	72.08	0	16	$\alpha(0)$
		107.91	0		$\alpha(-1)$
7	6.254	27.27	180	18	$\alpha(1)$
		152.72	180		$\alpha(-2)$
8	6.515	73.47	143.41;216.59	22	$\alpha(0)$
		106.52	143.41;216.59		$\alpha(-1)$
9	6.729	34.29	25.91;100.89	26	$\alpha(1)$
		145.70	25.91;100.89		$\alpha(-2)$
10	7.401	75.50	180	28	$\alpha(0)$
		104.50	180		$\alpha(-1)$
42	12.721	43.25	25.28;334.71	146	$\alpha(2)$
		136.75	25.28;334.71		$\alpha(-3)$
43	12.740	64.13	180	158	$\alpha(1)$
		115.87	180		$\alpha(-2)$

Table B.11 : Coordonnées des atomes de lithium
dans la matrice carbonée de LiC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Nombre d'ato- mes total	Plan
1	2.713	32.03	0	2	$\alpha(0)$
		147.97	240		$\beta(-1)$
2	3.684	51.36	180	4	$\alpha(0)$
		128.63	60		$\beta(-1)$
3	4.45	58.86	100.89;259.11	8	$\alpha(0)$
		121.13	139.10;340.89		$\beta(-1)$
4	5.67	66.10	46.10;313.89	12	$\alpha(0)$
		113.90	193.89;286.10		$\beta(-1)$
5	6.20	68.22	0	14	$\alpha(0)$
		111.78	240		$\beta(-1)$
6	6.68	69.86	143.41;216.58	18	$\alpha(0)$
		110.13	23.41;96.58		$\beta(-1)$
7	7.05	11.78	240	20	$\beta(0)$
		168.22	0		$\alpha(-1)$
8	7.48	22.64	60	22	$\beta(0)$
		157.35	180		$\alpha(-1)$
9	7.55	72.27	180	24	$\alpha(0)$
		107.72	60		$\beta(-1)$
10	7.88	28.88	139.10;340.89	28	$\beta(0)$
		151.11	100.89;259.10		$\alpha(-1)$
35	12.75	79.61	36.58;323.41	122	$\alpha(0)$
		100.39	203.41;276.59		$\beta(-1)$
36	12.86	26.59	0	124	$\alpha(1)$
		153.41	240		$\beta(-2)$

Table B.12 : Coordonnées des atomes de calcium
dans la matrice carbonée de CaC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Nombre d'ato- mes total	Plan
1	2.827	30.54	0	2	$\alpha(0)$
		149.45	240		$\beta(-1)$
2	3.767	49.72	180	4	$\alpha(0)$
		130.27	60		$\beta(-1)$
3	4.515	57.35	100.89;259.11	8	$\alpha(0)$
		122.64	139.10;340.89		$\beta(-1)$
4	5.725	64.821	46.10;313.89	12	$\alpha(0)$
		115.18	193.89;286.10		$\beta(-1)$
5	6.24	67.03	0	14	$\alpha(0)$
		112.96	240		$\beta(-1)$
6	6.72	68.75	143.41;216.58	18	$\alpha(0)$
		111.24	23.41;96.58		$\beta(-1)$
7	7.44	11.12	240	20	$\beta(0)$
		168.87	0		$\alpha(-1)$
8	7.58	71.27	180	22	$\alpha(0)$
		108.72	60		$\beta(-1)$
9	7.85	21.47	60	24	$\beta(0)$
		158.43	180		$\alpha(-1)$
10	7.98	72.24	79.10;280.89	28	$\alpha(0)$
		107.76	160.89;319.10		$\beta(-1)$
14	9.07	74.43	25.28;334.71	44	$\alpha(0)$
		105.56	214.71;265.28		$\beta(-1)$
20	10.54	46.14	79.10;280.89	66	$\beta(0)$
		133.86	160.89;319.11		$\alpha(-1)$
28	12.26	6.73	0	94	$\alpha(1)$
		173.27	240		$\beta(-2)$

Table B.13 : Coordonnées des atomes d'europium
dans la matrice carbonée de EuC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Nombre d'ato- mes total	Plan
1	2.857	30.19	0	2	$\alpha(0)$
		149.81	240		$\beta(-1)$
2	3.789	49.32	180	4	$\alpha(0)$
		130.67	60		$\beta(-1)$
3	4.534	56.98	100.89;259.11	8	$\alpha(0)$
		123.01	139.10;340.89		$\beta(-1)$
4	5.74	64.51	46.10;313.89	12	$\alpha(0)$
		115.49	193.89;286.10		$\beta(-1)$
5	6.26	66.74	0	14	$\alpha(0)$
		113.25	240		$\beta(-1)$
6	6.73	68.48	143.41;216.58	18	$\alpha(0)$
		111.52	23.41;96.58		$\beta(-1)$
7	7.55	10.97	240	20	$\beta(0)$
		169.02	0		$\alpha(-1)$
8	7.60	71.02	180	22	$\beta(0)$
		108.97	60		$\alpha(-1)$
9	7.95	21.19	60	24	$\alpha(0)$
		158.80	180		$\beta(-1)$
10	7.99	72.00	79.10;280.89	28	$\alpha(0)$
		107.99	160.89;319.10		$\beta(-1)$
11	8.33	27.16	139.10;340.89	32	$\beta(0)$
		152.83	100.89;259.11		$\alpha(-1)$

Table B.14 : Coordonnées des atomes de strontium
dans la matrice carbonée de SrC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Nombre d'ato- mes total	Plan
1	2.993	28.62	0	2	$\alpha(0)$
		151.37	240		$\beta(-1)$
2	3.889	47.50	180	4	$\alpha(0)$
		132.49	60		$\beta(-1)$
3	4.615	55.29	100.89;259.11	8	$\alpha(0)$
		124.70	139.10;340.89		$\beta(-1)$
4	5.80	63.06	46.10;313.89	12	$\alpha(0)$
		116.94	193.89;286.10		$\beta(-1)$
5	6.31	65.39	0	14	$\alpha(0)$
		114.61	240		$\beta(-1)$
6	6.78	67.20	143.41;216.58	18	$\alpha(0)$
		112.80	23.41;96.58		$\beta(-1)$
7	7.63	69.87	180	20	$\alpha(0)$
		110.12	60		$\beta(-1)$
8	8.01	10.32	240	22	$\beta(0)$
		169.68	0		$\alpha(-1)$
9	8.03	70.90	79.10;280.89	24	$\beta(0)$
		109.09	160.89;319.10		$\alpha(-1)$
10	8.39	19.99	60	26	$\beta(0)$
		160.00	180		$\alpha(-1)$
11	8.40	71.78	111.05;248.95	30	$\alpha(0)$
		108.21	128.95;351.05		$\beta(-1)$
28	10.38	75.33	0;158.21;201.79	58	$\alpha(0)$
		104.67	38.21;81.79;240		$\beta(-1)$
20	10.67	75.74	133.89;226.10	64	$\alpha(0)$
		104.25	13.89;106.10		$\beta(-1)$

Table B.15 : Coordonnées des atomes de baryum
 dans la matrice carbonée de BaC₆

Ordre i	Rayon r _{ij}	Angle Θ _{ij}	Angle φ _{ij}	Nombre d'ato- mes total	Plan
1	2.702	32.20	0	2	α(0)
		147.80	240		β(-1)
2	3.677	51.55	180	4	α(0)
		128.44	60		β(-1)
3	4.44	59.03	100.89;259.11	8	α(0)
		120.97	139.10;340.89		β(-1)
4	5.673	66.23	46.10;313.89	12	α(0)
		113.77	193.89;286.10		β(-1)
5	6.197	68.35	0	14	α(0)
		111.65	240		β(-1)
6	6.680	69.98	143.41;216.58	18	α(0)
		110.01	23.41;96.58		β(-1)
7	7.010	11.86	240	20	β(0)
		168.14	0		α(-1)
8	7.440	22.78	180	22	β(0)
		157.22	60		α(-1)
9	7.550	72.38	60	24	β(0)
		107.62	180		α(-1)
10	7.846	29.05	139.11;340.89	28	β(0)
		150.95	100.89;259.10		α(-1)
28	12.006	79.02	72.21;287.78	96	α(0)
		109.98	167.78;312.21		β(-1)
36	13.002	79.87	16.99;343.01	128	α(0)
		100.13	223;257		β(-1)
44	13.964	35.04	111.05;248.95	160	α(1)
		144.96	128.95;351.05		β(-2)

Table B.16 : Coordonnées des atomes d'ytterbium
dans la matrice carbonée de YbC₆

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Nombre d'ato- mes total	Plan
1	2.709	32.32	0	2	$\alpha(0)$
		147.67	240		$\beta(-1)$
2	3.693	51.68	180	4	$\alpha(0)$
		128.31	60		$\beta(-1)$
3	4.465	59.14	100.89;259.11	8	$\alpha(0)$
		120.85	139.10;340.89		$\beta(-1)$
4	5.704	66.33	46.10;313.89	12	$\alpha(0)$
		113.67	193.89;286.10		$\beta(-1)$
5	6.231	68.44	0	14	$\alpha(0)$
		111.56	240		$\beta(-1)$
6	6.718	70.07	143.41;216.58	18	$\alpha(0)$
		109.92	23.41;96.58		$\beta(-1)$
7	7.021	11.91	240	20	$\beta(0)$
		168.09	0		$\alpha(-1)$
8	7.456	22.87	60	22	$\beta(0)$
		157.12	180		$\alpha(-1)$
9	7.598	72.45	180	24	$\alpha(0)$
		107.54	60		$\beta(-1)$
10	7.86	29.16	139.10;340.89	28	$\beta(0)$
		150.83	100.89;259.10		$\alpha(-1)$
13	8.630	37.25	193.89;286.10	40	$\beta(0)$
		142.75	46.10;313.89		$\alpha(-1)$
16	9.332	42.59	96.58;23.41	50	$\beta(0)$
		137.40	143.41;216.58		$\alpha(-1)$
32	12.585	24.52	46.10;313.89	114	$\alpha(1)$
		155.47	193.89;286.10		$\beta(-2)$

Table B.17: Coordonnées des atomes de samarium
dans la matrice carbonée de SmC_6

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Nombre d'ato- mes total	Plan
1	3.287	25.78	0	1	$\beta(0)$
2	4.116	135.98	60;180;300	4	$\gamma(-1)$
3	4.804	51.96	139.10;220.89	6	$\alpha(0)$
4	5.945	60.14	73.89;286.10	8	$\alpha(0)$
5	6.440	117.36	0;120;240	11	$\gamma(-1)$
6	6.900	64.59	23.41;336.58	13	$\alpha(0)$
7	7.738	67.51	180	14	$\alpha(0)$
8	8.125	111.36	40.89;79.10;160.89 199.1;280.9;319.1	20	$\gamma(-1)$
9	8.494	69.60	11.05;248.94	22	$\alpha(0)$
10	8.994	9.15	120	24	$\beta(0)$
		170.85	120		$\beta(-1)$
13	9.833	72.48	52.41;307.59	32	$\alpha(0)$
17	10.849	35.06	96.59;143.41	49	$\beta(0)$
		144.93	96.59;143.41		$\beta(-1)$
22	12.073	75.80	167.78;192.21	31	$\alpha(0)$

Table B.18: Coordonnées des atomes de césium
dans la matrice carbonée CsC₈

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Nombre d'ato- mes total	Plan
1	3.167	26.86	0	2	$\beta(0)$
		153.13	120		$\alpha(-1)$
2	4.723	126.73	139.10;220.89	6	$\beta(-1)$
		53.27	259.10;340.8a		$\beta(0)$
3	5.882	61.30	46.10;193.90	10	$\beta(0)$
		118.70	73.89;286.10		$\alpha(-1)$
4	6.847	65.63	96.59;143.41	14	$\beta(0)$
		114.36	23.41;336.59		$\alpha(-1)$
5	7.662	68.45	300	16	$\beta(0)$
		111.54	180		$\alpha(-1)$
6	8.453	70.47	8.95;231.05	20	$\beta(0)$
		109.52	111.05;248.95		$\alpha(-1)$
7	8.595	170.41	240	21	$\delta(-1)$
8	8.684	12.59	300	22	$\gamma(0)$
9	9.030	20.20	180	23	$\gamma(0)$
10	9.151	72.02	265.28;334.71	27	$\beta(0)$
		107.98	145.28;214.71		$\alpha(-1)$

Table B.19: Coordonnées des atomes de rubidium
dans la matrice carbonée RbC_8

Ordre i	Rayon r_{ij}	Angle Θ_{ij}	Angle φ_{ij}	Nombre d'ato- mes total	Plan
1	3.034	28.62	0	2	$\beta(0)$
		151.84	120		$\alpha(-1)$
2	4.638	125.22	139.10;220.89	6	$\alpha(-1)$
		54.77	259.10;340.89		$\beta(0)$
3	5.815	62.61	46.10;193.90	10	$\beta(0)$
		117.39	73.89;286.10		$\alpha(-1)$
4	6.790	66.80	96.59;143.41	14	$\beta(0)$
		113.19	23.41;336.59		$\alpha(-1)$
5	7.643	69.51	300	16	$\beta(0)$
		110.48	180		$\alpha(-1)$
6	8.151	169.88	240	17	$\delta(-1)$
7	8.245	13.28	300	18	$\gamma(0)$
8	8.410	71.45	8.95;231.05	22	$\beta(0)$
		108.55	111.05;248.95		$\alpha(-1)$
9	8.610	21.25	180	23	$\beta(0)$
10	8.874	154.73	19.11;100.89	25	$\delta(-1)$
19	10.374	75.06	38.21;120;201.79	47	$\beta(0)$
		104.94	0;81.79;278.21		$\alpha(-1)$
25	11.50	76.55	93.67;146.33	58	$\beta(0)$
		103.45	26.33;333.67		$\alpha(-1)$
43	13.821	54.50	133.89;276.59	91	$\gamma(0)$

Table B.17 : Coordonnées des atomes de potassium
dans la matrice carbonée de KC_8

ANNEXE C :
 LA METHODE L.C.A.O
 COMBINAISON LINEAIRE D'ORBITALES ATOMIQUES

C.1 LA METHODE L.C.A.O

La méthode L.C.A.O consiste à écrire la fonction d'onde cristalline $\psi(\vec{r}, \vec{k})$ comme combinaison linéaire des différentes fonctions d'onde atomiques $\psi_\alpha(\vec{r}, \vec{k})$:

$$\psi(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \quad (1)$$

où les paramètres λ_{α} (appelés aussi multiplicateurs de Lagrange) sont tels que la solution soit $\psi(\vec{r}, \vec{k})$. La solution obtenue devra alors satisfaire à l'unique contrainte, à savoir l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H} | \psi(\vec{r}, \vec{k}) \rangle = E(\vec{k}) | \psi(\vec{r}, \vec{k}) \rangle \quad (2)$$

La fonction d'onde cristalline doit respecter la symétrie de translation du cristal. D'où la décomposition de la fonction d'onde sur la base des fonctions de Bloch et l'écriture suivante :

$$\psi_{\alpha}(\vec{r} + \vec{R}_{\beta}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta}} \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k})$$

soit

$$\psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta}} \psi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta}, \vec{k}) \quad (3)$$

où $\psi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta})$ représente l'orbitale atomique centrée sur le site $\vec{R}_{\beta}$. Pour l'ensemble des mailles élémentaires (N), les orbitales atomiques sont supposées normées à l'unité d'où l'expression nouvelle de ψ_{α} :

$$\psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta}} \psi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta}) \quad (4)$$

Afin de simplifier les notations dans la suite des calculs, nous écrivons la fonction d'onde ψ_α en fonction de l'indice supplémentaire β de la manière suivante :

$$\psi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_\beta, \vec{k}) = \psi_{\alpha, \beta}(\vec{r}, \vec{k}) \quad (5)$$

remarque : on désignera $\psi_\alpha(\vec{r}, \vec{k})$ pour $\psi_{\alpha, 0}(\vec{r}, \vec{k})$

La nouvelle expression de la relation (4) est alors :

$$\psi_\alpha(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\beta} \psi_{\alpha, \beta}(\vec{r}) \quad (6)$$

De plus, pour que la fonction d'onde cristalline que nous construisons soit complète, nous devons tenir compte à la fois de toutes les orbitales atomiques et de tous les atomes appartenant à la maille élémentaire du cristal étudié.

D'où l'introduction d'un indice supplémentaire n caractérisant le type d'orbitale considérée :

$$\psi_\alpha(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\beta} \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \quad (7)$$

En substituant, cette dernière expression dans la formule (1), quantité exprimant la fonction d'onde cristalline, nous trouvons finalement que :

$$\psi(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_n \lambda_{\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\beta} \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r})$$

soit

$$\psi(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_n \lambda_{\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\beta} \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \quad (8)$$

où α représente la sommation sur tous les types d'atomes appartenant à la maille élémentaire,

β la sommation sur toutes les mailles élémentaires (N),

et n la sommation sur les différentes orbitales atomiques.

Ainsi dans le cas du graphite, nous pourrions réécrire l'expression (8) sous la forme :

$$\psi(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha=A}^D \sum_{\beta=1}^N \sum_{n=1s}^{2p_z} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta}} \lambda_{\alpha} \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \quad (9)$$

où $x = A, B, C, D$ sont les quatre types d'atome de la maille élémentaire (fig. 1) et $n = 1s, 3$ orbitales hybrides et l'orbitale $2p_z$ soit les 5 orbitales de Slater.

L'expression (9) devant satisfaire l'équation de Schrödinger (2), nous obtenons en substituant (9) dans (2) :

$$\hat{H} \mid \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \rangle = E(\vec{k}) \mid \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \rangle \quad (10)$$

soit

$$\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} [\hat{H} \mid \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \rangle - E(\vec{k}) \mid \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \rangle] = 0 \quad (11)$$

Multiplions cette égalité par le bra $\langle \psi_{\alpha'}(\vec{r}, \vec{k}) \mid$ défini par :

$$\langle \psi_{\alpha'}(\vec{r}, \vec{k}) \mid = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta'} \sum_{n'} \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \mid \psi_{\alpha', \beta'}^{n'}(\vec{r}) \mid$$

soit

$$\langle \psi_{\alpha'}(\vec{r}, \vec{k}) \mid = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta'} \sum_{n'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^{n'}(\vec{r}) \mid \quad (12)$$

d'où l'expression

$$\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} [\langle \psi_{\alpha'}(\vec{r}, \vec{k}) \mid \hat{H} \mid \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \rangle - \langle \psi_{\alpha'}(\vec{r}, \vec{k}) \mid E \mid \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \rangle] = 0$$

soit

$$\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \{ \langle \psi_{\alpha'}(\vec{r}, \vec{k}) \mid \hat{H} \mid \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \rangle - \langle \psi_{\alpha'}(\vec{r}, \vec{k}) \mid E \mid \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \rangle \} = 0$$

Simplifions cette quantité en appelant $\hat{H}_{\alpha\alpha'}$ l'expression $\langle \psi_{\alpha'} \mid \hat{H} \mid \psi_{\alpha} \rangle$

et $S_{\alpha\alpha'}$ l'expression $\langle \psi_{\alpha'} \mid \psi_{\alpha} \rangle$

Les inconnues du système précédent sont les N λ_{α} . Il admet une solution non

triviale si et seulement si son déterminant est nul soit :

$$\det | H_{\alpha, \alpha} - E S_{\alpha, \alpha} | = 0 \quad (13)$$

L'équation (13) est appelée déterminant séculaire.

Evaluons à présent, les quantités nécessaires au calcul du déterminant précédent, à savoir $H_{\alpha\alpha}$, et $S_{\alpha\alpha}$.

Calcul de l'intégrale $H_{\alpha\alpha}$.

L'hamiltonien $\hat{H}$ du cristal, nécessaire à l'évaluation de $H_{\alpha\alpha}$, est obtenu en sommant sur tous les atomes d'un site donné et sur tous les sites du cristal, d'où

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\alpha\beta}^2 + V_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta}) \right)$$

soit

$$\hat{H} = \sum_{\alpha, \beta} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\alpha\beta}^2 \right) + \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha, \beta}(\vec{r}) \quad (14)$$

si l'on adopte la même notation que pour les fonctions d'onde atomiques $\psi_{\alpha\beta}$. La quantité $V_{\alpha, \beta}(\vec{r}) = V_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta})$ représente alors le potentiel atomique, centré en $\vec{R}_{\beta}$, de l'atome de type α avec α égale à A, B, C ou D dans le cas du graphite.

L'expression (14) peut s'écrire en fonction de l'hamiltonien $\hat{H}_{\alpha}$ d'un atome α de type A, B, C ou D. Celui-ci étant tel que

$$\hat{H}_{\alpha} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\alpha}^2 + V_{\alpha, 0}(\vec{r}) \quad (15)$$

$$V_{\alpha, 0}(\vec{r}) = V_{\alpha}(\vec{r})$$

Exprimons à présent la relation (14) en fonction de $\hat{H}_{\alpha}$

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha, \beta} \nabla_{\alpha\beta}^2 + \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha, \beta}(\vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} N_{\alpha} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} N_{\alpha} V_{\alpha, 0} + \sum_{\alpha, \beta'} V_{\alpha\beta}(\vec{r})\end{aligned}$$

Si N_{α} représente le nombre total d'atomes du type α . Compte tenu de l'expression (15) on a l'hamiltonien atomique d'un atome de type α $\hat{H}_{\alpha}$ ds l'express° de $\hat{H}$:

$$\hat{H} = + \sum_{\alpha} N_{\alpha} \hat{H}_{\alpha} + \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \beta \neq 0}} V_{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (16)$$

Nous pouvons calculer à présent l'intégrale $\hat{H}_{\alpha\alpha}$, en substituant l'hamiltonien (16) dans l'expression $\langle \psi_{\alpha} | \hat{H} | \psi_{\alpha} \rangle$:

$$\begin{aligned}\langle \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) | \hat{H} | \psi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{k}) \rangle &= \frac{1}{N} \langle \sum_{n', \beta'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \psi_{\alpha i, \beta'}^n(\vec{r}) | \hat{H} | \\ &\quad \sum_{n, \beta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta}} \psi_{\alpha\beta}^n(\vec{r}) \rangle\end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned}H_{\alpha, \alpha} &= \frac{1}{N} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} \langle \psi_{\alpha i, \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\alpha} N_{\alpha} \hat{H}_{\alpha} + \\ &\quad \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ \nu \neq 0}} V_{\alpha\nu} | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle \\ H_{\alpha, \alpha} &= \frac{1}{N} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} \{ \langle \psi_{\alpha i, \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\alpha} N_{\alpha} \hat{H}_{\alpha} | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle \\ &\quad + \langle \psi_{\alpha i, \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ \nu \neq 0}} V_{\alpha\nu} | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle \}\end{aligned}$$

Nous avons donc deux intégrales à évaluer. Intéressons nous à présent à la première intégrale. Sachant que l'énergie $E_{\alpha}^n(\vec{k})$ est telle que

$$H_{\alpha} | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle = E_{\alpha}^n(\vec{k}) | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle$$

la première intégrale peut s'écrire

$$I_1 = \frac{1}{N} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} \left[\sum_{\alpha} N_{\alpha} E_{\alpha}^n(\vec{k}) \langle \psi_{\alpha', \beta'}^{n'}(\vec{r}) | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle \right]$$

avec

$$\psi_{\alpha', \beta'}^{n'}(\vec{r}) = \psi_{\alpha'}^{n'}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta'})$$

et

$$\psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) = \psi_{\alpha}^n(\vec{r} - \vec{R}_{\beta})$$

Conclusion :

$$I_1 = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} N_{\alpha} E_{\alpha}^n e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} S_{\alpha', \beta', \alpha, \beta}^{n, n'}(\vec{r})$$

Calcul de I_2

$$I_2 = \frac{1}{N} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} \left[\sum_{\substack{\alpha, \nu \\ \nu \neq 0}} J_2 \right]$$

avec

$$J_2 = \langle \psi_{\alpha', \beta'}^{n'}(\vec{r}) | V_{\alpha \nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle$$

Notons $V_{\alpha', \beta', \alpha, \beta}^{n, n', \nu}$ l'intégrale de potentiel J_2 , afin d'alléger l'expression de I_2

$$I_2 = \frac{1}{N} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ \nu \neq 0}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} V_{\alpha', \beta', \alpha, \beta}^{n, n', \nu}(\vec{r})$$

La nouvelle expression de $H_{\alpha\alpha'}$ est alors obtenue en sommant les deux quantités I_1 et I_2 précédentes :

$$H_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} \left[N_{\alpha} E_{\alpha}^n S_{\alpha', \beta', \alpha, \beta}^{n, n'} + \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha', \beta', \alpha, \beta}^{n, n', \nu} \right] \quad (17)$$

s'écrit sous la forme simplifiée suivante

$$B = N \sum_{\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \quad (20)$$

Or cette dernière quantité est fonction d'intégrales à deux et trois centres. En effet, nous pouvons la décomposer de la manière suivante :

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \\ &= \langle \psi_{\alpha', 0}^n(\vec{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \\ &+ \sum_{\beta' \neq 0} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \\ &= \langle \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle + \left[\sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu = \beta'}} \langle \psi_{\alpha', \nu}^n(\vec{r}) | V_{\alpha\beta}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \right. \\ &+ \left. \sum_{\beta' \neq 0} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\substack{\nu \neq 0 \\ \nu \neq \beta'}} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \right] e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \quad (21) \end{aligned}$$

En substituant les relations (19) et (21) dans l'expression (17) exprimant (17) nous trouvons finalement que

$$\begin{aligned} H_{\alpha\alpha'} &= \sum_{\alpha} \sum_{n, n'} \sum_{\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} N_{\alpha} E_{\alpha}^n \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \\ &+ \sum_{\alpha} \sum_{n, n'} \langle \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \\ &+ \sum_{\alpha} \sum_{n, n'} \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | V_{\alpha\beta}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \end{aligned}$$

Simplifions cette expression. La méthode étant la même pour les deux quantités précédentes, simplifions tout d'abord l'intégrale suivante :

$$A = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r} - \vec{R}_{\beta'}) | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r} - \vec{R}_{\beta}) \rangle$$

Le calcul de la deuxième quantité sera alors immédiat. Posons

$$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_{\beta} \quad (18)$$

$$\vec{R}_{\beta''} = \vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta}$$

Compte tenu des relations (18) réécrivons l'expression de A sous la forme

$$A = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r} - (\vec{R}_{\beta''} + \vec{R}_{\beta})) | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r} - \vec{R}_{\beta}) \rangle$$

$$A = N \sum_{\beta''} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta''}} \langle \psi_{\alpha', \beta''}^n(\vec{r}' - \vec{R}_{\beta''}) | \psi_{\alpha, 0}^n(\vec{r}') \rangle$$

puisque

$$\sum_{\beta\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} = N \sum_{\beta''} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta''}}$$

d'où

$$A = N \sum_{\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r} - \vec{R}_{\beta'}) | \psi_{\alpha, 0}^n(\vec{r}) \rangle$$

soit en appliquant la notation (5)

$$A = N \sum_{\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha, 0}^n(\vec{r}) \rangle \quad (19)$$

De même l'intégrale

$$B = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq 0}} v_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle$$

$$+ \sum_{\alpha} \sum_{n, n'} \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha, \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\substack{\nu \neq 0 \\ \nu \neq \beta'}} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle$$

Soit si

$$\sum_{\beta'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha, \beta'}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha}^n(\vec{r}) \rangle = 1 + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha, \beta'}^n | \psi_{\alpha 0}^n \rangle$$

$$H_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_{n, n'} \{ N_{\alpha} E_{\alpha}^n [1 + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha, \beta'}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle]$$

$$+ \langle \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle$$

$$+ \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha, \beta'}^n(\vec{r}) | V_{\alpha\beta'}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \quad (22)$$

$$+ \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha, \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\substack{\nu \neq 0 \\ \nu \neq \beta'}} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \}$$

où

$$\langle \psi_{\alpha, \beta'}^n(\vec{r}) | \sum_{\substack{\nu \neq 0 \\ \nu \neq \beta'}} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle \text{ sont des intégrales à trois centres,}$$

que nous négligerons dans la suite des calculs.

$$K_{\alpha} = \langle \psi_{\alpha, 0}^n(\vec{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha\nu}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle$$

$$S_{\alpha\alpha}(\vec{R}_{\beta}) = \langle \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha, 0}^n(\vec{r}) \rangle$$

et

$$I_{\alpha\alpha}(\vec{R}_{\beta}) = \langle \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) | V_{\alpha\beta}(\vec{r}) | \psi_{\alpha 0}^n(\vec{r}) \rangle$$

sont des intégrales à deux centres, appelées respectivement :

- intégrale due au champ cristallin, $K_{\alpha\alpha}$;
- intégrale $S_{\alpha}(\vec{R}_{\beta})$ de recouvrement, et ;
- $J_{\alpha}(\vec{R}_{\beta})$ l'intégrale de potentiel.

La quantité $H_{\alpha\alpha'}$, étant calculée, développons à présent l'expression $S_{\alpha\alpha'}$, nécessaire au calcul du déterminant séculaire (13) de la page 4. Compte tenu des équations 12 bis et 13, nous pouvons écrire que

$$S_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\beta'} - \vec{R}_{\beta})} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle \quad (23)$$

De la même façon que pour les intégrales A et B de la page 8, nous simplifions l'expression (23) sous forme suivante

$$S_{\alpha\alpha'} = \frac{N}{N} \sum_{\beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha, 0}^n(\vec{r}) \rangle$$

ou encore

$$S_{\alpha\alpha'} = \sum_{n, n'} \left\{ \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha, 0}^n(\vec{r}) \rangle + 1 \right\} \quad (24)$$

Conclusion :

en utilisant les notations K, S et J des différentes intégrales à deux centres, nous pouvons écrire les quantités $H_{\alpha\alpha'}$ et $S_{\alpha\alpha'}$, telles que :

$$H_{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha} \sum_{n, n'} \{ N_{\alpha} E_{\alpha}^n [1 + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} S_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_{\beta'})] + K_{\alpha\alpha'} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu = \beta'}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_{\beta'}) \} \quad (25)$$

$$S_{\alpha\alpha'} = \sum_{n, n'} [1 + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} S_{\alpha}(\vec{R}_{\beta'})] \quad (26)$$

C.2 L'APPROXIMATION DE HUCKEL

Les calculs précédents peuvent être simplifiés, en appliquant l'approximation de Hückel. Celle-ci consiste à supposer que les orbitales ato-

miques sont orthonormées, c-à-d qu'elles vérifient la relation :

$$\langle \psi_{\alpha', \beta'}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha, \beta}^n(\vec{r}) \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}^n \delta_{\beta\beta'}$$

L'approximation de Hückel revient donc à poser $H_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}$: les seules orbitales $H_{\alpha\alpha}$ importantes sont celles qui contiennent deux fois la même orbitale atomique ($\alpha = \alpha'$).

Pour $\alpha = \alpha'$, et $n = n'$ l'expression (25.a) s'écrit :

$$H_{\alpha\alpha} = \sum_n N_{\alpha} [E_{\alpha}^n [1 + 0] + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu = \beta'}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\vec{R}_{\beta'})]$$

soit, l'expression simplifiée suivante :

$$H_{\alpha\alpha} = \sum_n N_{\alpha} [E_{\alpha}^n + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu = \beta'}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\vec{R}_{\beta'})] \quad (27.a)$$

De la même façon on calcule la quantité $S_{\alpha\alpha}$ à partir de (25.b) : et d'après

23

$$S_{\alpha\alpha} = \sum_{n, n'} [1 + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\beta'}} S_{\alpha}(\vec{R}_{\beta'})]$$

$$S_{\alpha\alpha} = N_{\alpha} + \sum_{n, n'} \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\beta'}} \delta_{\beta', 0}$$

soit

$$S_{\alpha\alpha} = N_{\alpha} \quad (27.b)$$

En conclusion, l'approximation de Hückel, nous permet de réécrire les quantités $H_{\alpha\alpha}$ et $S_{\alpha\alpha}$ sous les formes simplifiées suivantes :

$$H_{\alpha\alpha} = \sum_n N_{\alpha} [E_{\alpha}^n + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu = \beta'}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\vec{R}_{\beta'})]$$

$$S_{\alpha\alpha} = N_{\alpha}$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie $E(\vec{k})$ se simplifie considérablement.

En effet

$$E(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_{\alpha'\beta}^n(\vec{r}) | H | \psi_{\alpha\beta}^n(\vec{r}) \rangle}{\langle \psi_{\alpha'\beta}^n(\vec{r}) | \psi_{\alpha\beta}^n(\vec{r}) \rangle}$$

sera fonction des quantités simplifiées $H_{\alpha\alpha}$ et $S_{\alpha\alpha}$:

$$\frac{H_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha\alpha}} = \frac{\sum_n N_\alpha [E_\alpha^n + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu=\beta'}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\vec{R}_{\beta'})]}{N_\alpha}$$

soit

$$\frac{H_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha\alpha}} = \sum_n E_\alpha^n + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu=\beta'}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\vec{R}_{\beta'})$$

Remarque : $K_{\alpha\alpha}$ est à 1 corps

$J_{\alpha\alpha}$ est à 2 corps

RESUME DE LA THESE

Ce mémoire est consacré à l'étude du transfert de charge de composés d'insertion du premier stade de métaux alcalins donneurs d'électrons dans le graphite. Différentes méthodes de calculs sont présentées dans ce travail.

Dans le chapitre II nous évaluons le paramètre d'échange statistique et local α . Ce terme est la conséquence du principe d'exclusion de Pauli, il améliore la stabilité et vérifie le théorème du viriel. Ce paramètre va nous permettre d'établir une formulation analytique des potentiels des atomes donneurs du graphite obtenus à partir des tables de valeurs numériques d'un programme de résolution du type Hartree-Fock ou Hartree-Fock- Schwarz. Le paramètre α est obtenu en imposant au premier coefficient a_0 du polynôme de tendre vers la quantité $-Z$ lorsque nous nous rapprochons du noyau.

Ces calculs préliminaires nous permettent ensuite d'évaluer le transfert de charge. Celui-ci est défini comme étant la partie ionique transférée de l'élément inséré vers le plan de graphène. Cette évaluation s'effectue à partir des potentiels cristallins $M^x(C^{-x/6})_6$ et $M^x(C^{-x/8})_8$ où x représente la fraction ionique transférée de l'atome donneur M vers le plan graphitique.

D'autre part, il nous a paru plus judicieux dans ce travail d'évaluer ce paramètre de transfert de charge d'un point de vue plus théorique en partant des énergies de liaisons. Notre méthode dérive de celles employées par L. PIETRONERO et T. KAMITAKAHARA. Néanmoins elle en diffère par l'introduction d'un terme supplémentaire $\epsilon_{aromatique}$, dans l'énergie totale électronique E^T , qui rend compte de la forte aromaticité des composés à pavage benzénique. Cette quantité nous a permis d'améliorer les énergies de liaison E^σ et E^π ainsi que la valeur calculée de la constante de force qui se rapproche des résultats expérimentaux donnés dans la littérature.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude du transfert de charge pour toute la série des composés intercalaires étudiés dans le chapitre I.

Des conclusions et perspectives pour l'avenir sont regroupées dans la conclusion générale.

Mots clés : Graphite, intercalation, paramètre statistique d'échange, potentiels, énergies de liaison, constante de force, transfert de charge