



**HAL**  
open science

# Transfert de charge dans les composés d'insertion du graphite et du fullerène

Sandrine Doyen-Lang

► **To cite this version:**

Sandrine Doyen-Lang. Transfert de charge dans les composés d'insertion du graphite et du fullerène. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1993. Français. NNT : 1993METZ003S . tel-01748955

**HAL Id: tel-01748955**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748955>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



**THESE**

**DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ**

**Spécialité : "GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE"**

**Presentée par**

**DOYEN-LANG Sandrine**

**TRANSFERT DE CHARGE  
DANS LES COMPOSES D'INSERTION  
DU GRAPHITE ET DU FULLERENE**

**Le 9 janvier 1993, devant la commission de jury :**

**M. A. Hérold**, Professeur émérite à l'université de Nancy, Président

**M. J.J. Koulmann**, Professeur à l'université de Haute Alsace, Rapporteur

**M. E. McRae**, Chargé de recherches CNRS de Nancy, Rapporteur

**M. A. Charlier**, Professeur à l'université de Metz, Directeur de thèse



*Je tiens à remercier ici toutes les personnes qui m'ont permis d'atteindre ce niveau d'étude et de découvrir un travail dur mais passionnant. Cette tâche est très difficile car je souhaite n'oublier personne.*

*Je remercie tout d'abord mon époux Laurent pour son amour, sa patience et son aide constante tout au long de la préparation de cette thèse.*

*Je remercie également mes parents grâce à qui j'ai pu parvenir à ce stade car sans leur amour leur confiance et leur aide constante je n'y serai certainement jamais parvenue.*

*Merci à monsieur Charlier, professeur, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir fait entière confiance au cours de toute ces années où il m'a dirigée de manière éclairée.*

*Merci à madame Charlier pour sa gentillesse et sa disponibilité au cours de ce travail.*

*Merci à monsieur Hérold, professeur émérite à l'université de Nancy, de m'avoir fait le grand honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse.*

*Merci également à messieurs Koulmann, professeur, et McRae, chargé de recherche au CNRS, d'avoir bien voulu accepter la lourde tâche d'examiner et de juger ce travail.*

*Merci à monsieur O. Zharikov, professeur à l'institut de physique des solides Chernogolovska Russie, pour toutes les discussions que nous avons pu avoir ainsi que pour son amitié.*

*Merci à monsieur Piccavet, de m'avoir encouragée et soutenue dans la poursuite de mes études. Merci également à l'ensemble des enseignants et chercheurs de l'université de Metz.*

*Merci à madame Pierrot pour son aide lors de la phase finale de la rédaction de cette thèse.*

*Merci enfin à Myriam, Jean-Louis, Shagol, Laurent, Youss, Noel, Jean, Manu, Pierina, Jean-François, Rodolphe, chantal et Danièle ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai pu oublier pour leur amitié tout au long de toutes ces années.*

*- MERCI A TOUS DU FOND DU COEUR -*

# SOMMAIRE

Introduction	i.1
--------------	-----

## PREMIERE PARTIE: LES COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE

### CHAPITRE I: PRESENTATION DES COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE

I Introduction	I.2
II Structure du graphite	I.2
II.1 <i>Structure du graphite pur (hexagonal)</i>	I.2
II.2 <i>Structure du graphite rhomboédrique</i>	I.6
III Les composés d'insertion du graphite de stade 1	I.7
III.1 <i>Le stade</i>	I.7
III.2 <i>La fabrication des C.I.G.</i>	I.9
III.3 <i>Les composés <math>MC_6</math> 1 site</i>	I.10
III.4 <i>Les composés <math>MC_6</math> 2 sites</i>	I.12
III.5 <i>Les composés <math>MC_8</math> 3 sites</i>	I.14
III.6 <i>Les composés <math>MC_8</math> 4 sites</i>	I.17

### CHAPITRE II: CALCUL DE L'ENERGIE CINETIQUE ET POTENTIELLE

I Introduction:	II.2
II La méthode de Bernardes:	II.2
III Application à l'évaluation du transfert de charge dans les CIGs:	II.5
III.1 <i>Application aux composés di ou tri-atomiques:</i>	II.6
III.2 <i>Application au calcul du transfert de charge:</i>	II.6
III.3 <i>Evaluation des différents potentiels en fonction de l'ionicté:</i>	II.13

## CHAPITRE III: L'ENERGIE DE MADELUNG

I L'énergie de Madelung:	III.2
II Composé $MC_6$ à empilement $A\alpha$ :	III.3
III Composés $MC_6$ à empilement $A\alpha A\beta$ :	III.4
III.1 Les alcalino-terreux:	III.5
III.2 Les terres rares:	III.7
IV Composé $MC_8$ à empilement $A\alpha A\beta A\gamma$ :	III.8
V Composés $MC_8$ à empilement $A\alpha A\beta A\gamma A\delta$ :	III.9
VI Expression de l'énergie de Madelung en fonction du transfert de charge:	III.11

## CHAPITRE IV: ENERGIES ET TRANSFERT DE CHARGE

I Evolution des énergies en fonction du transfert de charge:	IV.3
I.1 Calcul du potentiel $W(r, x)$ :	IV.3
I.2 Calcul de l'énergie en fonction de $x$ :	IV.7
II Evaluation du transfert de charge par minimalisation de l'énergie:	IV.9
III Evaluation des énergies de formation des CIGs:	IV.22
III.1 Introduction:	IV.22
III.2 Changement de séquence des plans graphitiques:	IV.23
III.3 Ecartement des feuillets graphitiques:	IV.24
III.4 Ecartement des distances carbone-carbone dans le plan:	IV.27
III.5 Bilan énergétique de la formation des composés:	IV.32
IV Evaluation de $d_{cc}$ et $d_{pp}$ du $LiC_6$ par minimalisation de l'énergie:	IV.36
IV.1 Introduction:	IV.36
IV.2 Evaluation de $d_{pp}$ et $d_{cc}$ du $LiC_6$ :	IV.36

<b>V Comparaisons avec les autres résultats théoriques et expérimentaux:</b>	IV.41
V.1 <i>Introduction</i>	IV.41
V.2 <i>Autres modèles théoriques:</i>	IV.41
V.2.a Le modèle de bandes rigides:	IV.41
V.2.b Le modèle "Holzwarth, Rabii, Girifalco":	IV.42
V.2.c Le modèle "Ohno, Nakao, Kamimura":	IV.43
V.3 <i>Méthodes expérimentales:</i>	IV.44
V.3.a La RMN des alcalins:	IV.44
V.3.b La RMN du <sup>13</sup> C:	IV.44
V.3.c Spectroscopie de photoémission X (XPS):	IV.45
V.3.d Profils Compton	IV.45
V.4 <i>Commentaires</i>	IV.46
<b>VI Evolution du transfert de charge des composés KC<sub>n</sub> en fonction de n:</b>	IV.47
VI.1 <i>Introduction:</i>	IV.47
VI.2 <i>Structures de KC<sub>n</sub>:</i>	IV.47
VI.2.a Structure de KC <sub>2</sub> :	IV.48
VI.2.b Structure de KC <sub>3</sub> :	IV.50
VI.3 <i>Evolution du transfert de charge en fonction de la concentration:</i>	IV.52
<b>VII Conclusions:</b>	IV.55

## DEUXIEME PARTIE: LES COMPOSES D'INSERTION DU FULLERENE

### CHAPITRE V: PRESENTATION DES COMPOSES D'INSERTION DU FULLERENE

<b>I Introduction:</b>	V.2
<b>II Les "boules" de C<sub>60</sub>:</b>	V.2
<b>III Composés binaires:</b>	V.4
<b>IV Les composés ternaires:</b>	V.6



## CHAPITRE VI: ENERGIES ET TRANSFERT DE CHARGE DANS LES CIFs

<b>I Evolution des énergies en fonction du transfert de charge:</b>	VI.2
I.1 <i>Calcul du potentiel <math>W(r,x)</math>:</i>	VI.2
I.2 <i>Calcul de l'énergie en fonction de <math>x</math>:</i>	VI.4
I.2.a <i>Calcul de l'énergie cinétique et potentielle:</i>	VI.4
I.2.b <i>Calcul de l'énergie de Madelung:</i>	VI.7
<b>II Evaluation du transfert de charge par minimalisation de l'énergie:</b>	VI.10
<b>III Evaluation des énergies de formation des CIFs:</b>	VI.22
<b>IV Conclusions:</b>	VI.27
<b>Conclusion générale</b>	c.1

**ANNEXE 1:** Tables crystallographiques

**ANNEXE 2:** Calcul de l'énergie cinétique et potentielle

**ANNEXE 3:** La méthode d'Ewald

## INTRODUCTION

Ce travail se situe dans le cadre d'un projet du laboratoire sur l'étude des composés d'insertion du graphite (CIGs) et du fullerène (CIFs) qui comprend les propriétés dynamiques, supraconductrices et électroniques de ces composés. Ce projet est mené dans le laboratoire du professeur Charlier, les propriétés dynamiques étant principalement étudiées par M<sup>r</sup> Lang, la modélisation des propriétés supraconductrices par M<sup>r</sup> Heyd et les propriétés électroniques et en particulier le transfert de charge par moi-même.

Dans cette thèse nous avons préféré bien différencier l'étude des CIGs de celle des CIFs, ces deux types de composés étant fortement différents (structure, température critique...etc) bien que tous deux à base essentiellement de carbone. Nous avons donc séparé cette étude en deux parties distinctes (chapitre I à IV pour les CIGs et V à VI pour les CIFs).

Le chapitre I est consacré à la présentation des CIGs, structure du graphite et de ses composés d'insertion, fabrication de ces derniers...etc.

Le chapitre II est consacré à l'application du modèle utilisé pour calculer les énergies cinétique et potentielle en fonction du transfert de charge des composés. L'objectif de ce travail est essentiellement d'évaluer la charge  $x$  transférée entre l'atome inséré donneur et le graphite ou le fullerène. Nous avons donc supposé que l'évolution de l'énergie du composé en fonction de la charge transférée devait présenter un minimum; ce minimum représentant la valeur du transfert de charge pour lequel le composé étudié est le plus stable.

L'objectif est donc d'exprimer l'énergie du composé en fonction de  $x$  en étudiant l'évolution de l'énergie d'un composé de type  $MC_6$  ou  $MC_8$  sous la forme suivante:

$$\begin{cases} E(M^{+x}(C^{-x/6})_6) = f(x) \\ E(M^{+x}(C^{-x/8})_8) = f(x) \end{cases}$$

Il fallait trouver une méthode de calcul de l'énergie permettant de faire intervenir l'ionicité du composé. Nous avons donc adapté la méthode de calcul de l'énergie cinétique et potentielle, développée par N. Bernardes pour des gaz rares, à nos composés en y effectuant les modifications nécessaires pour son application à des composés di ou triatomiques et ioniques.

Le chapitre III quant à lui est consacré au calcul de la troisième contribution de l'énergie à savoir l'énergie électrostatique de Madelung elle aussi exprimée en fonction du transfert de charge. Bien que dépendant directement du transfert de charge on verra pourquoi cette contribution est nécessaire mais insuffisante à elle seule pour obtenir la valeur du transfert de charge.

Dans le chapitre IV nous avons développé la méthode décrite dans le chapitre II afin d'obtenir explicitement l'évolution de l'énergie des composés en fonction du transfert de charge. Pour cela nous utilisons le principe selon lequel le composé sera sous la forme qui correspond à un minimum d'énergie et donc à une structure stable, l'énergie étant directement liée au transfert de charge la valeur de celui-ci pour laquelle l'énergie est minimum nous donne l'ionicité du composé.

Afin de vérifier la validité de cette méthode nous avons vérifié deux critères:

- la validité de la minimalisation de l'énergie "totale" obtenue par notre méthode pour évaluer un critère physique. Pour cela nous avons fait la même démarche en essayant de calculer les valeurs de  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$  bien connues du composé  $LiC_6$ ;

- la valeurs des énergies obtenues par notre méthode. Nous avons ainsi essayé de déterminer les valeurs des énergies de cohésion des différents composés ainsi que celle du graphite que nous avons pu comparer à la littérature, les énergies d'écartement des plans de graphite et des atomes de carbone premiers voisins dans le plan et pour finir l'énergie nécessaire pour passer de la structure *ABAB* du graphite à la structure *AAAA* des CIGs.

Nous avons par ailleurs comparé nos valeurs de transfert de charge à celles de la littérature en y ajoutant un bref récapitulatif des différentes méthodes théoriques et expérimentales parmi celles que l'on rencontre le plus souvent.

Nous avons enfin calculé le transfert de charge d'une série de composés du type  $KC_n$  ( $n = 2, 3, 6$  et  $8$ ) afin de visualiser l'évolution de celui-ci en fonction de la concentration d'inséré. Nous avons par la même occasion voulu montrer l'évolution de ce même transfert de charge en fonction des températures critiques mesurées que nous avons trouvées dans la littérature (pour les composés  $KC_3$ ,  $KC_6$  et  $KC_8$ ) et calculée (pour le  $KC_2$ ) au laboratoire par M<sup>r</sup> Lang.

La deuxième partie de ce travail commence au chapitre V avec la présentation de composés récemment découverts: la structure des composés du type  $A_3C_{60}$  et  $AB_2C_{60}$ , A et B représentant différentes combinaisons des atomes de: K, Rb, Cs.

Le chapitre VI est quant à lui consacré à l'application de la méthode utilisée pour les CIGs au composés d'insertion du fullerène dont les modifications sont essentiellement dues à la structure beaucoup plus complexe de ceux-ci (symétrie icosaédrique, nombre d'atomes...etc).

Nous avons dans ce chapitre comme dans le chapitre IV calculé les différentes valeurs du transfert de charge de ces composés ainsi que leur énergie de cohésion. La valeur de cette énergie est par ailleurs confrontée à celles de la littérature pour le fullerène pur. Les différentes énergies intervenant dans l'énergie de cohésion, (énergie d'écartement des "boules" de fullerène dans la maille, et des atomes de carbone premiers voisins), ont comme pour les CIGs été évaluées .

Et enfin pour terminer nous avons tenté de visualiser l'évolution de la température critique de supraconductivité en fonction du transfert de charge afin de voir s'il on pouvait supposer un lien direct entre ces deux paramètres physiques des CIFs.



**Première Partie**

- -

**LES COMPOSES D'INSERTION  
DU  
GRAPHITE**

**CHAPITRE I:**  
**PRESENTATION DES COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE**

**I Introduction**

**II Structure du graphite**

II.1 *Structure du graphite pur (hexagonal)*

II.2 *Structure du graphite rhomboédrique*

**III Les composés d'insertion du graphite de stade 1**

III.1 *Le stade*

III.2 *La fabrication des C.I.G.*

III.3 *Les composés  $MC_6$  1 site*

III.4 *Les composés  $MC_6$  2 sites*

III.5 *Les composés  $MC_8$  3 sites*

III.6 *Les composés  $MC_8$  4 sites*

**CHAPITRE I:**  
**PRESENTATION DES COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE**

### I Introduction:

Lors de l'insertion d'atomes ou de molécules, la structure du graphite subit de fortes modifications: non seulement les plans d'atomes de carbone s'écartent pour qu'un plan d'insérés puisse s'intercaler mais la distance entre atomes de carbone d'un même plan évolue ( $d_{cc}$  augmente lors de l'insertion d'un donneur et diminue lorsqu'il s'agit d'un accepteur), dénotant un changement de la liaison carbone-carbone. On peut également noter que l'arrangement des plans de graphite change, en effet le composé passe d'un empilement du type *ABAB* à un empilement du type *AAAA* par exemple pour le stade 1 où les plans graphitiques se superposent parfaitement.

### II Structure du graphite<sup>(1)</sup>:

Il existe deux sortes de graphite, le graphite hexagonal et le graphite rhomboédrique (plus rare et instable). Ces deux sortes de graphite se distinguent par leur séquence *ABAB* pour le graphite hexagonal et *ABCA* pour le graphite rhomboédrique.

#### II.1 Structure du graphite pur (hexagonal):

La structure du graphite a été déterminée par Bernal<sup>(2)</sup> et par Mauguin<sup>(3)</sup>. Le graphite naturel est composé de plans de carbone, empilés selon la séquence *ABAB* (Figure 1), sur lesquels les atomes de carbone sont placés aux sommets d'hexagones. Les couches sont empilées de manière ordonnée avec une translation horizontale  $\Delta$ , par rapport à leur voisine immédiate, égale à la distance c-c premiers voisins. L'ensemble du cristal est une succession alternée de translations  $+\Delta$ ,  $-\Delta$ ,  $+\Delta$ , etc. La plus petite distance carbone-carbone notée  $d_{cc}$  est égale à 1.420 Å, et la distance entre deux plans successifs notée  $d_{pp}$  vaut 3.35 Å<sup>(4)</sup>.

Chaque couche est douée d'une très forte cohésion interne, par contre, la cohésion entre les couches est très faible.

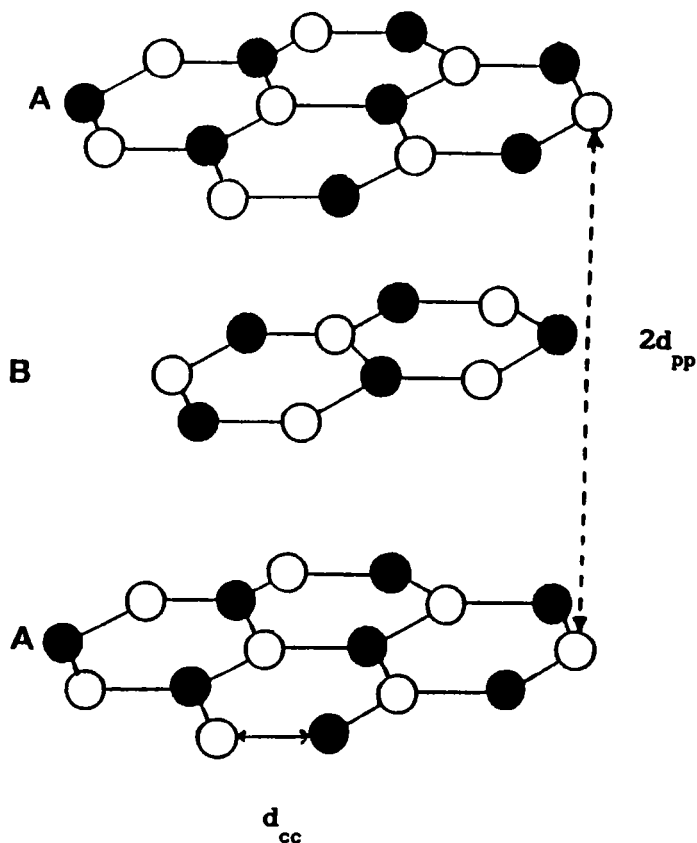


Figure 1 : Structure *ABAB* du graphite

La cellule élémentaire plane du graphite pur (Figure 2) est hexagonale, elle est composée d'un motif comprenant deux atomes A et B et deux translations élémentaires  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Les paramètres de la maille sont  $a_1 = a_2 = a = 1.420\sqrt{3} \text{ \AA} = 2.46\text{\AA}$ .

Dans le repère orthonormé  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y)$  les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  ont pour coordonnées:

$$\vec{a}_1 = a \vec{e}_x \quad \text{et} \quad \vec{a}_2 = -(a/2) \vec{e}_x + (a \sqrt{3}/2) \vec{e}_y$$

Les atomes A et B ont pour coordonnées dans le repère hexagonal:

$$A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad B = \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \end{pmatrix}$$

La cellule tridimensionnelle est définie par une troisième translation  $\vec{a}_3$  avec  $a_3 = c = 2 d_{pp} = 6.70 \text{ \AA}$  (Figure 3). Les vecteurs  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  sont définis de la façon suivante:

$$\vec{a}_1 = a \vec{e}_x \quad \vec{a}_2 = -(a/2) \vec{e}_x + (a \sqrt{3}/2) \vec{e}_y \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = c \vec{e}_z$$

Les angles de la maille tridimensionnelle  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ ,  $(\vec{a}_2, \vec{a}_3)$  et  $(\vec{a}_3, \vec{a}_1)$  notés respectivement  $\gamma$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  ont pour valeur:

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \text{et} \quad \gamma = 120^\circ$$

Le groupe de symétrie du graphite hexagonal est  $D_{6h}^4$  ou  $P6_3/mmc$ .

La maille contient quatre atomes A, B, C et D de coordonnées suivantes:

$$A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/4 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 1/4 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 3/4 \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 3/4 \end{pmatrix}$$

Ces coordonnées correspondent aux notations 2c et 2b du groupe de symétrie  $D_{6h}^4$  ou  $P6_3/mmc$  des tables (Annexe I).



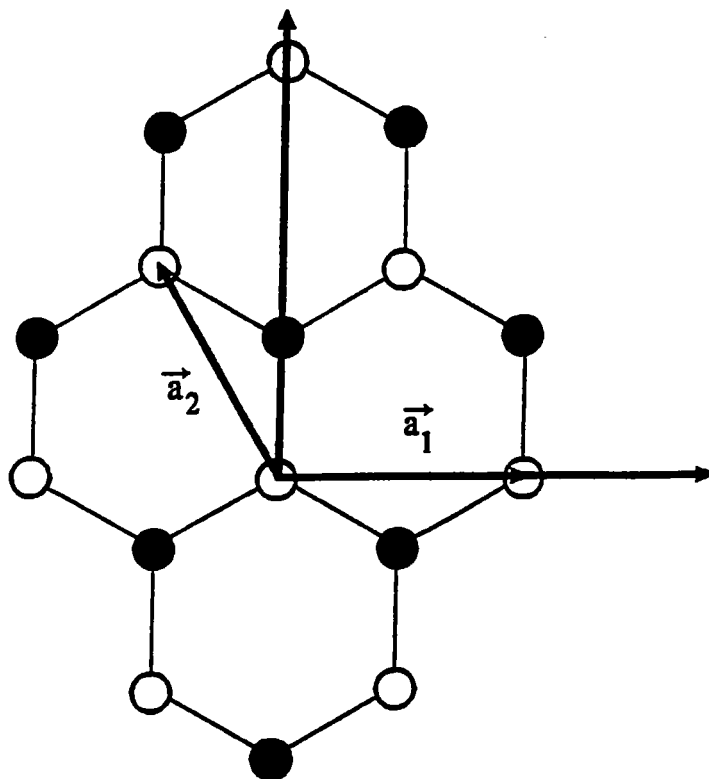


Figure 2 : Cellule élémentaire plane du graphite

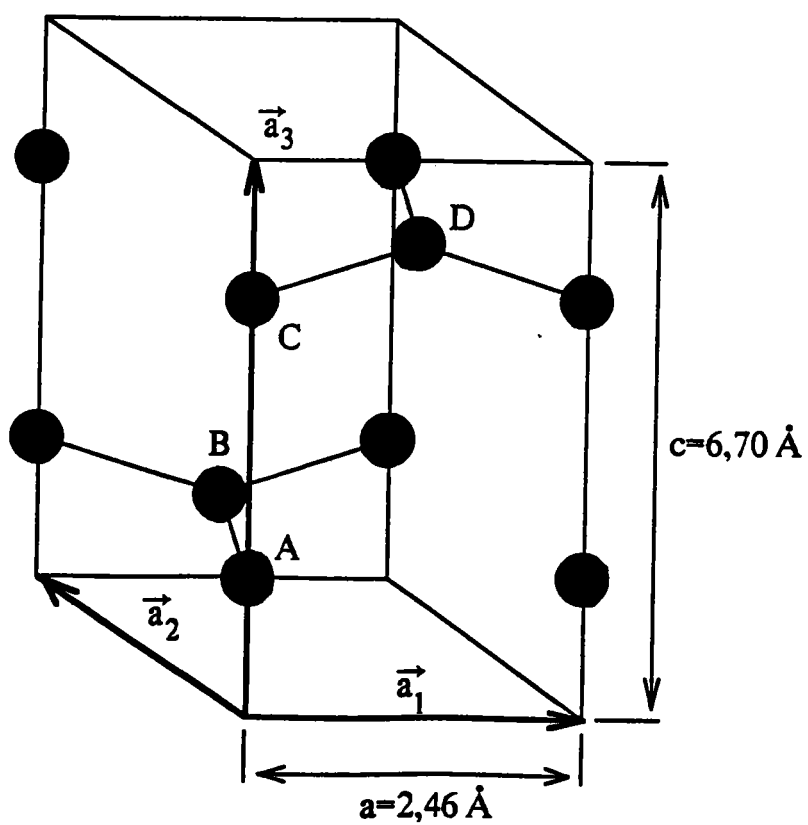


Figure 3 : Cellule tridimensionnelle du graphite

### II.2 Structure du graphite rhomboédrique:

Le graphite rhomboédrique se distingue du graphite hexagonal par sa séquence  $ABCA$  (Figure 4) ce qui nous donne un paramètre  $c = 3 d_{PP}$ . Dans cette forme, l'empilement se fait avec répétition de translations  $\Delta$  de même signe contrairement au graphite hexagonal. Le graphite rhomboédrique se forme à partir du graphite hexagonal sous l'effet de contraintes mécaniques. Cette forme est instable; elle apparaît chaque fois associée à la forme hexagonale et peut être facilement éliminée.

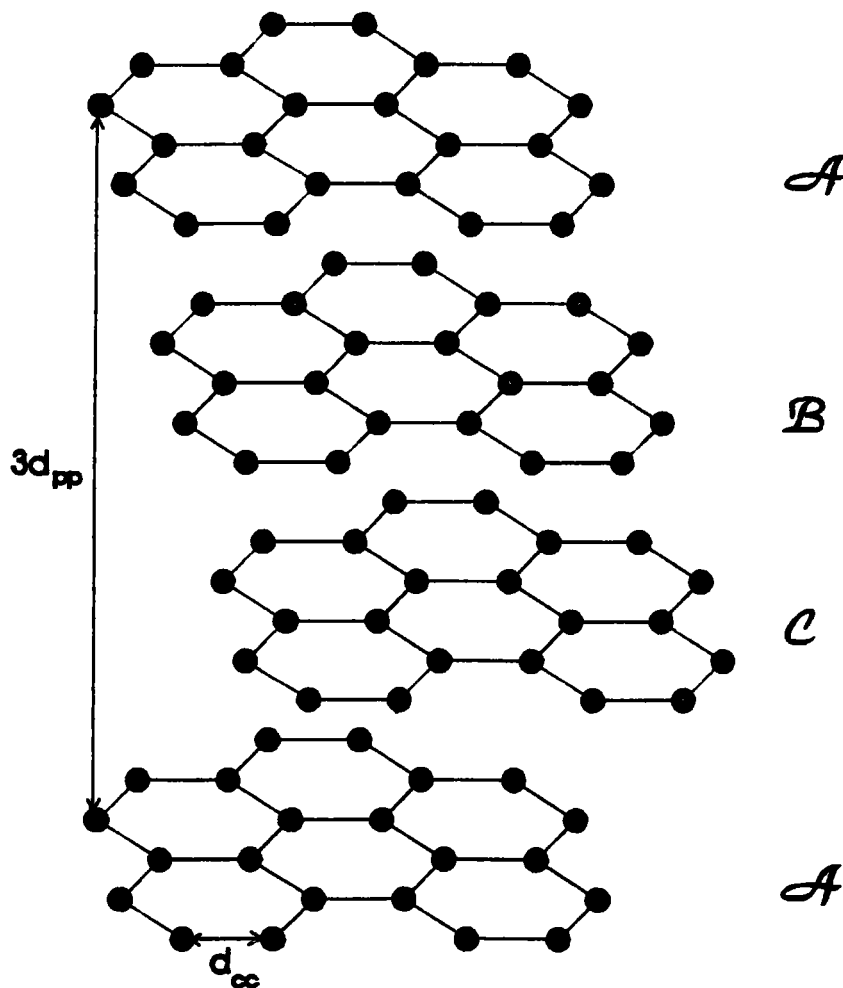


Figure 4 : Structure  $ABCA$  du graphite

### III Les composés d'insertion du graphite de stade 1:

Les composés d'insertion du graphite gardent la structure lamellaire de celui-ci mais suivant l'espèce insérée les distances  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$  peuvent varier de façon assez importante. Par exemple pour les composés qui nous intéressent  $d_{pp}$  va varier de 3.35 Å pour le graphite à 5.928 Å pour le composé  $CsC_8$  soit une variation d'environ 77 %. La variation de  $d_{cc}$  est quant à elle bien moins importante, elle passe de 1.420 Å pour le graphite à 1.440 Å pour le composé  $YbC_6$  soit une variation d'environ 1.4 %, mais comme nous le verrons dans les chapitres suivants cette variation bien que faible a de fortes incidences entre autre sur le transfert de charge et sur le bilan énergétique de formation des composés.

La matrice graphitique subit également un changement au niveau de la séquence de ses plans, en effet lors de l'insertion l'empilement passe d'un type *ABAB* à un type *AAAA* pour les composés étudiés ici.

#### III.1 Le stade:

Le caractère le plus marquant de ces composés est le phénomène de stade. Un même inséré peut former des composés de stades différents par exemple le lithium peut s'insérer sous la forme  $LiC_6$ ,  $LiC_{12}$ ,  $LiC_{18}$ ... (respectivement de stade 1, 2 et 3), ces différents composés auront des propriétés physiques et structurales différentes ainsi qu'un aspect propre au composé ce qui permet de connaître approximativement le ou les stades présents dans un composé. En effet, par exemple, les composés à base de lithium ont respectivement pour le stade 1, 2 et 3 les couleurs suivantes: jaune-laiton, bleu-acier et bleu-noir<sup>(5)</sup> et un mélange de stade 1 et 2 aura une couleur pourpre etc....

Un matériau de stade "n" comporte n plans graphitiques entre chaque couche d'insérés (Figure 5).

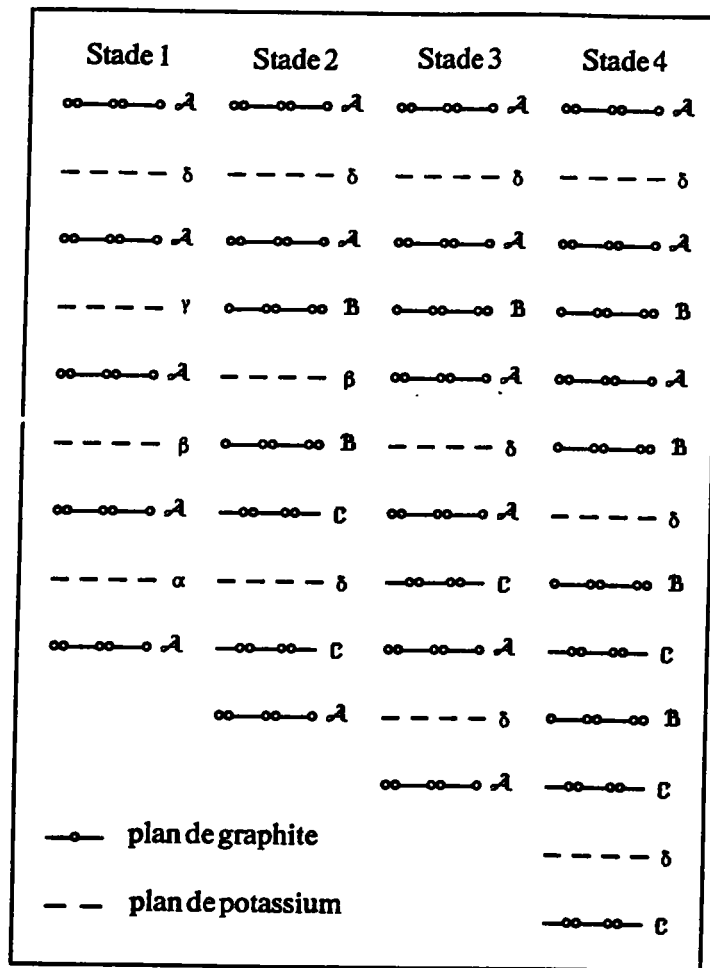


Figure 5 : Notion de stade

Nous nous limiterons ici à l'étude des composés d'insertion donneurs de premier stade du type  $MC_6$  ( $LiC_6$ ,  $CaC_6$ ,  $SrC_6$ ,  $BaC_6$ ,  $SmC_6$ ,  $EuC_6$  et  $YbC_6$ ) et  $MC_8$  ( $KC_8$ ,  $RbC_8$  et  $CsC_8$ ).

Compound	Structure	$d_{cc}$ (Å)	$d_{pp}$ (Å)
Graphite	<i>ABAB</i>	1.419	3.350
LiC <sub>6</sub>	<i>AαAαAαAα</i>	1.435	3.706
KC <sub>8</sub>	<i>AαAβAγAδ</i>	1.432	5.320
RbC <sub>8</sub>	<i>AαAβAγAδ</i>	1.431	5.618
CsC <sub>8</sub>	<i>AαAβAγAα</i>	1.431	5.928
CaC <sub>6</sub>	<i>AαAβAαAβ</i>	1.430	4.600
SrC <sub>6</sub>	<i>AαAβAαAβ</i>	1.439	4.940
BaC <sub>6</sub>	<i>AαAβAαAβ</i>	1.434	5.250
EuC <sub>6</sub>	<i>AαAβAαAβ</i>	1.438	4.872
SmC <sub>6</sub>	<i>AαAβAαAβ</i>	1.437	4.580
YbC <sub>6</sub>	<i>AαAβAαAβ</i>	1.440	4.573

Tableau 1 : Structure des composés d'insertion du graphite<sup>(4,6,7)</sup>

### III.2 La fabrication des C.I.G.:

L'insertion des métaux alcalins dans le graphite s'obtient principalement à l'aide de deux méthodes:

- la méthode à deux zones;
- la compression de poudres de graphite et de métal à insérer.

Pour la première méthode afin de fabriquer le composé, on place dans une ampoule, comportant deux logements et scellée sous vide, d'un côté du graphite à la température  $T_G$  et de l'autre le métal à la température  $T_M$  et on crée un gradient de température entre le graphite et le métal ( $T_G > T_M$ ). La vapeur métallique ainsi formée va s'insérer dans le graphite.

La quantité de métal inséré dépend du gradient de température, on peut donc par cette méthode obtenir le stade voulu.



### III.3 Les composés $MC_6$ 1 site:

La structure du  $LiC_6$  est une structure comprenant une succession de plans de graphite et de lithium inséré. Les atomes insérés venant se positionner sur les sites  $\alpha$  du graphite et ainsi former un composé du type  $\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha$  (cf Figure 6).

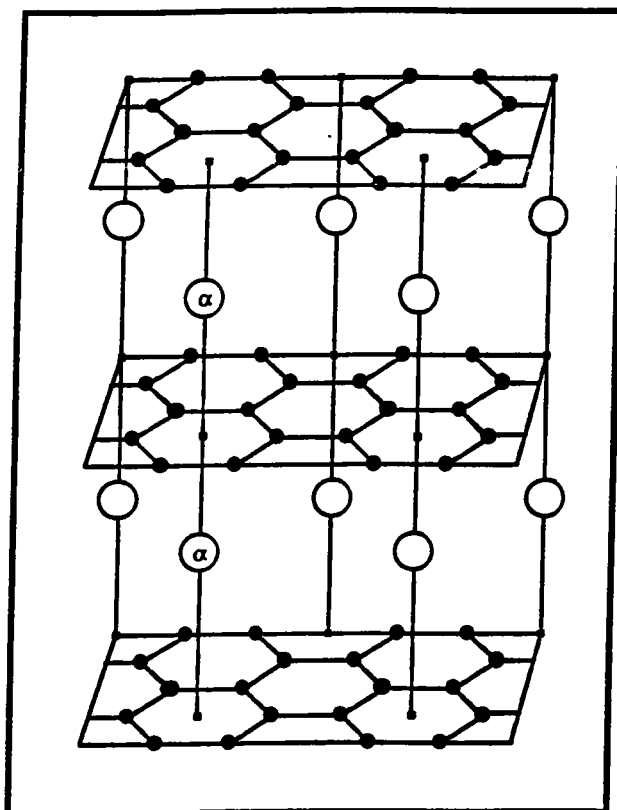


Figure 6 : Maille tridimensionnelle du  $LiC_6$

La maille primitive du  $LiC_6$  est, comme pour le graphite, une maille à symétrie hexagonale. Cette maille comporte un motif comprenant six atomes de carbone et un atome de lithium (cf Figure 7).

Les vecteurs de base, exprimés dans un repère orthonormé sont:

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} -a/2 \\ a\sqrt{3}/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et } \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

Avec  $a = 3d_{cc}$ ,  $c = d_{pp}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .

Les positions des atomes du motif dans le repère  $(0, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  sont :

$$\text{Carbones: } \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2/3 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Lithium: } \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

Ces atomes correspondent aux positions 6j et 1b du groupe de symétrie  $P6/mmm$  ou  $D_{6h}^1$  (cf Annexe I).

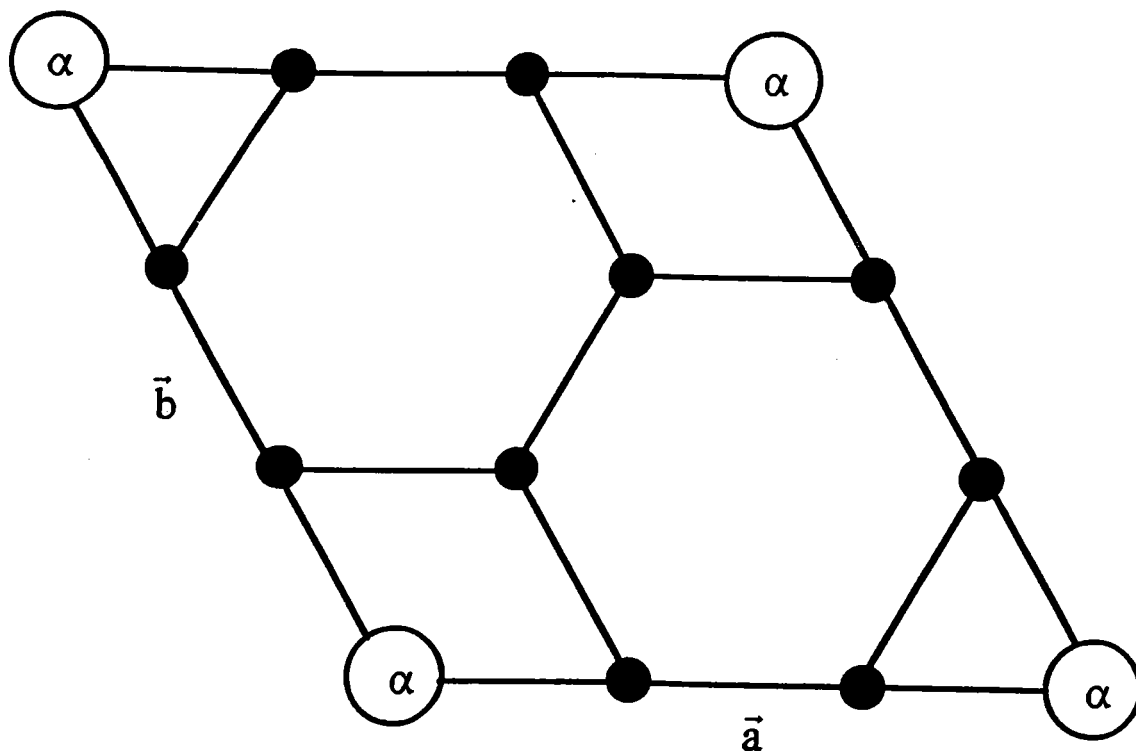


Figure 7 : Maille plane du LiC<sub>6</sub>

### III.4 Les composés $MC_6$ 2 sites:

Les composés  $MC_6$  2 sites ( $CaC_6$ ,  $SrC_6$ ,  $BaC_6$ ,  $SmC_6$ ,  $EuC_6$  et  $YbC_6$ ) se composent d'une alternance de plans de graphite et de métal inséré de type  $\alpha$  puis à nouveau un plan de graphite et enfin un plan de métal inséré de type  $\beta$ . La principale différence entre cette structure et celle du  $LiC_6$  réside donc dans le fait que les atomes insérés appartenant à deux plans successifs ne se projettent pas à la même place selon l'axe z. C'est pourquoi l'on parle de structure  $\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha\beta\beta$  ( $\alpha$  représentant l'un des deux sites de projection et  $\beta$  l'autre) (cf Figure 8).

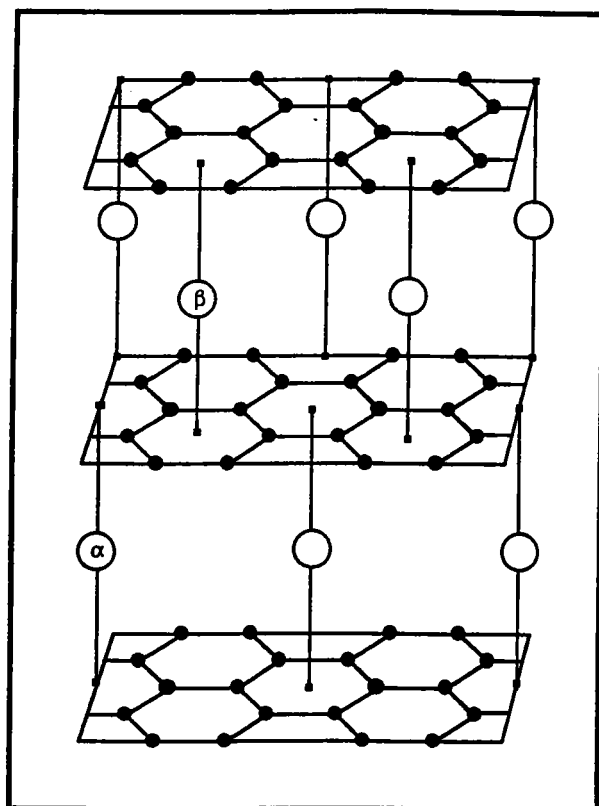


Figure 8 : Maille tridimensionnelle des  $MC_6$  2 sites

Du fait de cette structure alternée de plans de graphite et de plans de métal de types  $\alpha$  et  $\beta$  la maille liée à la structure  $MC_6$  2 sites est composée d'un motif de 12 atomes de carbone et de deux atomes de métal (cf Figure 9).

Les vecteurs de base de cette maille (exprimés dans un repère orthonormé) sont :

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

avec :  $a = 3d_{cc}$ ,  $c = 2d_{pp}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .

La position des atomes du motif dans le repère  $(O, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  sont :

$$\text{Carbones: } \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2/3 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ 1/2 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2/3 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2/3 \\ 2/3 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 2/3 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad \text{et insérés: } \alpha: \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 1/4 \end{pmatrix} \quad \text{et } \beta: \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 3/4 \end{pmatrix}$$

Ces atomes correspondent aux positions 12i et 2c du groupe de symétrie  $P6/mmc$  ou  $D_{6h}^4$  (cf Annexe I).

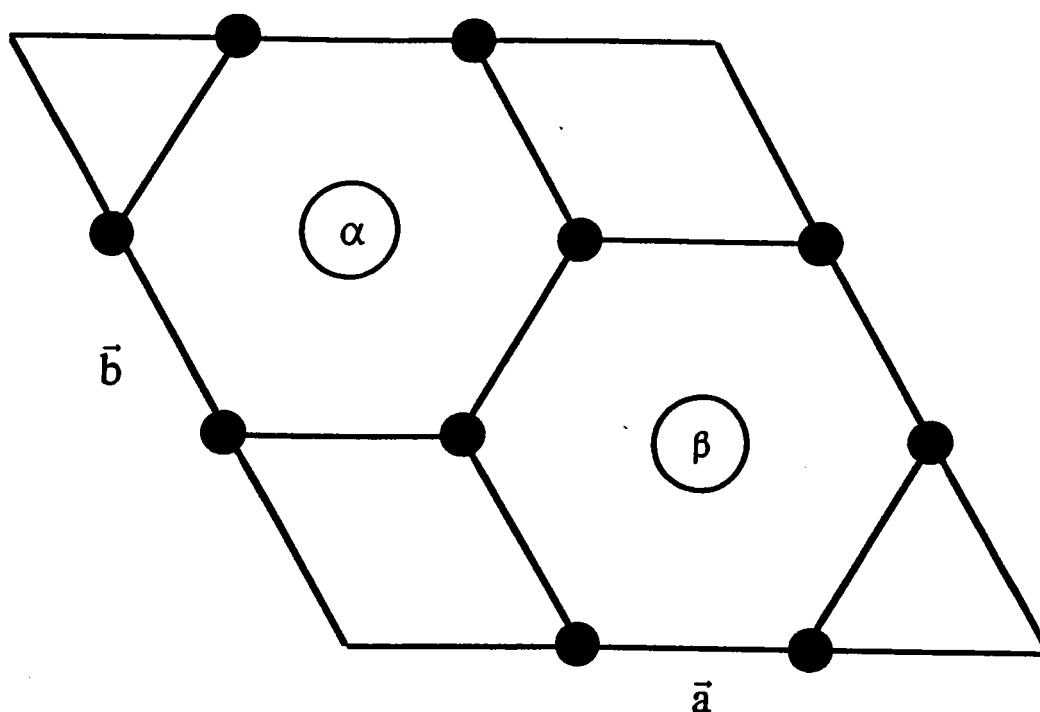


Figure 9 : Maille plane des  $MC_6$  2 sites

### III.5 Les composés $MC_8$ 3 sites:

La structure du  $CsC_8$  est composée comme précédemment d'une succession de plans de graphite et d'insérés; les différents atomes alcalins insérés ne se projetant selon l'axe z que tous les trois plans. Cette structure est notée  $\alpha\beta\gamma\alpha$   $\alpha$  étant le premier plan d'insérés  $\beta$  le deuxième et  $\gamma$  le troisième (cf Figure 10).



Les vecteurs de base (exprimés dans un repère orthonormé) sont :

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

avec :  $a = 2\sqrt{3}d_{cc}$ ,  $c = 3d_{pp}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .

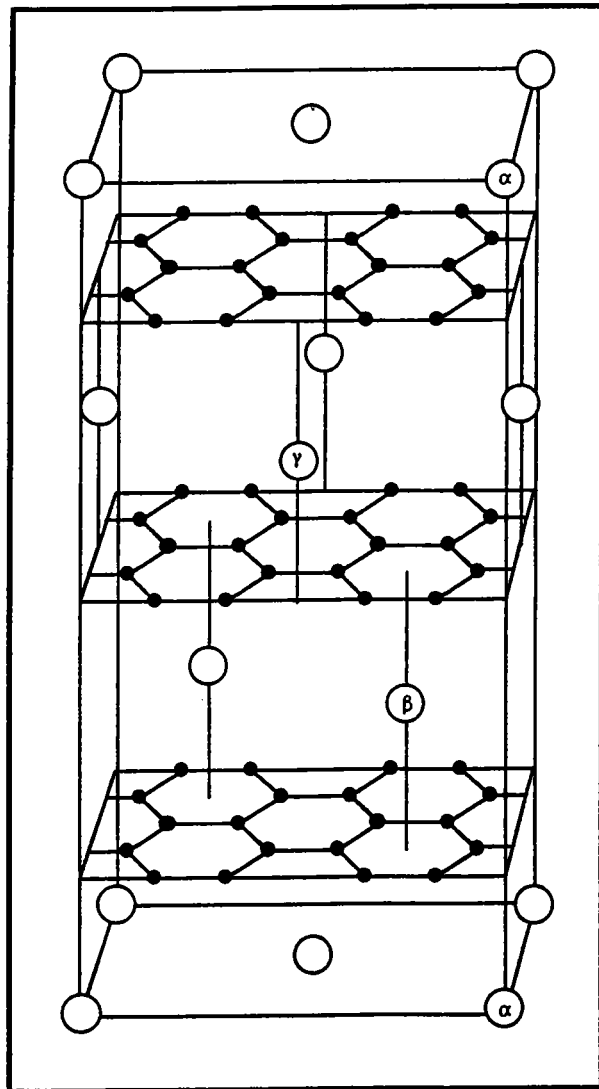


Figure 10 : Maille tridimensionnelle des  $MC_8$  3 sites

La position des atomes du motif dans le repère  $(0, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  sont :

$$\text{Carbones: } \begin{pmatrix} 1/6 \\ 1/3 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2/3 \\ 5/6 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 5/6 \\ 2/3 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/6 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 5/6 \\ 1/6 \\ z \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} 1/6 \\ 5/6 \\ z \end{pmatrix}$$

Leurs positions sont ( $z = 0$  premier plan,  $z = 1/3$  pour le second et  $z = 2/3$  pour le dernier) :

$$\text{Insérés: } \alpha: \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/6 \end{pmatrix}, \beta: \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \text{ et } \gamma: \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 5/6 \end{pmatrix}$$

Ces atomes correspondent aux positions 6c et 3b du groupe de symétrie  $P6_2$  ou  $C_6^4$  (cf Annexe I).

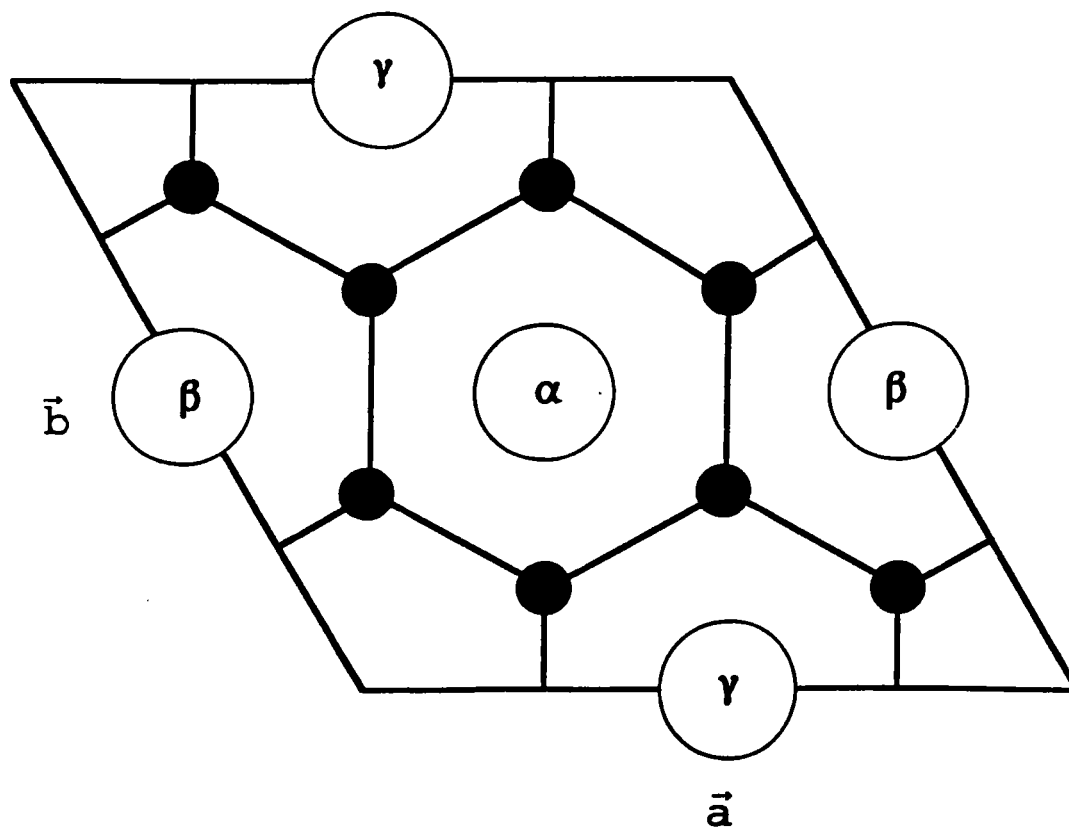


Figure 11 : Maille plane des  $MC_8$  3 sites

### III.6 Les composés $MC_8$ 4 sites:

Les composés  $MC_8$  4 sites ( $KC_8$ ,  $RbC_8$  et  $CsC_8$ ) se composent d'une alternance de plans de graphite et de métal inséré de type  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  (cf Figure 12). La maille a une symétrie orthorhombique.

Les vecteurs de base (exprimés dans un repère orthonormé) sont :

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ b \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

avec :  $a = 2\sqrt{3}d_{cc}$ ,  $b = 6d_{cc}$ ,  $c = 4d_{pp}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

La position des atomes du motif dans le repère  $(O, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  sont :

$$\text{Carbones: } \begin{pmatrix} 0 \\ 1/6 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 2/3 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 5/6 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/4 \\ 1/12 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/4 \\ 5/12 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/4 \\ 7/12 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/4 \\ 11/12 \\ z \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/6 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/3 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 2/3 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 5/6 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3/4 \\ 1/12 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3/4 \\ 5/12 \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3/4 \\ 7/12 \\ z \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} 3/4 \\ 11/12 \\ z \end{pmatrix}$$

Leurs positions sont ( $z = 1/8$  premier plan,  $z = 3/8$  pour le second,  $z = 5/8$  pour le troisième plan et  $z = 7/8$  pour le dernier) :

$$\text{Insérés: } \alpha: \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}, \beta: \begin{pmatrix} 1/4 \\ 1/4 \\ 1/4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3/4 \\ 3/4 \\ 1/4 \end{pmatrix},$$

$$\gamma: \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \delta: \begin{pmatrix} 1/4 \\ 3/4 \\ 3/4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3/4 \\ 1/4 \\ 3/4 \end{pmatrix}$$

Ces atomes correspondent aux positions 32h et 8a du groupe de symétrie  $D_{2h}^{24}$  ou  $Fddd$  (cf Annexe I).

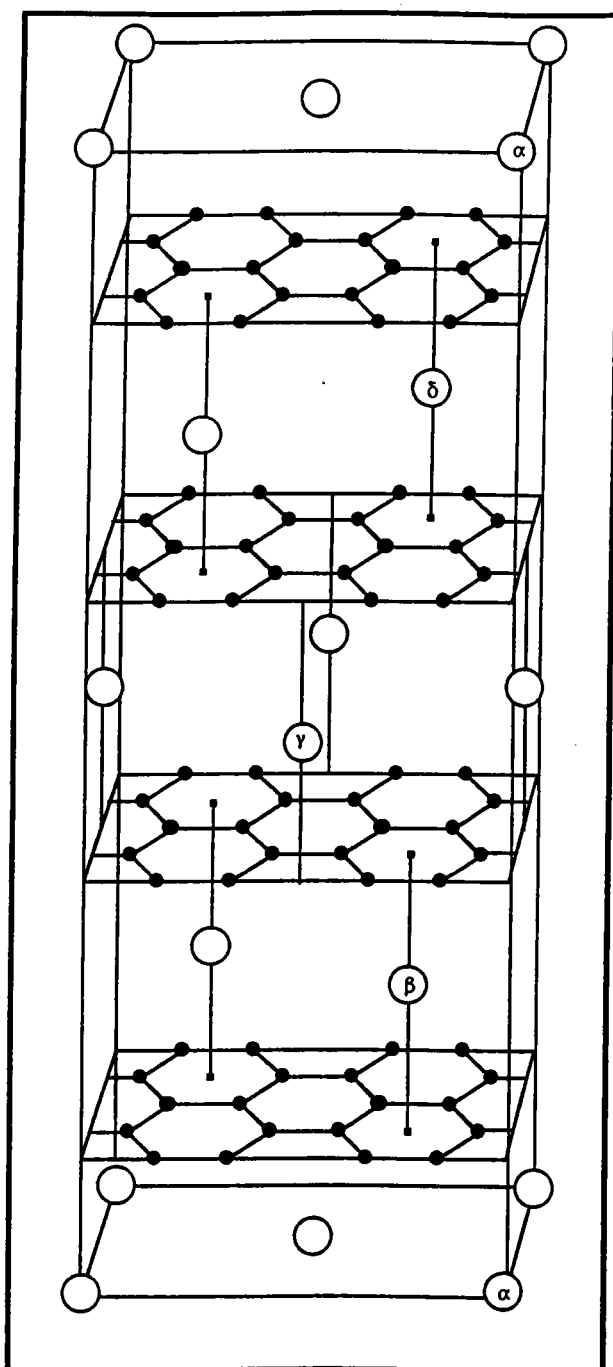


Figure 12 : Maille tridimensionnelle des  $MC_8$  4 sites

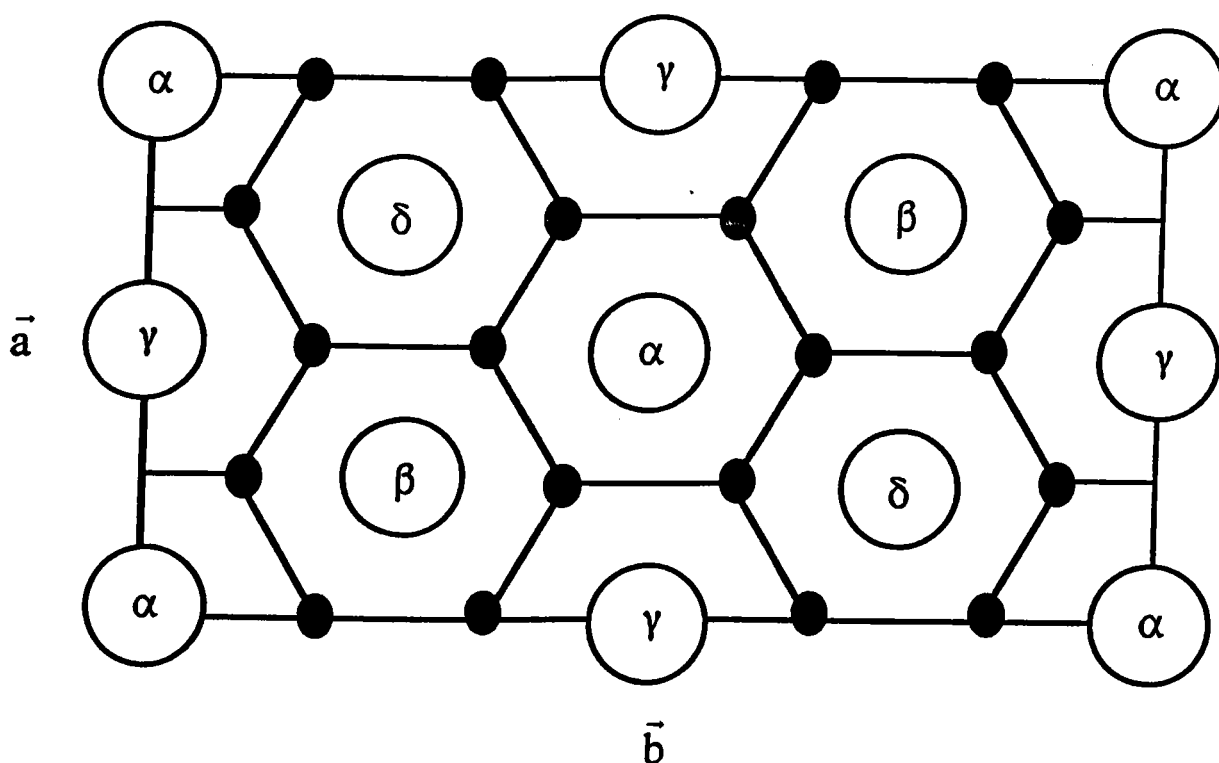


Figure 13 : Maille plane des  $MC_8$  4 sites

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1) *Les Carbones* tome 1 , Collection de Chimie-Physique , Masson & Cie Paris, (1965)
- 2) J. D. Bernal , *Proc. Roy. Soc.* 106, (1924) , 749
- 3) C. Mauguin , *Bull. Soc. Franç. Min.* 49 , (1926) , 32
- 4) A. Hérold , *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures* Volume 6 "Intercalated Layered Materials" , edited by F.A. Lévy , (1979) , 320
- 5) D. Guérard and A. Hérold , *Carbon* 13 , (1975) , 337
- 6) D. Guérard , C. Zeller et A. Hérold , *C. R. Acad. Sc. Paris* 283 série C , (1976) , 437
- 7) D. Guérard et A. Hérold , *C. R. Acad. Sc. Paris* 281 série C , (1975) , 929

<p style="text-align: center;"><b>CHAPITRE II :</b> <b>CALCUL DE L'ENERGIE CINETIQUE ET POTENTIELLE</b></p>
---

**I Introduction:**

**II La méthode de Bernardes:**

**III Application à l'évaluation du transfert de charge dans les CIGs:**

*III.1 Application aux composés di ou tri-atomiques:*

*III.2 Application au calcul du transfert de charge:*

*III.3 Evaluation des différents potentiels en fonction de l'ionicté:*

**CHAPITRE II :**  
**CALCUL DE L'ENERGIE CINETIQUE ET POTENTIELLE**

**I Introduction:**

L'objectif de ce travail est d'évaluer la charge  $x$  transférée entre l'atome inséré donneur et le graphite. Nous avons donc supposé que l'évolution de l'énergie du composé en fonction de la charge transférée devait présenter un minimum; ce minimum représentant la valeur du transfert de charge pour lequel le composé étudié est le plus stable. L'objectif est donc d'exprimer l'énergie du composé en fonction de  $x$  en étudiant l'évolution de l'énergie d'un composé de type  $MC_6$  ou  $MC_8$  sous la forme suivante:

$$\begin{cases} E(M^{+x}(C^{-x/6})_6) = f(x) \\ E(M^{+x}(C^{-x/8})_8) = f(x) \end{cases}$$

II.1

Il fallait trouver une méthode de calcul de l'énergie permettant de faire intervenir l'ionicité du composé. Nous avons donc adapté la méthode de calcul de l'énergie cinétique et potentielle, développée par N. Bernardes<sup>(1)</sup> pour des gaz rares, à nos composés en y effectuant les modifications nécessaires pour son application à des composés ici diatomiques et ioniques.

**II La méthode de Bernardes:**

Un des intérêts de cette méthode est de pouvoir exprimer l'énergie cinétique et potentielle sous une forme simple. Les fonctions d'onde utilisées décrivent le mouvement du  $i^{\text{ème}}$  atome autour de son site. La fonction d'onde du cristal est définie par:



$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi(\vec{r}_i)$$

II.2

La fonction d'onde  $\varphi(\vec{r}_i)$  est construite à partir de la superposition de l'état fondamental et du premier état excité d'une particule se déplaçant librement avec un rayon  $a$  par rapport à son site cristallin ( $a$  étant défini tel qu'il ne puisse y avoir superposition  $a < R/2$   $R$  étant la plus petite distance entre deux atomes premiers voisins).

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}_i) = A (a/\pi|\vec{r}_i|) [\sin(\pi|\vec{r}_i|/a) + b\sin(2\pi|\vec{r}_i|/a)] & \text{pour } |\vec{r}_i| \leq a \\ \varphi(\vec{r}_i) = 0 & \text{pour } |\vec{r}_i| > a \end{cases}$$

II.3

Avec  $\vec{r}_i$  le vecteur position de l'atome  $i$  par rapport à son site cristallin et  $a$  et  $b$  deux paramètres variationnels déterminés de telle façon qu'ils minimalisent l'énergie (la détermination des paramètres  $a$  et  $b$  sera expliquée en détail lors de l'application de la méthode aux CIGs au chapitre IV).

$A$  étant une constante de normalisation définie telle que:

$$\int \Psi^* \Psi d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = 1$$

II.4

L' énergie totale  $E(a,b)$  est obtenue à partir des énergies cinétique et potentielle et définie par:

$$E(a,b) = \int \Psi^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i>j}}^N W(r_{ij}) \right] \Psi d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

II.5

$\vec{r}_{ij}$  représentant le vecteur position de l'atome j par rapport à l'atome i et  $W(r_{ij})$  le potentiel (dans les calculs de N. Bernardes le potentiel utilisé est un potentiel du type Lennard-Jones<sup>(2)</sup>).

L'énergie cinétique totale peut être immédiatement évaluée, par contre l'énergie potentielle totale est calculée à partir d'une méthode précédemment développée par N. Bernardes<sup>(3)</sup> et dont nous ne donnerons pas l'intégralité de la démonstration ici mais en annexe (cf Annexe 2).

$$E_{\text{cin}}(a, b) = N \frac{\hbar}{2M} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 \frac{1 + 4b^2}{1 + b^2}$$

II.6

$$E_{\text{pot}}(a, b) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i > j}}^N \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\alpha_s(a) \alpha_t(a)}{R_{ij} (2s+1)! (2t+1)!} W^{[2(s+t)]} [R_{ij}]$$

II.7

avec:  $W(x) = xW(x)$

$$W^{[k]}[y] = \left[ \frac{d^k W(x)}{dx^k} \right]_{x=y}$$

et:

$$\alpha_p(a) = \int x^{2p} |\varphi(x)|^2 d\vec{x}$$

II.8

$R_{ij}$  représentant la distance entre les sites respectifs des atomes  $i$  et  $j$  (cf Figure 1).

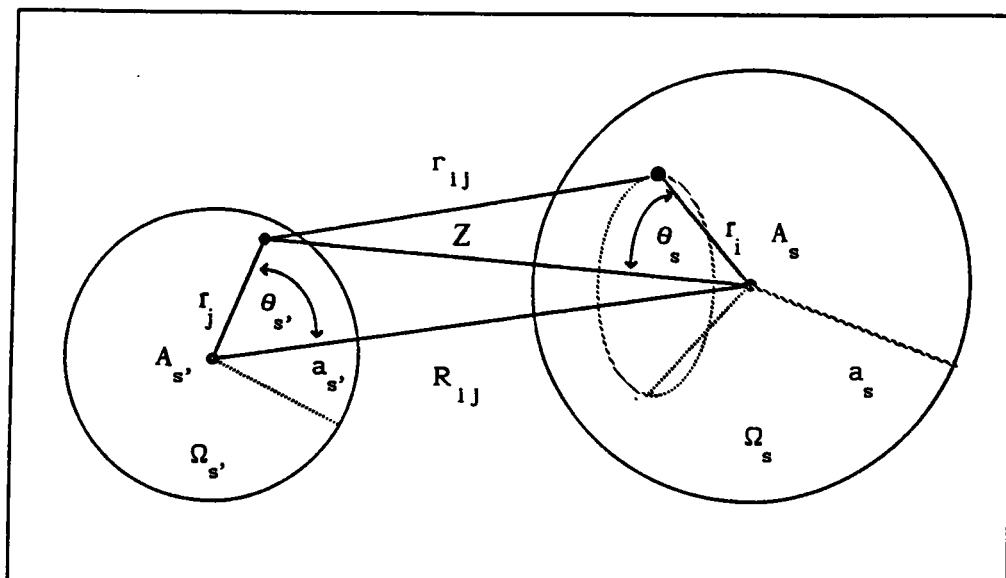


Figure 1: Position des atomes autour de leur site

### III Application à l'évaluation du transfert de charge dans les CIGs:

Afin de pouvoir évaluer le transfert de charge des CIGs et des composés d'insertion du fullerène, que l'on notera par la suite CIFs, deux modifications s'imposent:

- application de la méthode aux composés di ou tri-atomiques;
- prise en compte de l'ionicité du composé;

III.1 Application aux composés di ou tri-atomiques:

Nous modifions donc dans un premier temps la fonction d'onde  $\Psi$  de la manière suivante:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_s}) = \sum_s \prod_{i=1}^{N_s} \varphi_s(\vec{r}_i)$$

II.9

où  $s$  représente le type d'atomes et  $N_s$  le nombre d'atomes de ce type, pour les CIGs nous prendrons deux atomes différents (deux ou trois pour les CIFs suivant le composé) avec comme convention  $s=1$  pour les atomes de carbone et  $s=2$  pour les atomes intercalaires.

avec:

$$\begin{cases} \varphi_s(\vec{r}_1) = A_s (a_s / \pi |\vec{r}_1|) [\sin(\pi |\vec{r}_1| / a_s) + b_s \sin(2\pi |\vec{r}_1| / a_s)] & \text{pour } |\vec{r}_1| \leq a_s \\ \varphi_s(\vec{r}_1) = 0 & \text{pour } |\vec{r}_1| > a_s \end{cases}$$

II.10

$A_s$  étant toujours la constante de normalisation de la fonction d'onde  $\Psi$  :

$$A_s^2 = \frac{\pi}{2a_s^3(1+b_s^2)}$$

II.11

III.2 Application au calcul du transfert de charge:

La deuxième modification est plus importante, il faut pouvoir, dans le calcul de l'énergie, prendre en compte l'ionicité du composé. L'idée de base est de calculer l'énergie "totale" des CIGs sous la forme donnée par les équations II.1. Le minimum d'énergie représente la structure la plus stable du composé; il donne donc la valeur du transfert de charge pour laquelle la structure est la plus stable.

La méthode de Bernardes ne tenant pas compte de cette ionicité, il nous faut donc lui appliquer une transformation telle qu'elle apparaisse explicitement dans l'expression de l'énergie.

Nous avons donc remplacé dans la formule de l'énergie potentielle le potentiel du type Lennard-Jones par un potentiel atomique fonction de l'ionicité de chaque atome. Le potentiel atomique utilisé, pour un atome A, est la somme de deux contributions, le potentiel coulombien et le potentiel d'échange:

$$W_{\text{at}}(Z,r) = W_{\text{coul}}(Z,r) + \alpha(Z) W_{\text{ech}}(Z,r) \quad \text{II.12}$$

$$W_{\text{ech}}(Z,r) = -6 \left[ \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad \text{II.13}$$

$$\rho(r) = \sum_{\text{or}} n_{\text{or}} |\psi_{\text{or}}(r)|^2 \quad \text{II.14}$$

avec  $\rho(r)$  la densité de charge électronique et  $n_{\text{or}}$  le nombre d'électrons de l'orbitale considérée.

Les potentiels des différents atomes sont obtenus à l'aide de la méthode self consistante de Hartree-Fock, le terme d'échange négatif qui est la conséquence du principe d'exclusion de Pauli prouve la stabilité du composé.

La théorie développée pour la détermination du paramètre d'échange statistique  $\alpha$  a été mise au point par J.C. Slater<sup>(4,5)</sup>, cette méthode détermine les valeurs de  $\alpha$  pour chaque atome. La méthode couramment utilisée est l'approximation statistique de K. Schwarz<sup>(6)</sup> satisfaisant le théorème du viriel et dont les valeurs de  $\alpha$  ont été calculées pour  $1 \leq Z \leq 41$ .

Les valeurs de  $\alpha$  doivent vérifier le théorème du viriel ainsi que la condition suivante lorsque l'on s'approche du noyau:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r W_{\text{at}}(r) = -2Z \text{ (en u.a.)}$$

II.15

Cette dernière condition n'étant pas vérifiée, nous avons recalculé<sup>(7)</sup>, afin de satisfaire cette dernière, les valeurs de  $\alpha$  en fonction du numéro atomique  $Z$  et nous avons remplacé les valeurs tabulées de  $\alpha$  par un polynôme d'ordre cinq.

$$\alpha(Z) = \sum_{i=0}^5 a_i Z^i$$

II.16

i	$a_i$
0	1.0227338E+0
1	-3.1344046E-2
2	1.0790689E-3
3	-1.0805774E-5
4	1.2723317E-7
5	-9.1974322E-11

Tableau 1: Coefficients  $a_i$  du paramètre statistique  $\alpha$

Nous avons donc ainsi pu obtenir, à l'aide d'un programme informatique, les différents potentiels pour chaque atome non seulement en fonction du numéro atomique mais également en fonction de l'ionité de chaque atome.

$$W_{\text{at}}(z,r,x) = W_{\text{coul}}(z,r,x) + \alpha(z,x) W_{\text{ech}}(z,r,x)$$

II.17

Nous avons étudié les différents atomes avec les configurations électroniques suivantes:

## Atomes monovalents:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Li}(+x) : 1s^2 2s^{1-x} \\ \text{K}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^{1-x} \\ \text{Rb}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^{1-x} \\ \text{Cs}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^{1-x} \end{array} \right.$$

II.18

avec  $0 \leq x \leq 1$  par pas de 0.1.

## Atomes divalents et trivalents:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^{2-x} \\ \text{Sr}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^{2-x} \\ \text{Ba}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^{2-x} \\ \text{Sm}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^6 6s^{2-x} \\ \text{Eu}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^7 6s^{2-x} \\ \text{Yb}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 6s^{2-x} \end{array} \right.$$

II.19

avec  $0 \leq x \leq 2$  par pas de 0.1.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sm}(+x): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{6-(x-2)} 6s^0 \\ \text{Eu}(+x): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{7-(x-2)} 6s^0 \\ \text{Yb}(+x): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14-(x-2)} 6s^0 \end{array} \right.$$

II.20

avec  $2 \leq x \leq 3$  par pas de 0.1

## Atomes de carbone:

$$\begin{cases} C(-\frac{x}{6}) : 1s^2 sp^2 2p_z^{1+x/6} \\ C(-\frac{x}{8}) : 1s^2 sp^2 2p_z^{1+x/8} \end{cases}$$

II.21

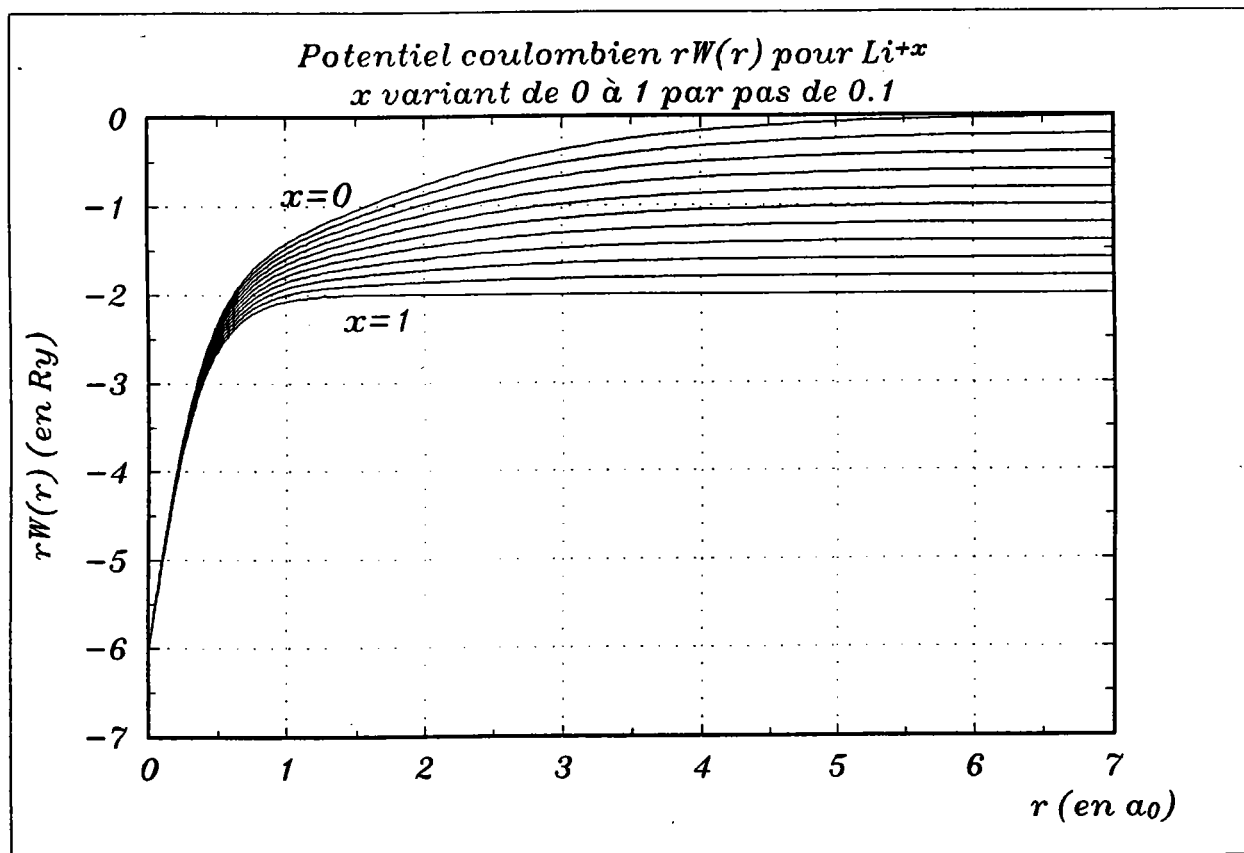
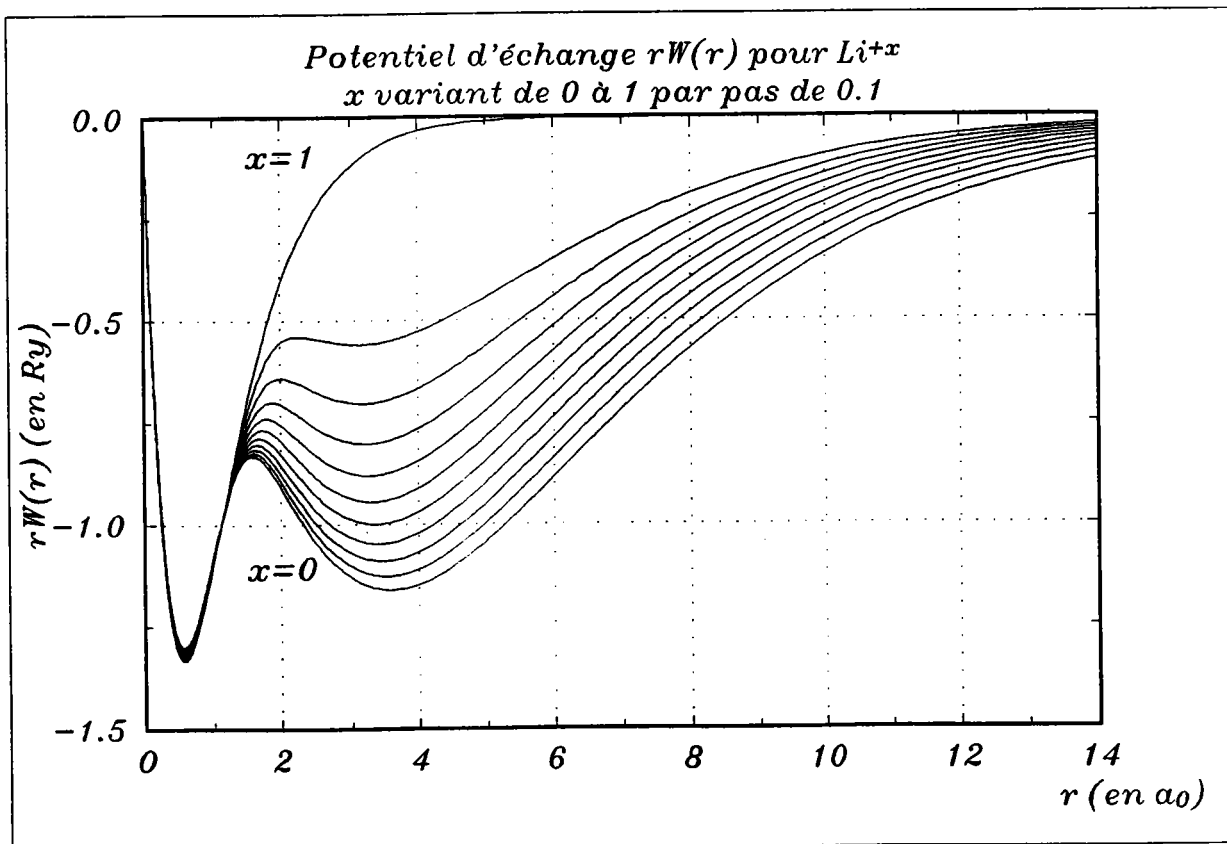
avec  $0 \leq x \leq 3$  par pas de 0.1

Les figures 2 et 3 représentent l'évolution du potentiel coulombien et d'échange du  $Li^{+x}$  en fonction de  $x$ . Nous n'avons ici donné que les courbes concernant le lithium, car cet élément étant, de la série étudiée, l'atome possédant le plus petit numéro atomique, c'est pour celui-ci que l'évolution du potentiel en fonction de l'ionicté est la plus nette. Pour chaque élément nous avons recalculé le paramètre d'échange statistique en fonction de l'ionicté, bien que faible (cf tableau 2) cette différence a été prise en compte.

3-x	$\alpha$
3.00	9.37935956 E-01
2.90	9.40479557 E-01
2.80	9.43041725 E-01
2.70	9.45622560 E-01
2.60	9.48222163 E-01
2.50	9.50840632 E-01
2.40	9.53478069 E-01
2.30	9.56134576 E-01
2.20	9.58810252 E-01
2.10	9.61505200 E-01
2.00	9.64219520 E-01

Tableau 2: Evolution du paramètre  $\alpha$  du  $Li^{+x}$  en fonction de  $x$



Figure 2: Evolution du potentiel coulombien du  $Li^{+x}$  en fonction de  $x$ Figure 3: Evolution du potentiel d'échange du  $Li^{+x}$  en fonction de  $x$

Le potentiel coulombien du  $\text{Li}^{+x}$  décroît régulièrement avec la variation de  $x$ , le potentiel d'échange quant à lui augmente avec un écart de plus en plus grand quand  $x$  augmente avec une très nette augmentation pour  $x=1$ . Ce phénomène se produit pour tous les composés intercalaires car ceci est dû à la perte de la contribution de la dernière couche externe (formule II.14), ici la  $2s$  est vide, mais il est à noter que ce comportement est plus marqué pour le Lithium que pour les atomes au numéro atomique plus élevé.

Les énergies cinétique et potentielle permettent de définir l'énergie mécanique totale  $E(a_s, b_s, x)$  par:

$$E(a_s, b_s, x) = \sum_s \int \Psi^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_s} \sum_{i=1}^{N_s} \nabla_i^2 + \sum_{s'} \frac{1}{k_{ss'}} \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_{s'}} W_s(r_{ij}, x) \right] \Psi d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N_s} \dots d\vec{r}_{N_{s'}} \quad \text{II.21}$$

avec  $k_{ss} = 2$  si  $s=s'$  et  $k_{ss} = 1$  si  $s \neq s'$ .

$$E_{\text{cin}}(a_s, b_s, s) = N_s \frac{\hbar}{2M_s} \left( \frac{\pi}{a_s} \right)^2 \frac{1 + 4b_s^2}{1 + b_s^2} \quad \text{II.22}$$

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{k_{ss}} \sum_{s=1}^2 \sum_{s'=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_{s'}} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{\int_{R_{ij}}^{R_{ij}^{2p}} |\varphi_s(\vec{R}_{ij})|^2 d\vec{R}_{ij} \int_{R_{ij}}^{R_{ij}^{2q}} |\varphi_{s'}(\vec{R}_{ij})|^2 d\vec{R}_{ij}}{R_{ij} (2p+1)! (2q+1)!}$$

$$\frac{\partial^{2(p+q)} (R_{ij} W_s(R_{ij}, x))}{\partial R_{ij}^{2(p+q)}} \quad \text{II.23}$$

Nous avons donc:

$$E(a_s, b_s, x) = E_{\text{cin}}(a_1, b_1, x) + E_{\text{cin}}(a_2, b_2, x) + E_{\text{pot12}}(a_1, b_1, a_2, b_2, x) \\ + E_{\text{pot21}}(a_2, b_2, a_1, b_1, x) + E_{\text{pot11}}(a_1, b_1, x) + E_{\text{pot22}}(a_2, b_2, x)$$

II.24

Nous avons volontairement différencié  $E_{\text{pot12}}$  de  $E_{\text{pot21}}$  car les deux contributions ne sont pas identiques. En effet  $E_{\text{pot12}}$  représente l'énergie potentielle d'interaction due à l'action du potentiel  $W_1(R_{ij}, x)$ , c'est à dire pour notre convention le potentiel du carbone sous la forme  $C^{-x/n}$ , sur l'atome de type 2 (l'intercalaire) et inversement  $E_{\text{pot21}}$  représente l'énergie potentielle d'interaction due à l'action du potentiel  $W_2(R_{ij}, x)$ , c'est à dire pour notre convention le potentiel de l'intercalaire sous la forme  $M^{+x}$ , sur l'atome de type 1 (le carbone).

Les deux potentiels sont fortement différents, notamment dans leur évolution en fonction de  $x$  l'un des deux atomes ayant un rôle d'accepteur d'électron et l'autre de donneur, c'est pourquoi nous avons introduit la variable  $k_{ss}$ , remplaçant la condition  $i \neq j$  de la formule II.5 dans le cas où les deux atomes sont identiques afin d'éviter de compter deux fois la même contribution.

### III.3 Evaluation des différents potentiels en fonction de l'ionocité:

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, nous pouvons calculer les potentiels en fonction de l'ionocité de l'atome. Ces potentiels sont calculés en faisant varier le transfert de charge  $x$  de 0 à 1, 2 ou 3 respectivement pour les composés sous la forme  $M^{+x}(C^{-x/6})_6$  ou  $M^{+x}(C^{-x/8})_8$  ayant des atomes intercalaires mono, bi ou tri-valents. Le programme informatique nous donne les différents potentiels  $rW(r)$  sous la forme d'un tableau de 441 valeurs de  $r$  ( $10^{-3} < r < 10^{+2}$  en u.a.).

Les contraintes physiques observées sur nos courbes (cf courbes 2 et 3) sont:

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW(r) = -2Z$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rW(r) = -2 \text{ (ionité) (en Rydberg)}$$

II.25

Le but de ce calcul étant d'obtenir une formulation analytique simple du potentiel en fonction simultanément de la distance  $R_{ij}$  et du transfert de charge  $x$ , nous avons choisi de mettre les potentiels sous la forme de polynômes en distinguant deux parties distinctes une partie  $r < r_{11m}$  et une partie  $r > r_{11m}$  ( $r_{11m}$  étant la distance  $r$  à partir de laquelle  $rW(r)=0$  pour le potentiel d'échange et  $rW(r)=-2(\text{ionité})$  pour le potentiel coulombien (cf Figures 2 et 3 et formule II.25)). Le critère de sélection du polynôme étant d'obtenir le plus petit khi-carré possible ( $<10^{-12}$ ).

Nous obtenons donc les potentiels sous la forme analytique suivante:

$$r W(r,x) = \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M (c_m x^m) r^n$$

II.26

Les valeurs  $N$  et  $M$  sont définies par le khi-carré en général:  $N_{\max} = 11, M_{\max} = 10$ .

**BIBLIOGRAPHIE:**

- 1) N. Bernardes, *Phys. Rev.* 112 N°5, (1958), 1534
- 2) J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* A106, (1924), 463
- 3) N. Bernardes, *Nuovo Cimento* XI N°5, (1959), 628
- 4) J.C. Slater, *Phys. Rev.* 36, (1930), 57
- 5) J.C. Slater and K.H. Johnson, *Phys. Rev.* 5, (1972), 844
- 6) K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 5, (1972), 2466
- 7) D. Fristot, A. Charlier, M.F. Charlier, L. Lang and S. Doyen-Lang, *J. Phys.: Condens. Matter* 3, (1991), 5323

<p>CHAPITRE III: L'ENERGIE DE MADELUNG</p>
--

I L'énergie de Madelung:

II Composé  $MC_6$  à empilement  $A\alpha$ :

III Composés  $MC_6$  à empilement  $A\alpha A\beta$ :

III.1 Les alcalino-terreux:

III.2 Les terres rares:

IV Composé  $MC_8$  à empilement  $A\alpha A\beta A\gamma$ :

V Composés  $MC_8$  à empilement  $A\alpha A\beta A\gamma A\delta$ :

VI Expression de l'énergie de Madelung en fonction du transfert de charge:

CHAPITRE III:  
L'ENERGIE DE MADELUNG

I L'énergie de Madelung:

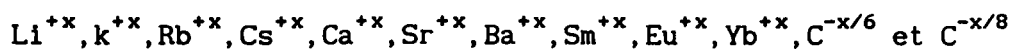
L'énergie de Madelung est d'une grande importance pour les cristaux de type ionique, donc si nous considérons qu'il peut y avoir un transfert de charge notable dans un composé et par conséquent un caractère ionique non négligeable, nous ne pouvons calculer son énergie sans y inclure la contribution de Madelung.

L'énergie de Madelung est due à la présence dans le cristal de charges électriques  $q_i$  et  $q_j$  à une distance  $r_{ij}$  l'une de l'autre; cette valeur doit être négative pour un composé stable (formule III.1). Cette énergie est obtenue en sommant les produits de toutes les charges par paires<sup>(1)</sup>:

$$E_M(x) = \frac{1}{2} e^2 \sum_{ij} ' q_i(x) q_j(x) / r_{ij} \quad (\text{avec } i \neq j)$$

III.1

$q_i(x)$  et  $q_j(x)$  représentent les charges des ions suivants:



Les composés d'insertion du graphite étant entre autre caractérisés par une grande symétrie il est donc facile d'accéder à l'énergie de Madelung. Nous allons procéder d'une manière identique à celle utilisée pour le calcul de l'énergie cinétique et potentielle, à savoir nous allons étudier les composés sous la forme suivante:

$$\begin{cases} E_{\text{Mad}}(M^{+x}(C^{-x/6})_6) = f(x) \\ E_{\text{Mad}}(M^{+x}(C^{-x/8})_8) = f(x) \end{cases}$$

III.2

Pour cela nous utilisons un programme fortran<sup>(2)</sup> basé sur la méthode de Bertaut<sup>(3)</sup> (qui est une généralisation de la méthode d'Ewald<sup>(4)</sup> (cf Annexe 3)) , ce programme permet de calculer les énergies électrostatiques de composés ioniques de structures plus ou moins complexes.

Comme pour le calcul de l'énergie cinétique et potentielle, la variable ionicité varie de 0 au nombre d'électrons de valence par pas de 0.1, puis l'évolution de l'énergie de Madelung est mise sous forme analytique en fonction de l'ionicité ou transfert de charge.

## II Composé $MC_6$ à empilement $Aa$ :

Le composé  $LiC_6$  appartient au groupe de symétrie  $D_{6h}^1$   $P6/mmm$ , la maille élémentaire du  $LiC_6$  a pour paramètres :  $a = b = 3d_{cc} = 4.305 \text{ \AA}$  et  $c = d_{pp} = 3.706 \text{ \AA}$  les angles de cette maille sont  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ . Les atomes de carbone ont pour coordonnées (6 j) :  $(x, 0, 0)$ ;  $(0, x, 0)$ ;  $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$ ;  $(\bar{x}, 0, 0)$ ;  $(0, \bar{x}, 0)$ ;  $(x, x, 0)$  avec  $x=1/3$  l'atome de lithium a pour coordonnées (1 b):  $(0, 0, 1/2)$ .



L'énergie de Madelung est calculée pour le composé  $\text{Li}^{+x}(\text{C}^{-x/6})_6$ ,  $x$  est la fraction électronique transférée variant de 0 à 1 par pas de 0.1.

Ionicité	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.1	- 1.0404	- 0.00332
0.2	- 4.1646	- 0.01327
0.3	- 9.3657	- 0.02985
0.4	- 16.6511	- 0.05307
0.5	- 26.0136	- 0.08291
0.6	- 37.4626	- 0.11940
0.7	- 50.9887	- 0.16251
0.8	- 66.6012	- 0.21227
0.9	- 84.2908	- 0.26865
1	- 104.0450	- 0.33161

Tableau 1: Energie de Madelung en fonction de l'ionicité  $x$  du  $\text{Li}^{+x}(\text{C}^{-x/6})_6$

Ce qui est en très bon accord avec la valeur obtenue pour  $\text{Li}^+(\text{C}^{-1/6})_6$  par R.M. Metzger<sup>(5)</sup> qui est de -4.512572 eV/maille soit 0.33166 Ry/maille et par R. Setton<sup>(6)</sup> qui est de -4.51243 eV/maille soit 0.33165 Ry/maille.

### III Composés $\text{MC}_6$ à empilement $AaAb$ :

Les composés  $\text{BaC}_6$ ,  $\text{CaC}_6$ ,  $\text{EuC}_6$ ,  $\text{SmC}_6$ ,  $\text{SrC}_6$ ,  $\text{YbC}_6$  appartiennent au groupe de symétrie ( $D_{6h}^4 P6_3/mmc$ ); les mailles ( $\text{Ba}_2\text{C}_{12}$ ,  $\text{Eu}_2\text{C}_{12}$ ,  $\text{Sm}_2\text{C}_{12}$ ,  $\text{Sr}_2\text{C}_{12}$ ,  $\text{Yb}_2\text{C}_{12}$  cf Figure 2) ont pour paramètres :  $a = b = 3 d_{cc}$  et  $c = 2 d_{pp}$  les angles de ces mailles sont  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .

Les atomes de carbone ont pour coordonnées (12i):  $(x, 0, 0)$ ;  $(0, x, 0)$ ;  $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$ ;  $(\bar{x}, 0, 0)$ ;  $(0, \bar{x}, 0)$ ;  $(x, x, 0)$ ;  $(x, 0, 1/2)$ ;  $(0, x, 1/2)$ ;  $(\bar{x}, \bar{x}, 1/2)$ ;  $(\bar{x}, 0, 1/2)$ ;  $(0, \bar{x}, 1/2)$ ;  $(x, x, 1/2)$  avec  $x = 1/3$  les atomes insérés ont pour coordonnées (2c):  $(1/3, 2/3, 1/4)$ ;  $(2/3, 1/3, 3/4)$ .

L'énergie de Madelung est calculée pour les composés  $M^{+x}(C^{-x/6})_6$ ,  $x$  est la fraction électronique transférée variant de 0 à  $n_v$  par pas de 0.1 avec  $n_v$  le nombre d'électrons de valence de l'inséré M. Nous ne donnerons ici l'énergie de Madelung que toutes les deux (pour les alcalino-terreux) ou trois (pour les terres rares) valeurs afin de ne pas surcharger les tableaux.

### III.1 Les alcalino-terreux:



Ionicité	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.2	- 2.8991	-0.00924
0.4	- 11.5902	-0.03694
0.6	- 26.0826	-0.08313
0.8	- 46.3670	-0.14778
1.0	- 72.4465	-0.23090
1.2	- 104.3274	-0.33251
1.4	- 141.9971	-0.45257
1.6	- 185.4650	-0.59111
1.8	- 234.7374	-0.74815
2.0	- 289.7861	-0.92360

Tableau 2: Energie de Madelung en fonction de l'ionicité  $x$  du  $\text{Ca}^{+x}(\text{C}^{-x/6})_6$

$\text{SrC}_6$ :  $a = b = 4.317 \text{ \AA}$  et  $c = 9.88 \text{ \AA}$

Ionicité	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.2	- 2.4567	- 0.00783
0.4	- 9.8269	- 0.03132
0.6	- 22.1073	- 0.07046
0.8	- 39.3044	- 0.12527
1.0	- 61.4117	- 0.19573
1.2	- 88.4324	- 0.28185
1.4	- 120.3666	- 0.38363
1.6	- 157.2111	- 0.50106
1.8	- 198.9785	- 0.63418
2	- 245.6467	- 0.78292

Tableau 3: Energie de Madelung en fonction de l'ionicité  $x$  du  $\text{Sr}^{+x}(\text{C}^{-x/6})_6$

$\text{BaC}_6$ :  $a = b = 4.302 \text{ \AA}$  et  $c = 10.50 \text{ \AA}$

Ionicité	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.2	- 2.0394	- 0.00650
0.4	- 8.1640	- 0.02602
0.6	- 18.3673	- 0.05854
0.8	- 32.6496	- 0.10406
1.0	- 51.0169	- 0.16260
1.2	- 73.4662	- 0.23415
1.4	- 99.9912	- 0.31869
1.6	- 130.6045	- 0.41626
1.8	- 165.3029	- 0.52685
2	- 204.0676	- 0.65040

Tableau 4: Energie de Madelung en fonction de l'ionicité  $x$  du  $\text{Ba}^{+x}(\text{C}^{-x/6})_6$

III.2 Les terres rares:

$\text{SmC}_6$ :  $a = b = 4.311 \text{ \AA}$  et  $c = 9.16 \text{ \AA}$

Ionicité	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.3	- 9.1931	- 0.02093
0.6	- 26.2740	- 0.08374
0.9	- 59.1150	- 0.18841
1.2	- 105.0929	- 0.33495
1.5	- 164.2079	- 0.52336
1.8	- 236.4662	- 0.75366
2.1	- 321.8426	- 1.02577
2.4	- 420.3718	- 1.33980
2.7	- 532.0191	- 1.69564
3.0	- 656.8254	- 2.09342

Tableau 5: Energie de Madelung en fonction de l'ionicité  $x$  du  $\text{Sm}^{+x}(\text{C}^{-x/6})_6$

$\text{EuC}_6$ :  $a = b = 4.314 \text{ \AA}$  et  $c = 9.74 \text{ \AA}$

Ionicité	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.3	- 5.7261	- 0.01825
0.6	- 22.9074	- 0.07301
0.9	- 51.5409	- 0.16427
1.2	- 91.6265	- 0.29203
1.5	- 143.1674	- 0.45630
1.8	- 206.1667	- 0.65709
2.1	- 280.6087	- 0.89435
2.4	- 366.5091	- 1.16813
2.7	- 463.8491	- 1.47837
3.0	- 572.6725	- 1.82521

Tableau 6: Energie de Madelung en fonction de l'ionicité  $x$  du  $\text{Eu}^{+x}(\text{C}^{-x/6})_6$

$$\text{YbC}_6: a = b = 4.320 \text{ \AA} \text{ et } c = 9.14 \text{ \AA}$$

Ionicité	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.3	- 6.4006	- 0.02104
0.6	- 26.4089	- 0.08417
0.9	- 59.4193	- 0.18938
1.2	- 105.6357	- 0.33668
1.5	- 165.0551	- 0.52606
1.8	- 237.6804	- 0.75753
2.1	- 323.5024	- 1.03106
2.4	- 422.5430	- 1.34672
2.7	- 534.7739	- 1.70442
3.0	- 660.2139	- 2.10422

Tableau 7: Energie de Madelung en fonction de l'ionicité  $x$  du  $\text{Yb}^{+x}(\text{C}^{-x/6})_6$

#### IV Composé $\text{MC}_8$ à empilement $\alpha\alpha\beta\beta\gamma$ :

Le composé  $\text{CsC}_8$  appartient au groupe de symétrie  $C_6^4$  ( $P6_2$ ), la maille  $\text{Cs}_3\text{C}_{24}$  a pour paramètres :  $a = b = 2\sqrt{3}d_{cc} = 4.957 \text{ \AA}$  et  $c = 3d_{pp} = 17.784\text{\AA}$ , les angles de cette maille sont  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .

Les atomes de carbone ont pour coordonnées (6 c):  $(x, y, z)$ ;  $(\bar{x}, \bar{y}, z)$ ;  $(\bar{y}, x-y, 2/3+z)$ ;  $(y, y+\bar{x}, 2/3+z)$ ;  $(y+\bar{x}, \bar{x}, 1/3+z)$ ;  $(x-y, x, 1/3+z)$  avec les valeurs de  $x, y, z$  suivantes  $(1/6, 1/3, 0)$ ;  $(1/6, 5/6, 0)$ ;  $(1/3, 1/6, 0)$ ;  $(1/3, 2/3, 0)$  les atomes de césium ont pour coordonnées (3b):  $(1/2, 1/2, z)$ ,  $(1/2, 0, 2/3+z)$ ,  $(0, 1/2, 1/3+z)$  avec  $z=1/6$ .

L'énergie de Madelung sera calculée pour le composé  $Cs^{+x}(C^{-x/8})_8$ ,  
 $x$  est la fraction électronique transférée variant de 0 à 1 par pas de 0.1.

Ionicité	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.1	- 0.6241	- 0.00199
0.2	- 2.4975	- 0.00796
0.3	- 5.6163	- 0.01790
0.4	- 9.9838	- 0.03182
0.5	- 15.6016	- 0.04973
0.6	- 22.4650	- 0.07160
0.7	- 30.5788	- 0.09746
0.8	- 39.9413	- 0.12730
0.9	- 50.5494	- 0.16111
1	- 62.4063	- 0.19890

Tableau 8: Energie de Madelung en fonction de l'ionicité  $x$  du  $Cs^{+x}(C^{-x/8})_8$

#### V Composés $MC_8$ à empilement $\alpha\alpha\beta\beta\gamma\delta$ :

Le composé  $KC_8$  et  $RbC_8$  appartiennent au groupe de symétrie  $D_{2h}^{24}$  (Fddd), la maille du  $K_8C_{64}$  et du  $Rb_8C_{64}$  ont pour paramètres :  $a = 2\sqrt{3}d_{cc}$ ,  
 $b = 6d_{cc}$  et  $c = 4d_{pp}$ .

Les angles de cette maille sont  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Les atomes de carbone ont pour coordonnées (32 h):  $(x, y, z)$ ;  $(\bar{x}, \bar{y}, z)$ ;  $(\bar{x}, y, \bar{z})$ ;  $(x, \bar{y}, \bar{z})$ ;  $(\bar{x}+1/4, \bar{y}+1/4, \bar{z}+1/4)$ ;  $(x+1/4, y+1/4, \bar{z}+1/4)$ ;  $(x+1/4, \bar{y}+1/4, z+1/4)$ ;  $(\bar{x}+1/4, y+1/4, \bar{z}+1/4)$ . Avec les coordonnées des positions équivalentes suivantes  $(0, 0, 0)$ ;  $(0, 1/2, 1/2)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$  on prendra pour valeurs de  $(x, y, z)$  :  $(0, 1/6, 7/8)$  et  $(0, 1/6, 3/8)$  afin d'obtenir les 64 atomes de carbone. Les atomes d'inséré ont pour coordonnées (8 a):  $(0, 0, 0)$  et  $(1/4, 1/4, 1/4)$  ce qui nous donne les 8 atomes.

L'énergie de Madelung est calculée pour le composé  $M^{+x}(C^{-x/8})_8$ ,  $x$  est la fraction électronique transférée variant de 0 à 1 par pas de 0.1 et  $M$  représentant l'inséré.

$KC_8$ :  $a = 4.961 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.592 \text{ \AA}$  et  $c = 21.28 \text{ \AA}$

Ionicté	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.1	- 0.5710	- 0.00182
0.2	- 2.2842	- 0.00728
0.3	- 5.1425	- 0.01639
0.4	- 9.1397	- 0.02913
0.5	- 14.2854	- 0.04553
0.6	- 20.5668	- 0.06555
0.7	- 27.9965	- 0.08923
0.8	- 36.5653	- 0.11654
0.9	- 46.2792	- 0.14750
1	- 57.1352	- 0.18210

Tableau 9: Energie de Madelung en fonction de l'ionicté  $x$  du  $K^{+x}(C^{-x/8})_8$

La valeur obtenue pour  $K^+(C^{-1/8})_8$  par R.M. Metzger<sup>(5)</sup> est de -2.478283 eV/atome soit 0.182146 Ry/maille ce qui est en très bon accord avec nos résultats.

$\text{RbC}_8$ :  $a = 4.957 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.586 \text{ \AA}$  et  $c = 22.472 \text{ \AA}$

Ionicité	$E_M$ (kcal/mole)	$E_M$ (Ry/maille)
0	0	0
0.1	- 0.5397	- 0.00172
0.2	- 2.1649	- 0.00690
0.3	- 4.8695	- 0.01552
0.4	- 8.6534	- 0.02758
0.5	- 13.5229	- 0.04310
0.6	- 19.4718	- 0.06206
0.7	- 26.5062	- 0.08448
0.8	- 34.6168	- 0.11033
0.9	- 43.8130	- 0.13964
1	- 54.0917	- 0.17240

Tableau 10: Energie de Madelung en fonction de l'ionicité  $x$  du  $\text{Rb}^{+x}(\text{C}^{-x/8})_8$

VI Expression de l'énergie de Madelung en fonction du transfert de charge:

L'évolution de l'énergie de Madelung est spécifique à chaque composé d'insertion et peut se mettre sous la forme analytique suivante:

$$E_{\text{Mad}} = - \mu x^2$$

III.3

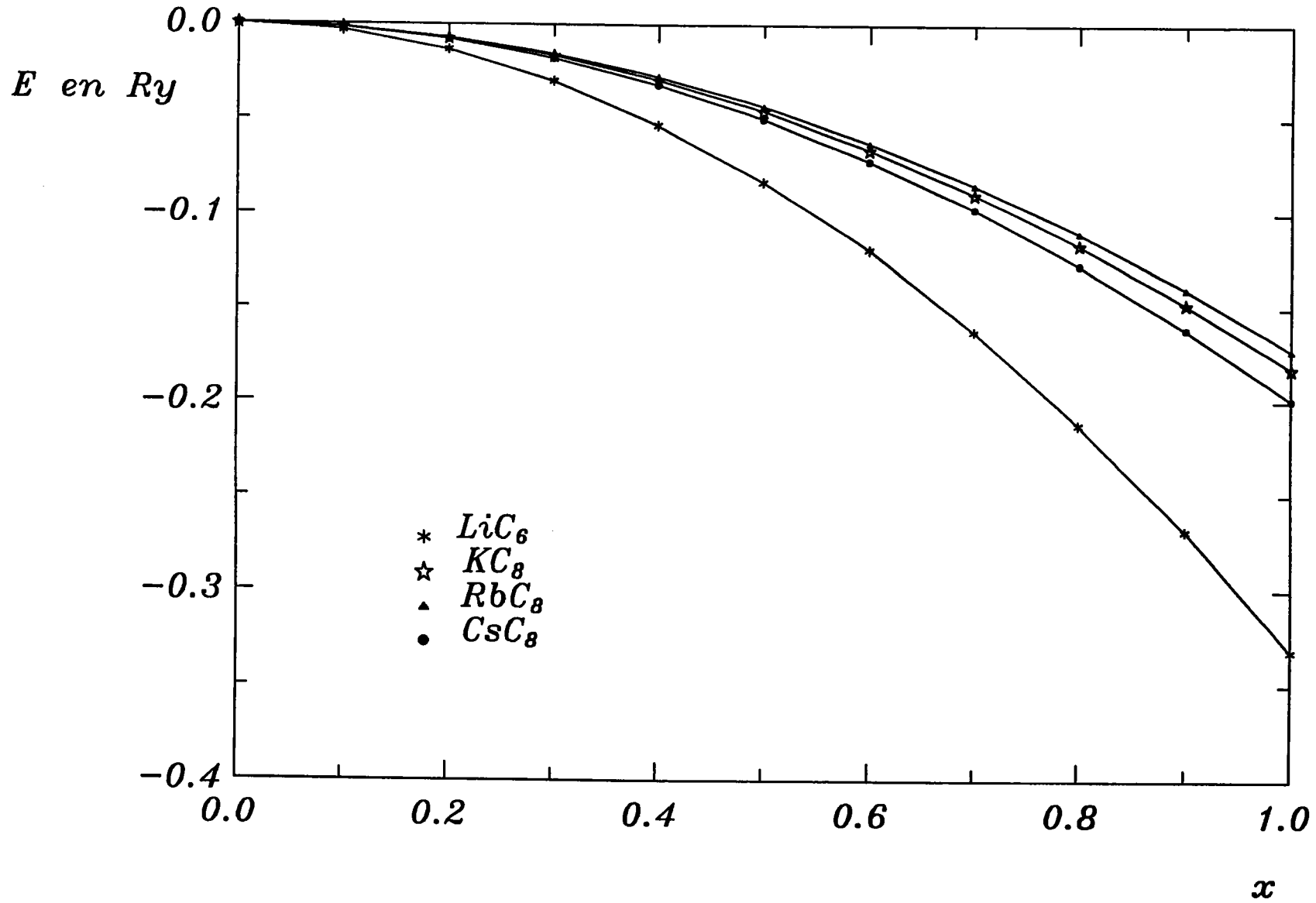
Avec  $\mu$  un facteur de proportionnalité spécifique à chaque composé.



Composé	$\mu$
LiC <sub>6</sub>	0.3316
KC <sub>8</sub>	0.1821
RbC <sub>8</sub>	0.1724
CsC <sub>8</sub>	0.1989
CaC <sub>6</sub>	0.2309
SrC <sub>6</sub>	0.1957
BaC <sub>6</sub>	0.1626
SmC <sub>6</sub>	0.2326
EuC <sub>6</sub>	0.2028
YbC <sub>6</sub>	0.2338

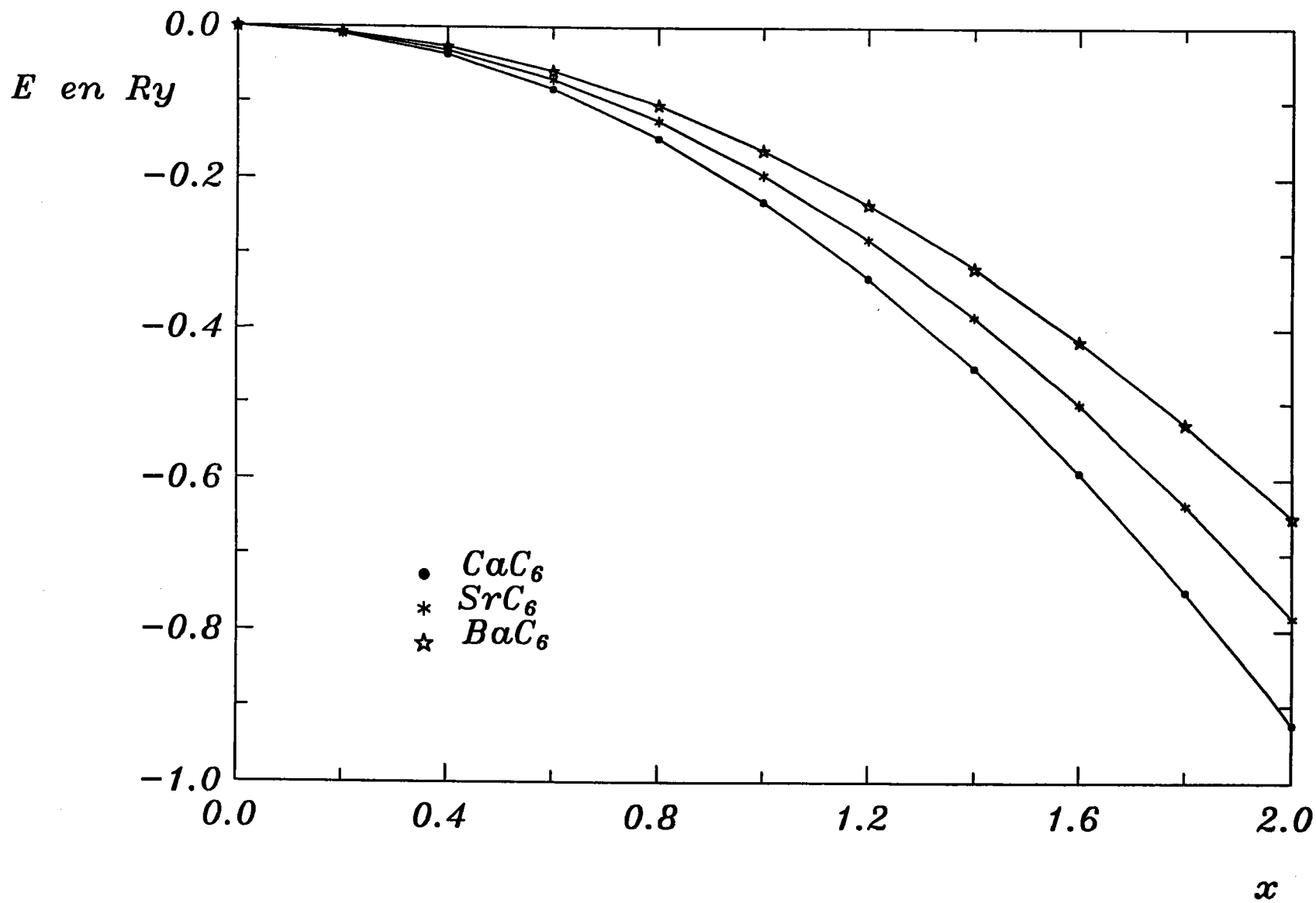
Tableau 11: Coefficients  $\mu$  de l'énergie de Madelung  
exprimée en Ry/maille

Energie de Madelung en fonction  
du transfert de charge



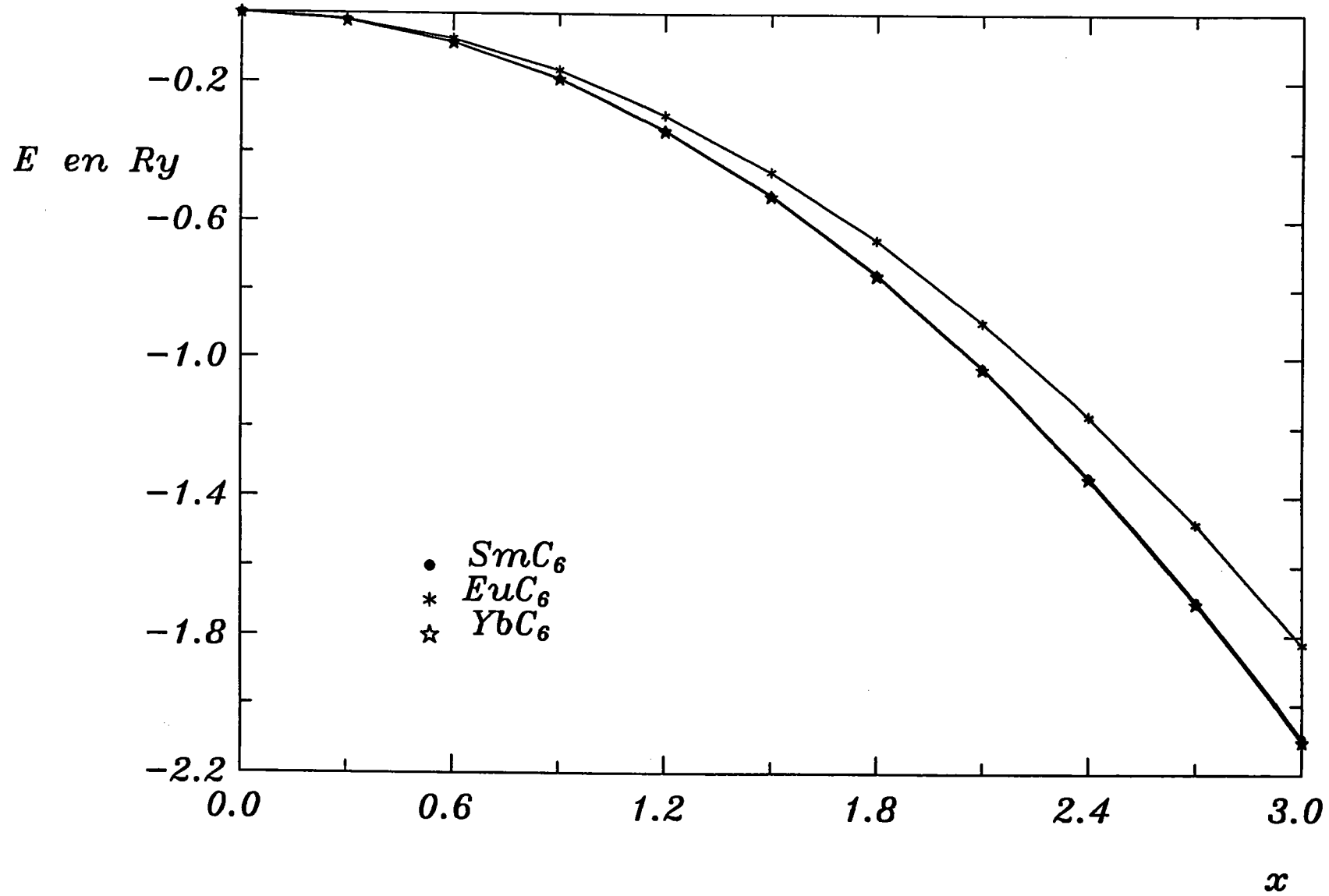
Courbe 1: Evolution de l'énergie de Madelung des CIGs  
donneurs monovalents en fonction de l'ionicité

*Energie de Madelung en fonction  
du transfert de charge*



Courbe 2: Evolution de l'énergie de Madelung des CIGs  
donneurs bivalents en fonction de l'ionicté

Energie de Madelung en fonction  
du transfert de charge



Courbe 3: Evolution de l'énergie de Madelung des  $\text{CIGs}$  donneurs trivalents en fonction de l'ionicté

**BIBLIOGRAPHIE:**

- 1) W.A. Harrison, "*Electronic Structure and the Properties of Solids*", Freeman and Co., San Francisco, (1980), 304
- 2) QCPE program 222 A.B. Blake, Département of Chemistry, University of Hull England, June 1972
- 3) E.F. Bertaut, *J. Phys. Radium*, 13, (1952), 499
- 4) D. Bonnin, A.P. Legrand, *Chem. Phys. Letters* 30, (1975), 296
- 5) R. M. Metzger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 85, (1982), 97
- 6) R. Setton, *Synth. Metals* 31, (1989), 279

**CHAPITRE IV:**  
**ENERGIES ET TRANSFERT DE CHARGE**

**I Evolution des énergies en fonction du transfert de charge:**

I.1 *Calcul du potentiel  $W(r,x)$ :*

I.2 *Calcul de l'énergie en fonction de  $x$ :*

**II Evaluation du transfert de charge par minimalisation de l'énergie:**

**III Evaluation des énergies de formation des CIGs:**

III.1 *Introduction:*

III.2 *Changement de séquence des plans graphitiques:*

III.3 *Ecartement des feuillets graphitiques:*

III.4 *Ecartement des distances carbone-carbone dans le plan:*

III.5 *Bilan énergétique de la formation des composés:*

**IV Evaluation de  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$  du  $LiC_6$  par minimalisation de l'énergie:**

IV.1 *Introduction:*

IV.2 *Evaluation de  $d_{pp}$  et  $d_{cc}$  du  $LiC_6$ :*

**V Comparaisons avec les autres résultats théoriques et expérimentaux:**

V.1 *Introduction*

V.2 *Autres modèles théoriques:*

V.2.a *Le modèle de bandes rigides:*

V.2.b *Le modèle "Holzwarth, Rabii, Girifalco":*

V.2.c *Le modèle "Ohno, Nakao, Kamimura":*

**V.3 Méthodes expérimentales:**

V.3.a La RMN des alcalins:

V.3.b La RMN du  $^{13}\text{C}$ :

V.3.c Spectroscopie de photoémission X (XPS):

V.3.d Profils Compton

**V.4 Commentaires**

**VI Evolution du transfert de charge des composés  $\text{KC}_n$  en fonction de n:**

**VI.1 Introduction:**

**VI.2 Structures de  $\text{KC}_n$  :**

VI.2.a Structure de  $\text{KC}_2$  :

VI.2.b Structure de  $\text{KC}_3$  :

**VI.3 Evolution du transfert de charge en fonction de la concentration:**

**VII Conclusions:**

**CHAPITRE IV:**  
**ENERGIES ET TRANSFERT DE CHARGE**

**I Evolution des énergies en fonction du transfert de charge:**

**I.1 Calcul du potentiel  $W(r,x)$ :**

Comme nous l'avons vu au chapitre II, afin d'obtenir une expression de l'énergie des CIGs en fonction du transfert de charge à l'aide de la formule II.23, il nous faut tout d'abord exprimer le potentiel atomique de chaque atome en fonction de l'ionicté  $x$  et de la distance  $r$ .

Ce qui nous intéresse plus particulièrement, c'est de connaître avec précision l'évolution de ce potentiel d'une part en fonction de la distance et d'autre part en fonction de l'ionicté. Le développement de la formule donnant le potentiel en fonction de 6 paramètres ( $a_1, b_1, a_2, b_2, x, r$ ) est déjà très complexe c'est pourquoi nous avons décidé de mettre le potentiel sous une forme de simples polynômes, fonctions de  $x$  et de  $r$  tout en imposant un important critère de sélection (Khi-carré  $< 10^{-12}$ ) afin d'être le plus près possible de l'évolution réelle.

Nous avons donc commencé l'étude de ces évolutions par l'expression des courbes pour chaque ionicté en fonction de  $r$  sous la forme suivante:

$$rW(r) = \sum_{n=0}^N k_n r^n$$

IV.1

Puis nous exprimons l'évolution de ces courbes en fonction de l'ionicté  $x$  de la manière suivante:

$$k_n(x) = \sum_{m=0}^M c_m x^m$$

IV.2



Ce qui nous donne finalement:

$$r W(r, x) = \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M (c_m x^m) r^n$$

IV.3

Par exemple pour le composé  $\text{LiC}_6$ , nous avons étudié séparément le lithium sous la forme  $\text{Li}^{+x}$  et le carbone sous la forme  $\text{C}^{-x/6}$ . Les courbes 1 et 2 du lithium montrent que pour le  $\text{Li}^{+x}$ , les potentiels coulombiens et d'échange tendent vers les limites suivantes:

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW_{\text{cou}}(r) = -2Z$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rW_{\text{cou}}(r) = -2x$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW_{\text{ech}}(r) = 0$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rW_{\text{ech}}(r) = 0$$

IV.4

De même pour le carbone sous la forme  $\text{C}^{-x/6}$ :

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW_{\text{cou}}(r) = -2Z$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rW_{\text{cou}}(r) = +2x/6$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW_{\text{ech}}(r) = 0$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rW_{\text{ech}}(r) = 0$$

IV.5

Nous pouvons donc remarquer, comme nous le montrent les courbes 1 et 2, qu'il n'est pas possible de représenter l'évolution des potentiels en fonction de  $r$  par un unique polynôme, nous avons donc "partagé" les courbes en plusieurs parties chacune représentée par un polynôme.

Il est à préciser, il est vrai, que le fait de couper ces courbes en plusieurs parties nous fait perdre le sens physique du "fittage", mais ce qui nous intéresse ici c'est l'évolution des potentiels en fonction de  $x$  et donc il nous faut obtenir une expression la plus proche possible des courbes réelles. Par exemple pour le lithium nous avons séparé le potentiel coulombien en deux parties:

$$rW_1^{\text{cou}}(r) = \sum_{n=0}^N k_n r^n \quad \text{pour } r < 7 a_0$$

$$rW_2^{\text{cou}}(r) = -2x \quad \text{pour } r > 7 a_0$$

IV.6

Et le potentiel d'échange en trois parties:

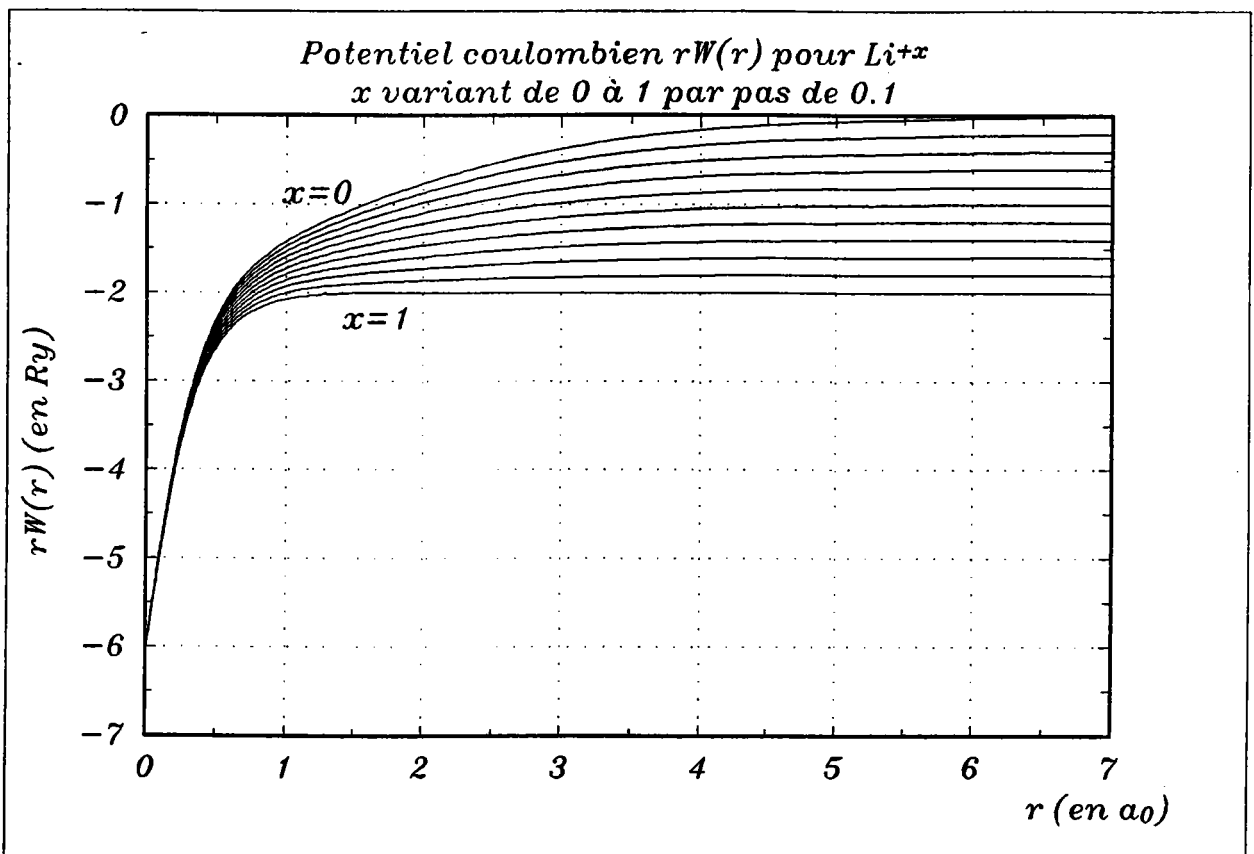
$$rW_1^{\text{ech}}(r) = \sum_{n=0}^N k'_n r^n \quad \text{pour } r < 7 a_0$$

$$rW_2^{\text{ech}}(r) = \sum_{n=0}^N k''_n r^n \quad \text{pour } 7 a_0 < r < 22 a_0$$

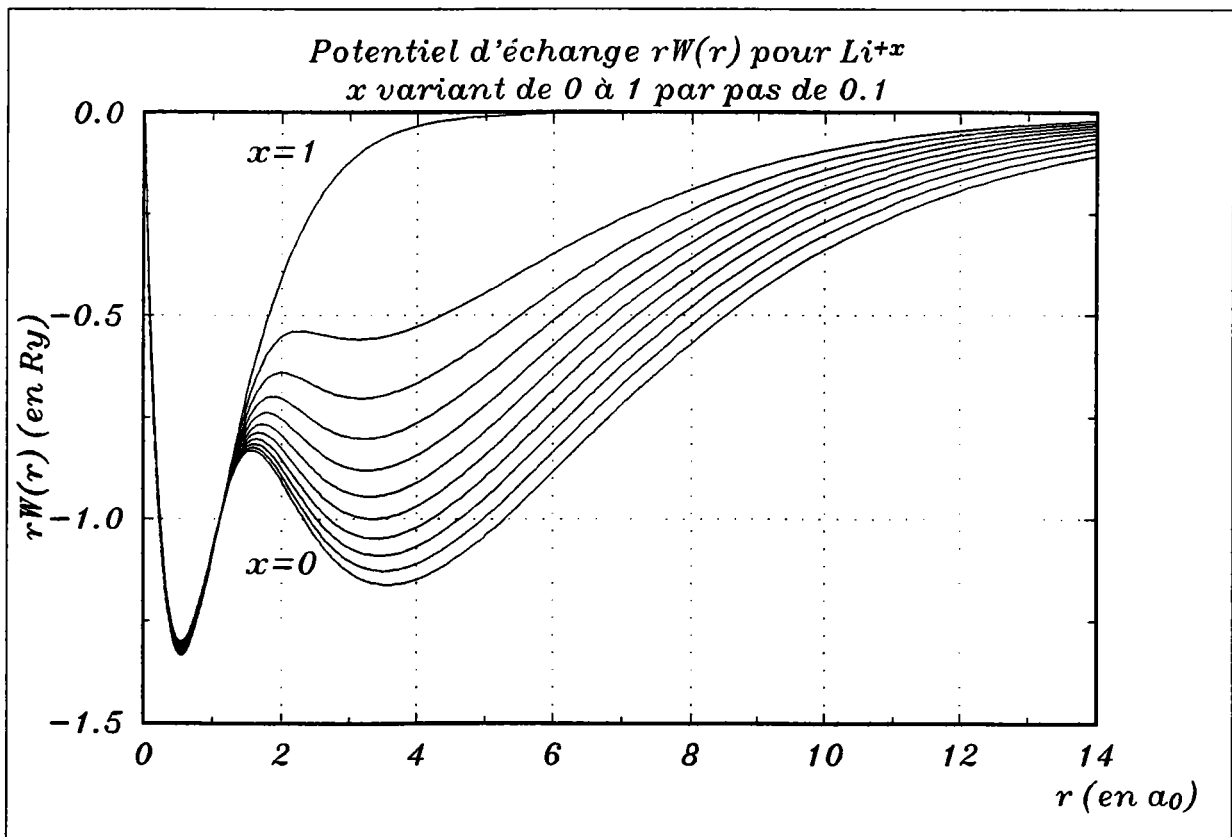
$$rW_3^{\text{ech}}(r) = 0 \quad \text{pour } r > 22 a_0$$

IV.7

Nous pouvons ensuite exprimer les coefficients de chaque polynôme en fonction de l'ionicité  $x$  (formule IV.2) ce qui nous donne une expression du potentiel fonction simultanément de  $r$  et de  $x$  (formule IV.3).



Courbe 1: Evolution du potentiel coulombien du  $Li^{+x}$  en fonction de  $x$



Courbe 2: Evolution du potentiel d'échange du  $Li^{+x}$  en fonction de  $x$

### I.2 Calcul de l'énergie en fonction de x:

A l'aide de l'expression du potentiel, dont le mode d'obtention est expliqué au paragraphe précédent, nous pouvons exprimer l'énergie potentielle de chaque composé en fonction de cinq variables ( $a_1, a_2, b_1, b_2, x$ ).

$$E_{pot} = \frac{1}{k_{ss}} \sum_{s=1}^2 \sum_{s'=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_{s'}} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{\int_{R_{1j}}^{R_{1j}^{2p}} |\varphi_s(\vec{R}_{1j})|^2 d\vec{R}_{1j} \int_{R_{1j}}^{R_{1j}^{2q}} |\varphi_{s'}(\vec{R}_{1j})|^2 d\vec{R}_{1j}}{R_{1j} (2p+1)! (2q+1)!}$$

$$\frac{\partial^{2(p+q)} (R_{1j} W_s(R_{1j}, x))}{\partial R_{1j}^{2(p+q)}}$$

IV.8

Afin d'obtenir l'énergie potentielle en fonction uniquement des cinq variables citées précédemment, nous effectuons une sommation sur tous les  $R_{1j}$  jusqu'à la convergence de la somme. Pour cela nous calculons toutes les distances  $R_{1j}$  entre les différents atomes du cristal par sphères successives de voisins jusqu'à ce que l'ajout de la contribution d'une sphère entraîne une variation de l'énergie  $E_n(x) - E_{n-1}(x) / E_n < 10^{-3}\%$ . Un tel critère de convergence nous oblige à prendre en compte approximativement  $10^4$  atomes ce qui correspond à peu près à  $8 \cdot 10^7$  interactions. Le fait de prendre en compte un tel nombre d'atomes peu nous laisser supposer que ce critère est suffisamment précis pour donner une bonne description du cristal.

Nous obtenons donc après sommation sur les distances l'énergie potentielle, que nous avons scindée en quatre contributions (C-C, C-M, M-C et M-M); chacune est fonction des cinq variables citées précédemment. A l'énergie potentielle nous ajoutons la contribution de l'énergie cinétique.

$$E(a_s, b_s, x) = E_{cin} (a_1, b_1, x) + E_{cin} (a_2, b_2, x) + E_{pot12} (a_1, b_1, a_2, b_2, x) \\ + E_{pot21} (a_2, b_2, a_1, b_1, x) + E_{pot11} (a_1, b_1, x) + E_{pot22} (a_2, b_2, x)$$

## IV.9

Les paramètres variationnels ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$ ) sont calculés de telle façon qu'ils minimalisent l'énergie. Pour les évaluer, étant donné qu'ils sont indépendants de l'ionité  $x$ , nous évaluons l'énergie pour  $x=0$  par exemple en fonction de ces quatre paramètres puis nous les faisons varier jusqu'à l'obtention du minimum de l'énergie.

Nous trouvons des valeurs de  $b_s$  très proche de zéro et comme l'avait remarqué N. Bernardes<sup>(1)</sup>, l'erreur introduite en les considérant égaux à zéro est très faible ( $<10^{-2}\%$ ) c'est pourquoi nous considérons par la suite ces paramètres comme étant nuls, ce qui par ailleurs simplifie considérablement les calculs.

Les valeurs des paramètres variationnels  $a_s$  sont reportés dans le tableau ci-dessous. Comme nous pouvons le remarquer ces valeurs sont très proches des rayons ioniques ce qui tendrait à prouver qu'il y a une relation directe entre le rayon ionique dû au transfert de charge et l'accroissement des distances dans la matrice graphitique comme l'avait montré R. Setton<sup>(2)</sup>.

Dans ses calculs R. Setton essayait de relier le rayon ionique de l'espèce insérée à la distance interplanaire ce qui supposait une ionisation complète du métal comme le montrent nos calculs. A l'aide de ce modèle, on peut estimer avec une bonne précision la distance interplanaire des composés donneurs d'électrons ce qui tend à prouver le lien existant entre le rayon ionique et  $d_{pp}$ .

Composé	$a_1$ en u. a.	$a_2$ en u. a.
LiC <sub>6</sub>	1.3539	1.1338
CaC <sub>6</sub>	1.3512	1.8708
SrC <sub>6</sub>	1.3597	2.1354
BaC <sub>6</sub>	1.3549	2.5511
SmC <sub>6</sub>	1.3691	1.9653
EuC <sub>6</sub>	1.3577	2.1164
YbC <sub>6</sub>	1.3606	1.7760
KC <sub>8</sub>	1.3530	2.5133
RbC <sub>8</sub>	1.3520	2.7967
CsC <sub>8</sub>	1.3511	3.1936

Tableau 1 : Paramètres variationnels  $a_s$

Nous obtenons donc ici une formulation polynômiale des énergies cinétique et potentielle uniquement fonction de l'ionicité  $x$  auxquelles nous pouvons rajouter l'énergie de Madelung calculée au chapitre précédent.

## II Evaluation du transfert de charge par minimalisation de l'énergie:

Nous avons donc ainsi obtenu une formulation polynômiale de l'énergie en fonction du transfert de charge, dont le degré (généralement 9 ou 10) est défini par le critère cité précédemment, c'est à dire avoir un khi-carré  $< 10^{-12}$ .

Pour déterminer la valeur du transfert de charge à partir du polynôme, nous avons calculé la valeur de  $x$  pour laquelle l'énergie est minimale, ce qui représente en fait la valeur du transfert de charge pour laquelle la structure est la plus stable. Nous avons calculé cette valeur avec et sans la contribution de l'énergie de Madelung (cf Courbes 3 à 12), afin de connaître l'influence de cette énergie sur le transfert de charge. En fait, si nous regardons l'évolution de l'énergie de Madelung en fonction du transfert de charge (Courbes 1 à 3 du chapitre précédent), nous pouvons remarquer qu'à elle seule elle ne permet pas la détermination du transfert de charge. En effet la courbe  $E_{\text{Mad}} = f(x)$  décroît continuellement et ne présente pas de minimum absolu.

Quant à l'influence de l'énergie de Madelung sur la valeur du transfert de charge, elle est faible (cf Courbes 3 à 12) mais il est essentiel de prendre en compte cette contribution si l'on veut avoir une valeur significative de l'énergie.

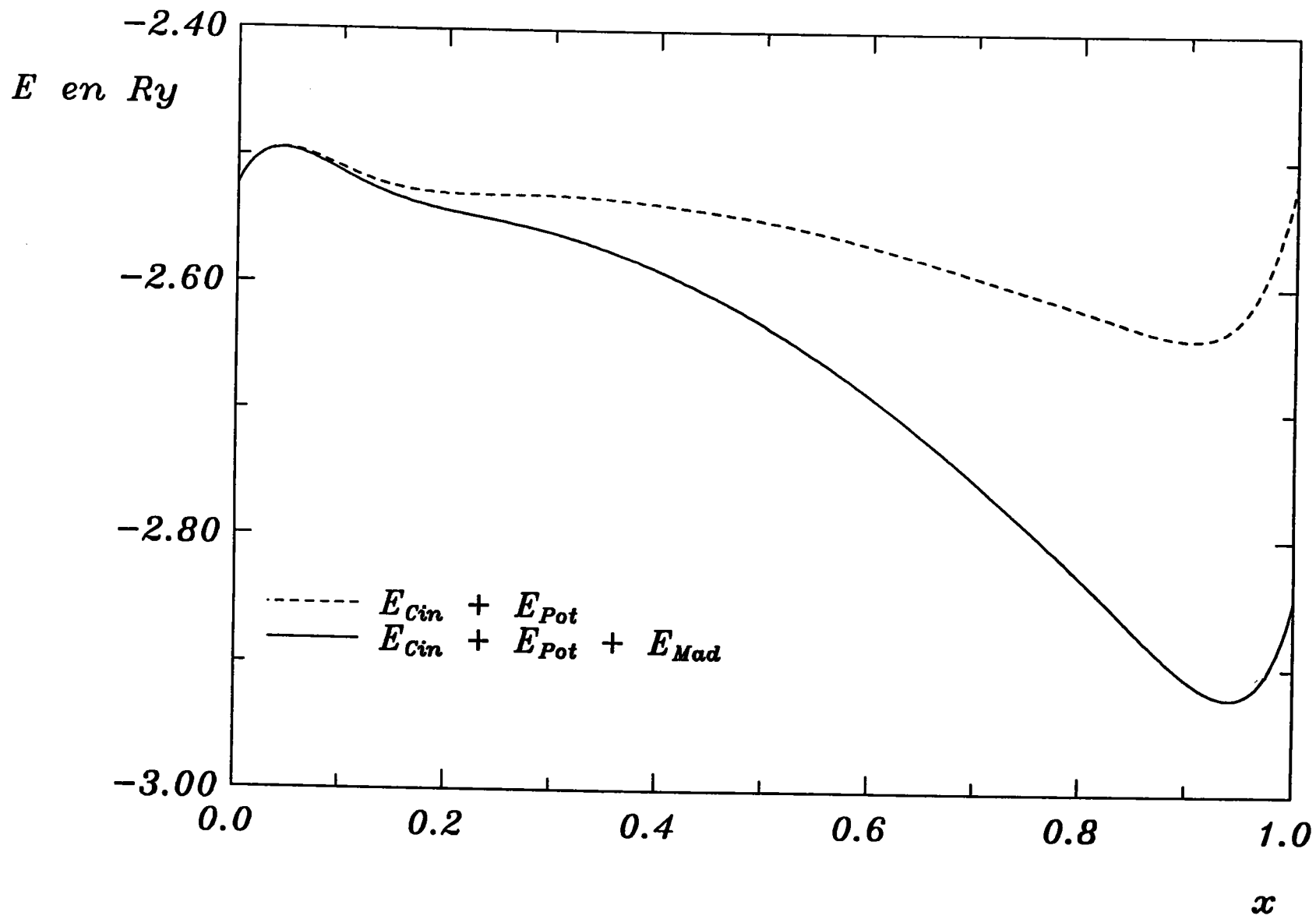
Le graphite est un solide tri-dimensionnel avec une cellule unitaire composée de 4 atomes de carbone (cf chapitre I). Chaque atome possède 3 premiers voisins. En général nous devrions considérer une valence de 4 électrons par atome de carbone ( $2s^2 2p^2$ ) mais l'hybridation  $sp^2$  forme 3 bandes d'énergie du type  $\sigma$  contenant 3 électrons par atome de carbone. Près du niveau de Fermi, les bandes  $\pi$  sont formées à partir des orbitales  $2p_z$ . En simplifiant nous pouvons donc traiter le graphite comme ayant juste un électron de valence par atome de carbone.

Quand un CIG est formé avec des composés du type donneur, les atomes de carbone peuvent accepter jusqu'à un électron par atome ce qui revient à pouvoir accepter jusqu'à 6 électrons par mole de  $MC_6$  ou 8 pour les composés du type  $MC_8$ .

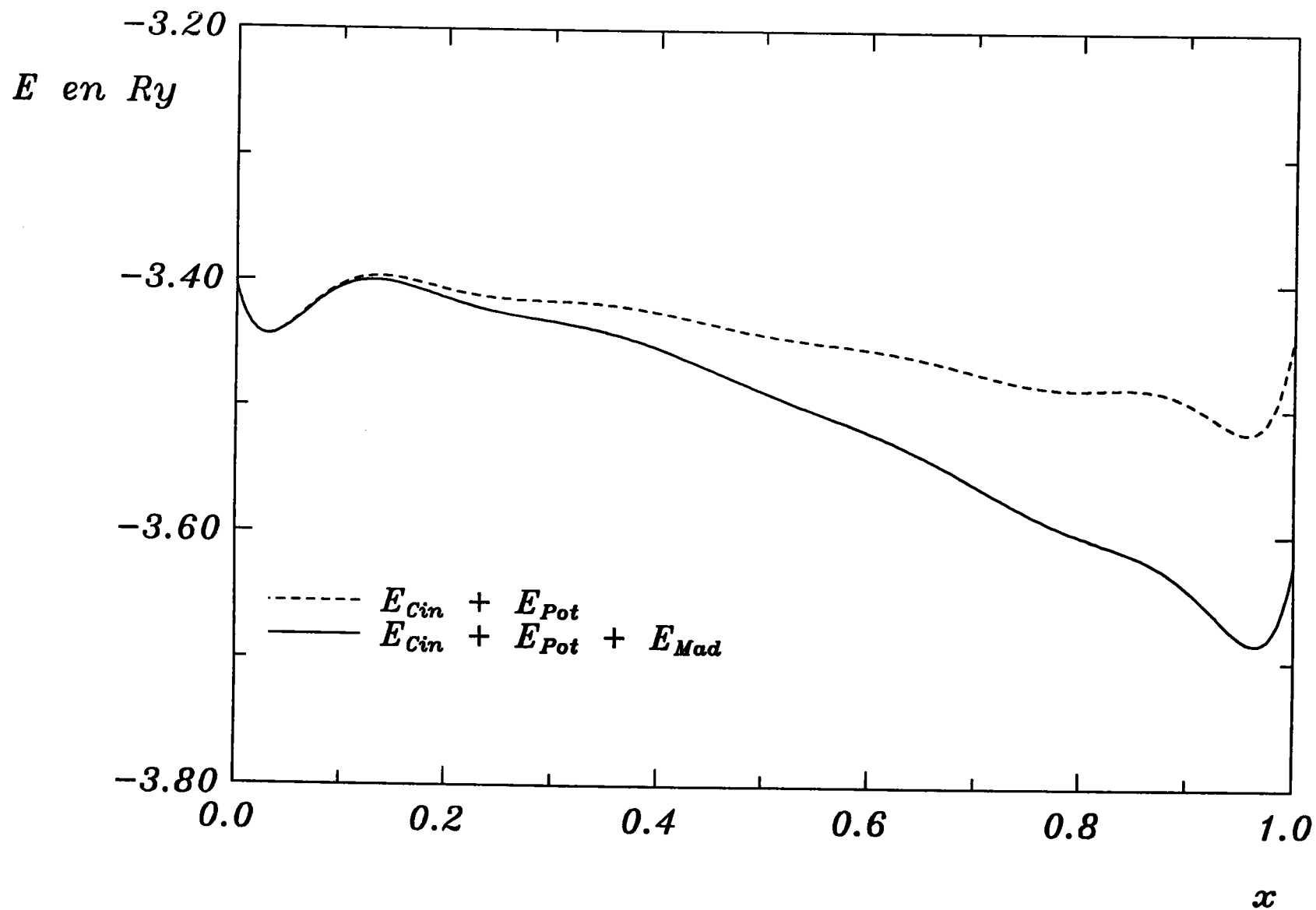
Toutes ces courbes présentent un minimum "absolu" d'énergie pour  $x$  proche de 1 pour composés donneurs monovalents et proche de 2 pour les composés bi et tri-valents.

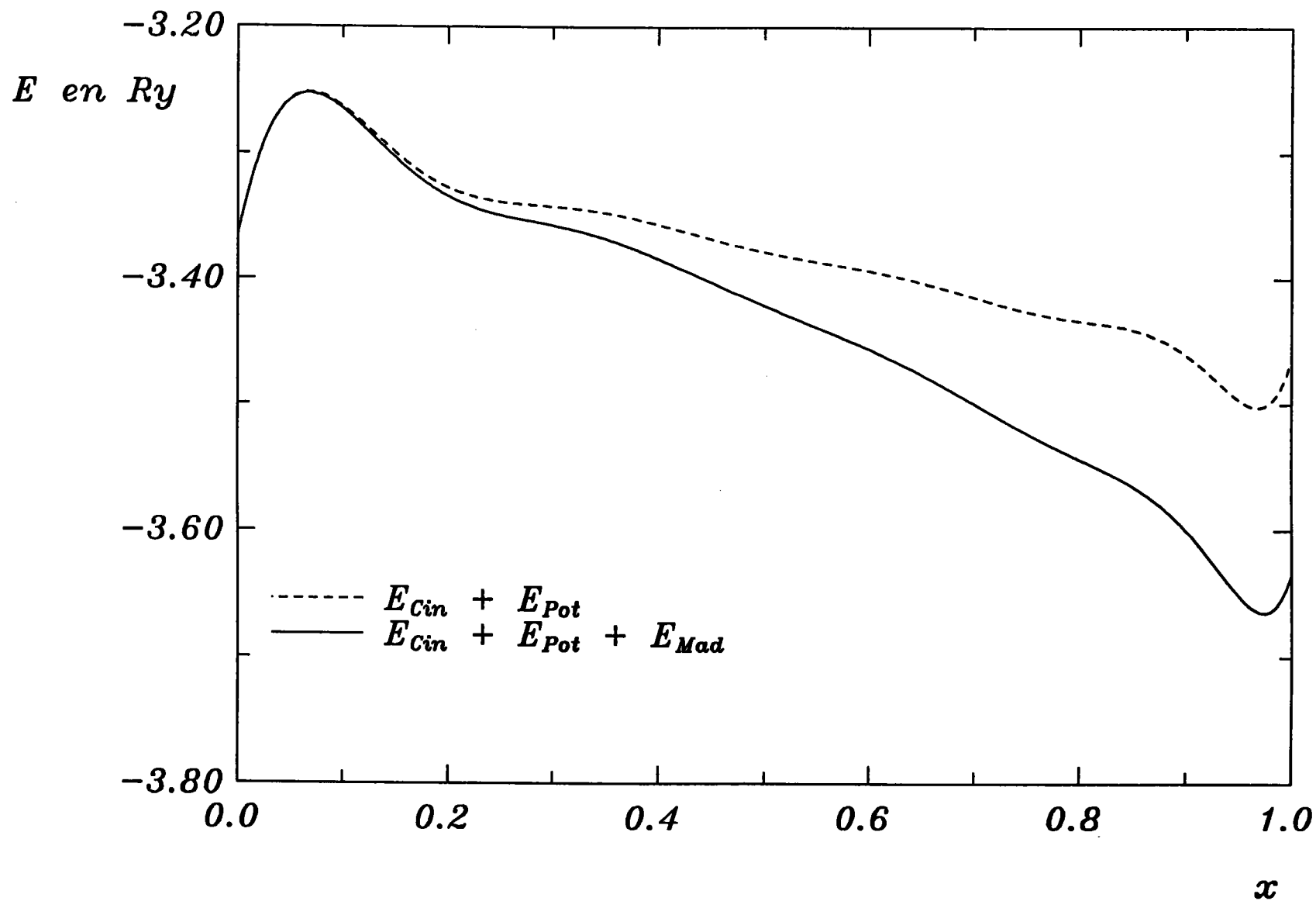
Nous pouvons également remarquer que la courbe présente une brusque augmentation après le minimum, ce qui est particulièrement visible pour les composés donneurs bi et tri-valents. En fait si l'on se souvient de l'évolution du potentiel du  $Li^{+x}$ , on peut remarquer que cette évolution présente également un brusque décrochage pour  $x=1$ , ce qui correspond à la perte de la contribution de l'orbitale  $2s$  du lithium.

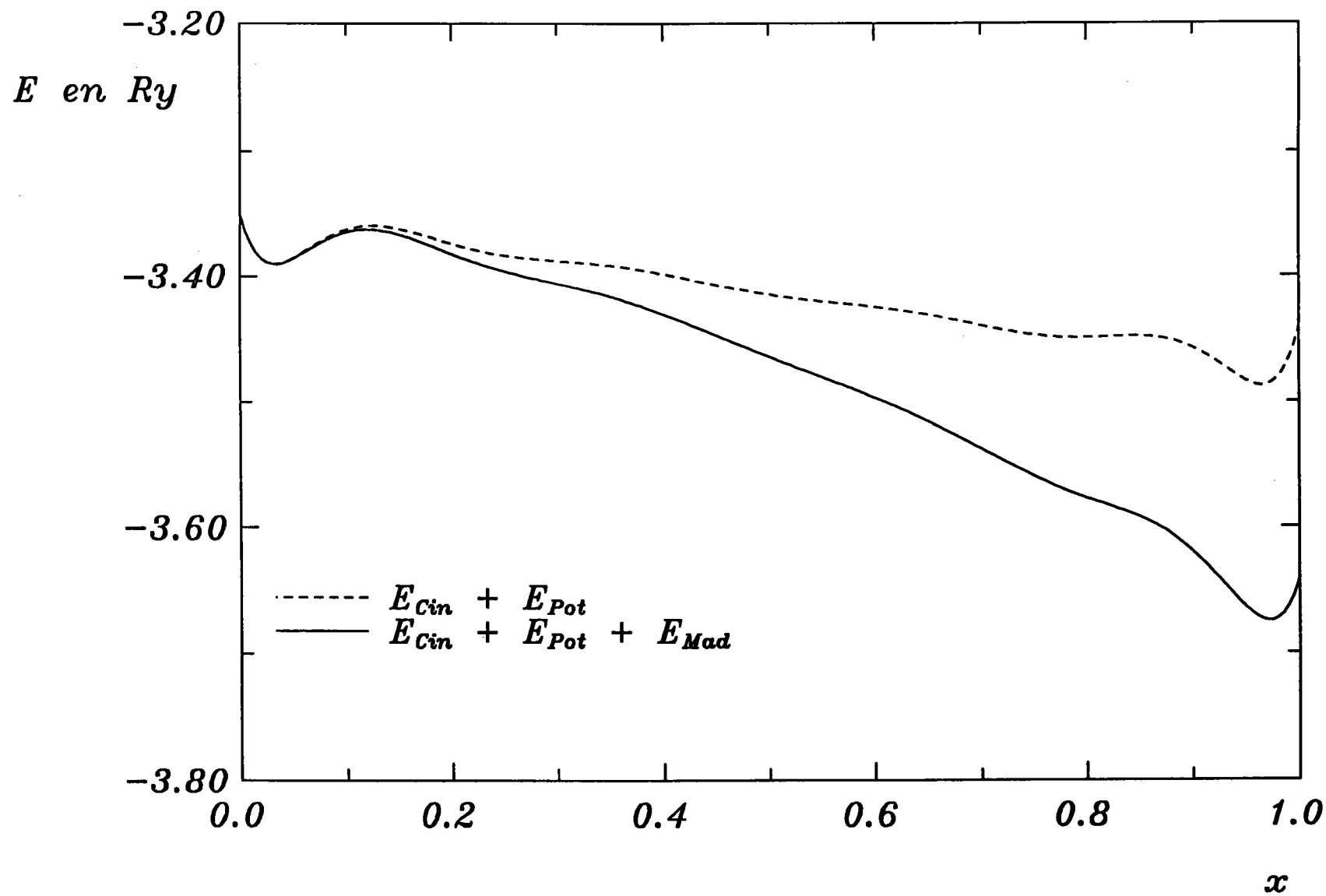
Il semblerait donc que la perte de la contribution de l'orbitale ns la plus externe ait pour effet d'augmenter sensiblement l'énergie c'est pourquoi bien que les terres rares soient des atomes tri-valents, ils se mettent dans le composé sous la forme ionisée  $Sm^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$  et  $Yb^{2+}$  à quelques pourcents près.

Evolution de l'énergie du  $\text{LiC}_6$  en fonction de  $x$ Courbe 3: Evolution de l'énergie du  $\text{LiC}_6$  en fonction du transfert de charge



Evolution de l'énergie du  $KC_8$  en fonction de  $x$ Courbe 4: Evolution de l'énergie du  $KC_8$  en fonction du transfert de charge

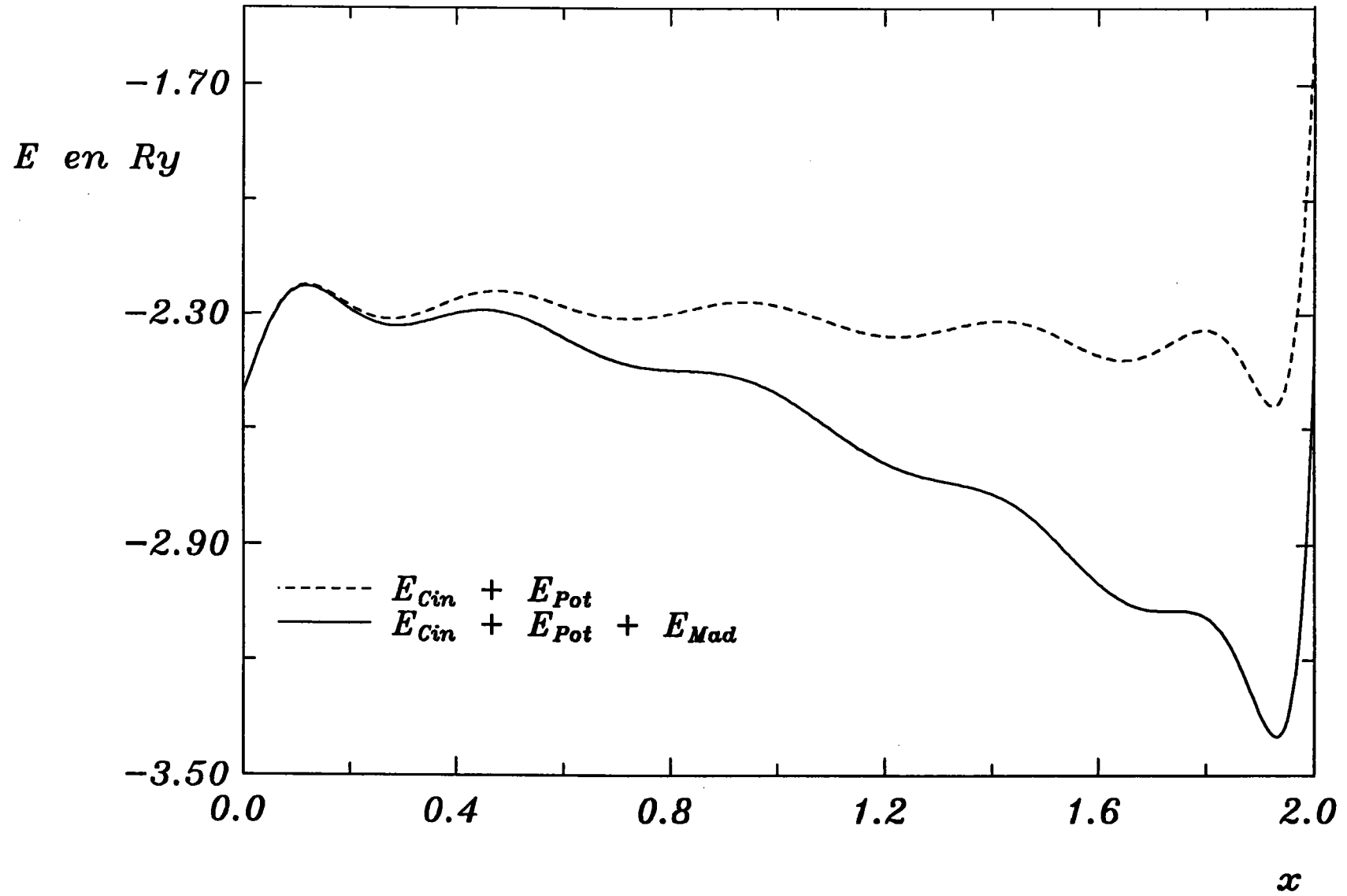
Evolution de l'énergie du  $\text{RbC}_8$  en fonction de  $x$ Courbe 5: Evolution de l'énergie du  $\text{RbC}_8$  en fonction du transfert de charge

Evolution de l'énergie du  $\text{CsC}_8$  en fonction de  $x$ Courbe 6: Evolution de l'énergie du  $\text{CsC}_8$  en fonction du transfert de charge

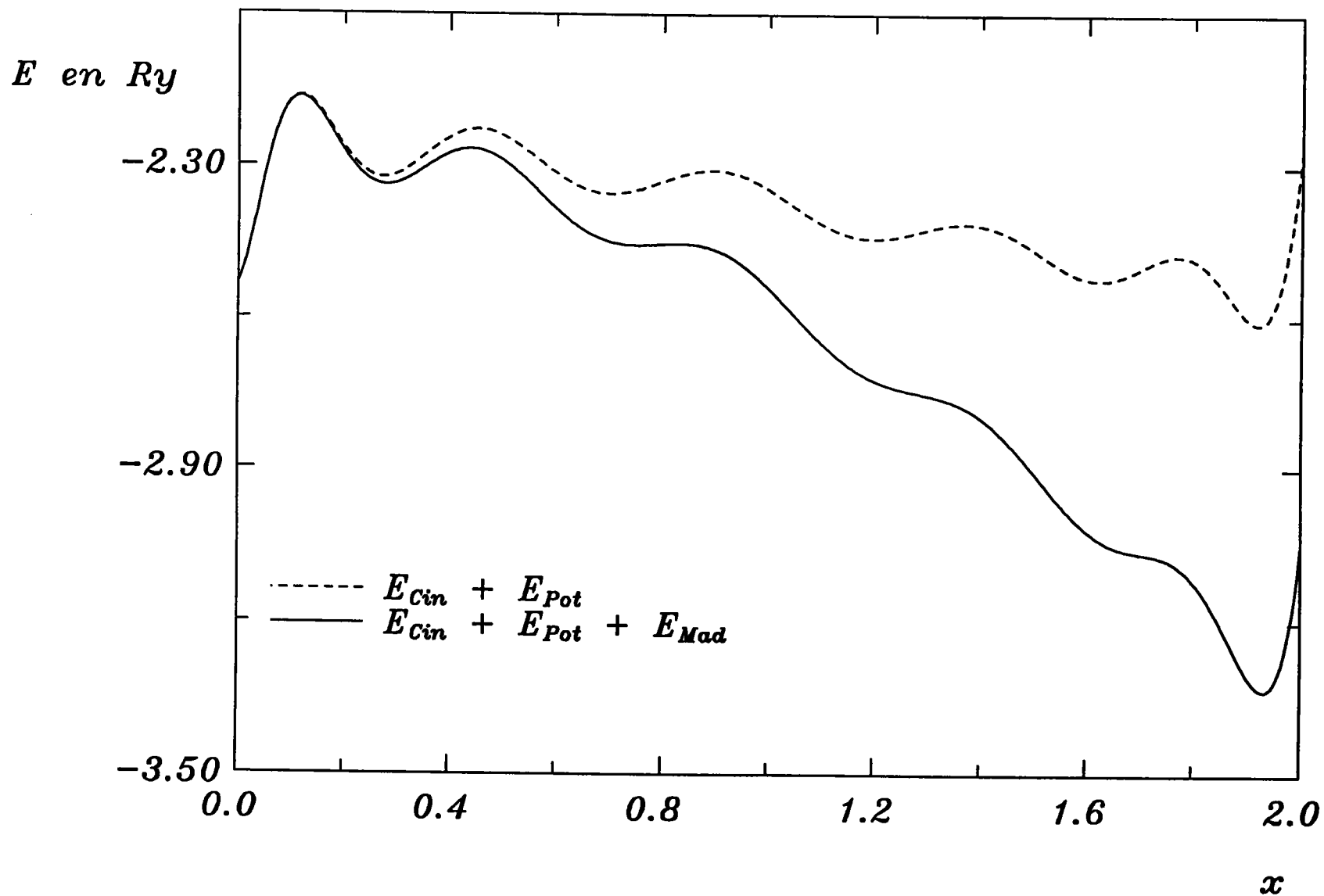
*Evolution de l'énergie du  $\text{CaC}_6$  en fonction de  $x$*

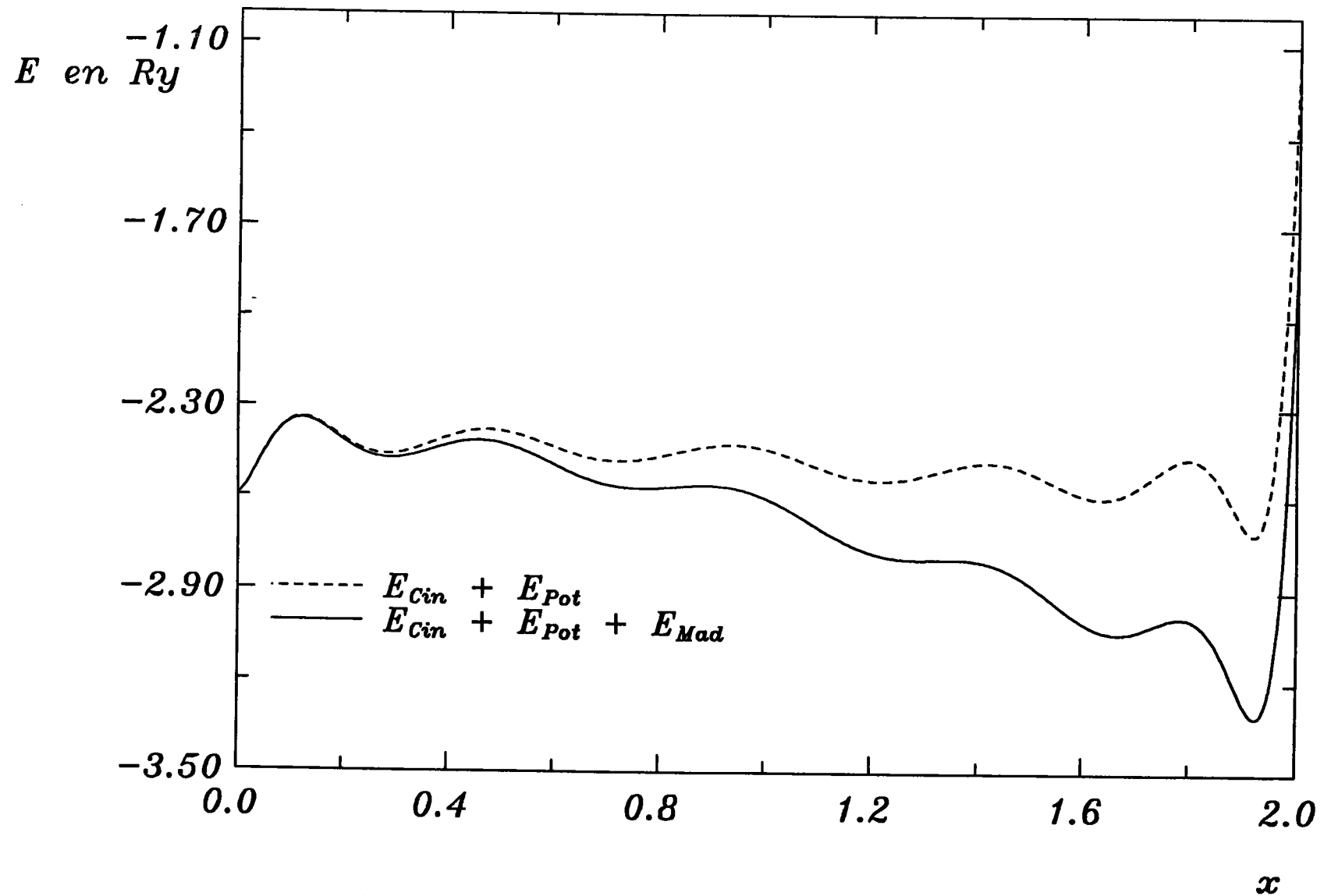
IV.15

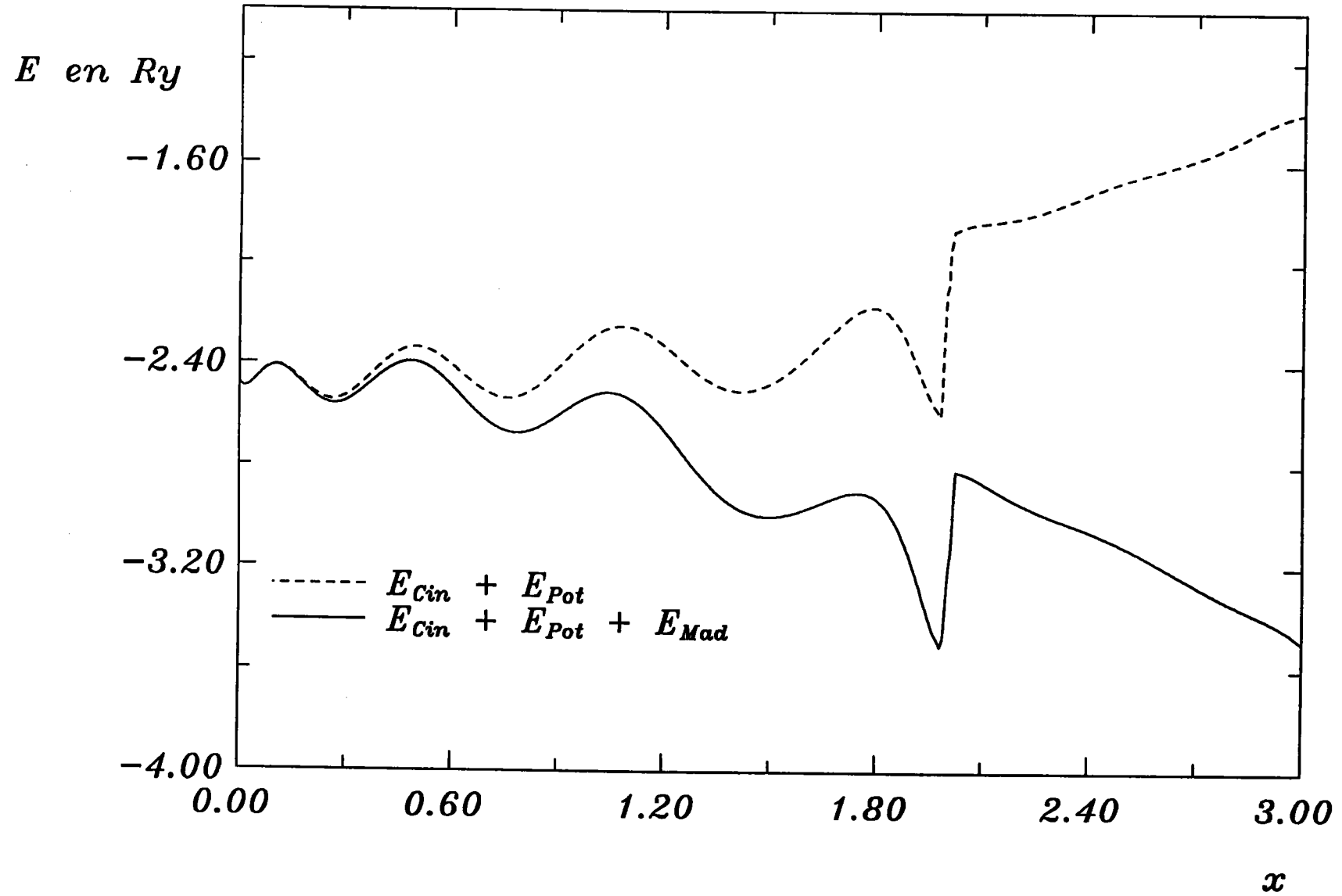
Ch IV: Energies et transfert de charge

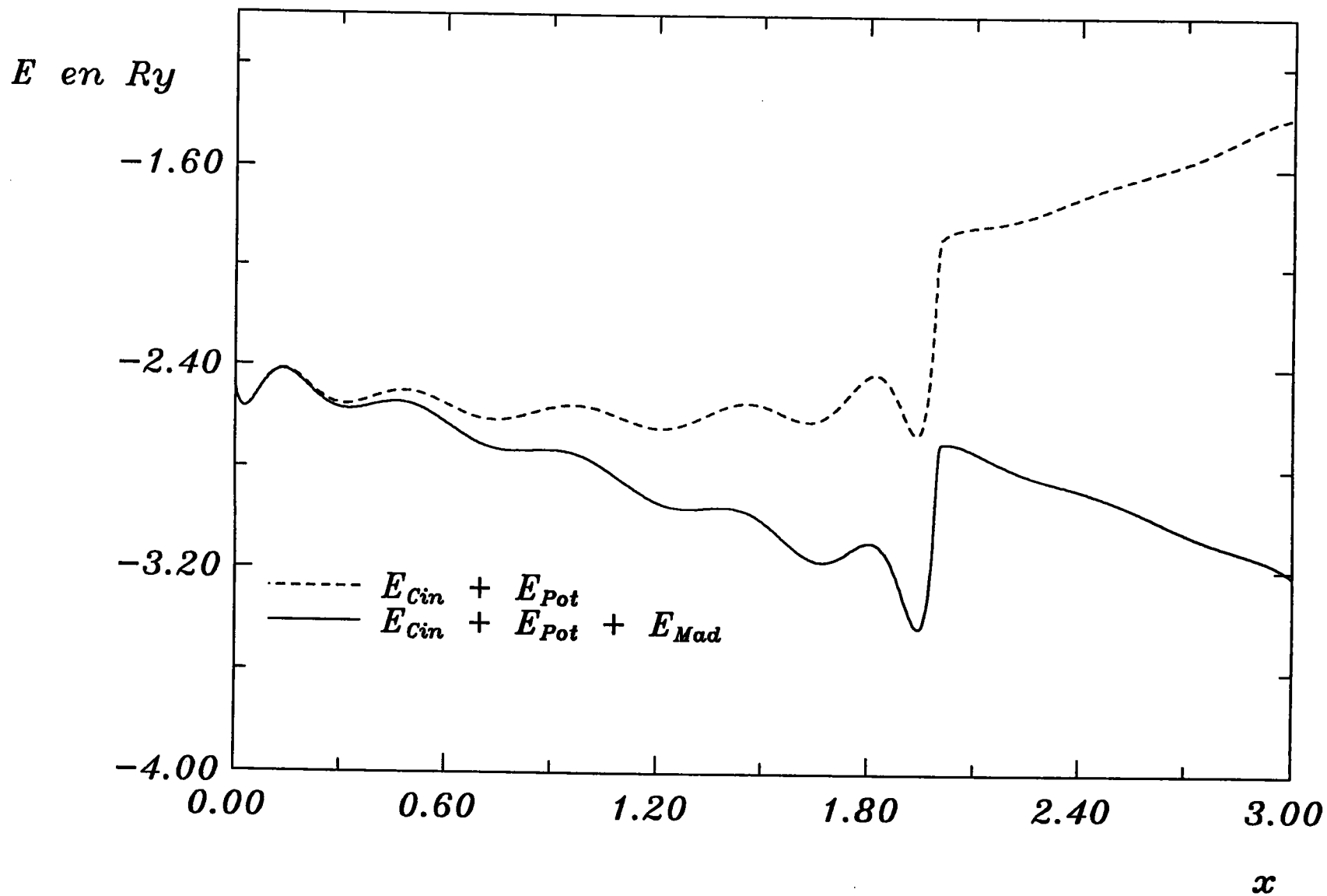


Courbe 7: Evolution de l'énergie du  $\text{CaC}_6$  en fonction du transfert de charge

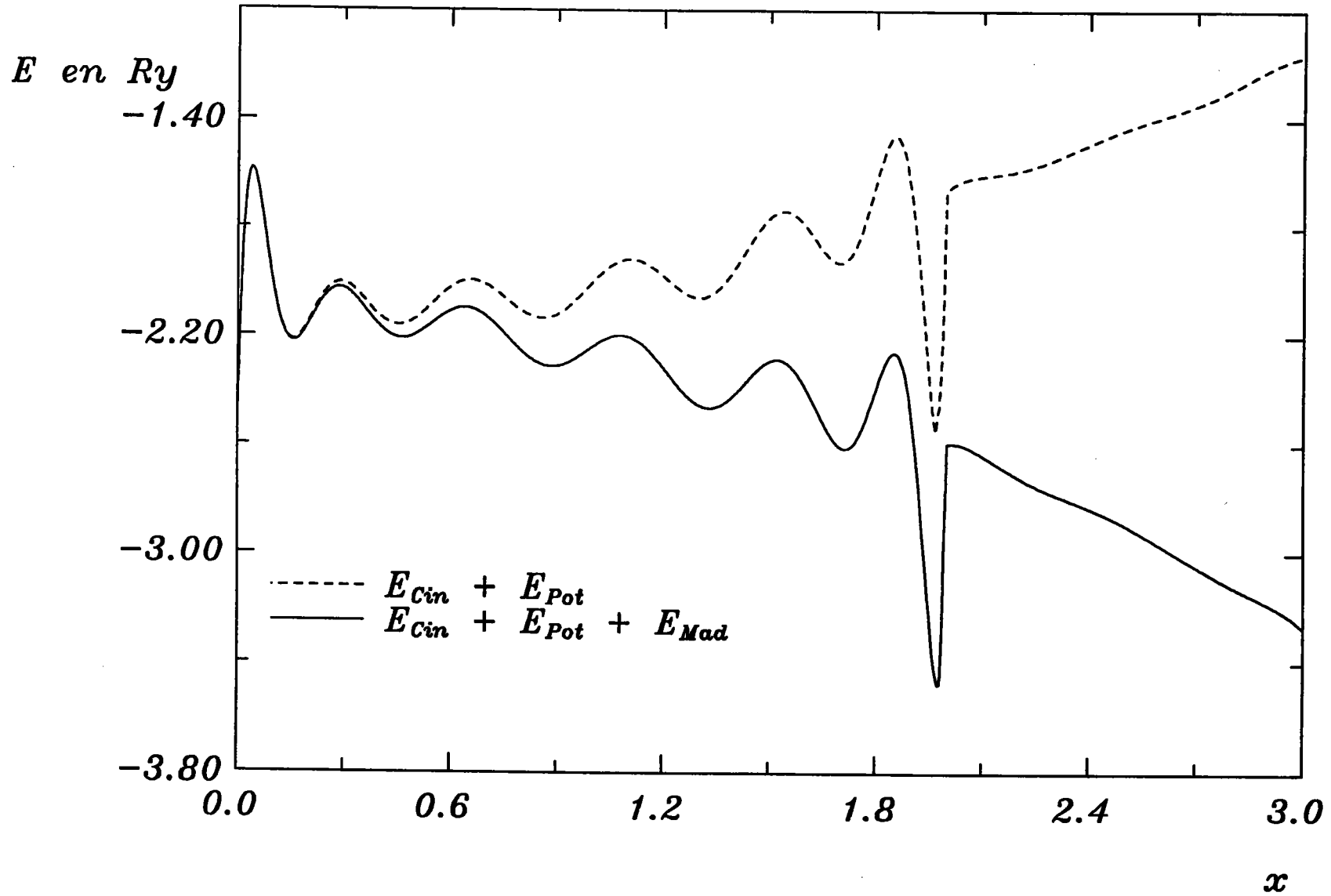
Evolution de l'énergie du  $\text{SrC}_6$  en fonction de  $x$ Courbe 8: Evolution de l'énergie du  $\text{SrC}_6$  en fonction du transfert de charge

Evolution de l'énergie du  $BaC_6$  en fonction de  $x$ Courbe 9: Evolution de l'énergie du  $BaC_6$  en fonction du transfert de charge

Evolution de l'énergie du  $\text{SmC}_6$  en fonction de  $x$ 

Evolution de l'énergie du  $\text{EuC}_6$  en fonction de  $x$ Courbe 11: Evolution de l'énergie du  $\text{EuC}_6$  en fonction du transfert de charge



Evolution de l'énergie du  $\text{YbC}_6$  en fonction de  $x$ Courbe 12: Evolution de l'énergie du  $\text{YbC}_6$  en fonction du transfert de charge

Composé	Transfert de charge au minimum d'énergie
LiC <sub>6</sub>	0.94
CaC <sub>6</sub>	1.93
SrC <sub>6</sub>	1.94
BaC <sub>6</sub>	1.93
SmC <sub>6</sub>	1.98
EuC <sub>6</sub>	1.96
YbC <sub>6</sub>	1.97
KC <sub>8</sub>	0.96
RbC <sub>8</sub>	0.97
CsC <sub>8</sub>	0.97

Tableau 2 : *Transfert de charge*

### III Evaluation des énergies de formation des CIGs:

#### III.1 Introduction:

Afin de pouvoir insérer des atomes ou des molécules dans le graphite plusieurs changements doivent s'opérer sur celui-ci: changement de séquence des plans graphitiques  $ABAB \longrightarrow AAAA$ , écartement des feuillets graphitiques, écartement des distances carbone-carbone dans le plan. Puis lors de l'insertion d'atomes entre les plans de graphite, des liaisons ioniques carbone-inséré se créent grâce au transfert de charge et donc l'ensemble des atomes du cristal se trouvent partiellement ou totalement ionisés selon le type d'atomes. Nous proposons donc ici d'essayer de schématiser la formation des composés et d'évaluer les différentes énergies de transformation.

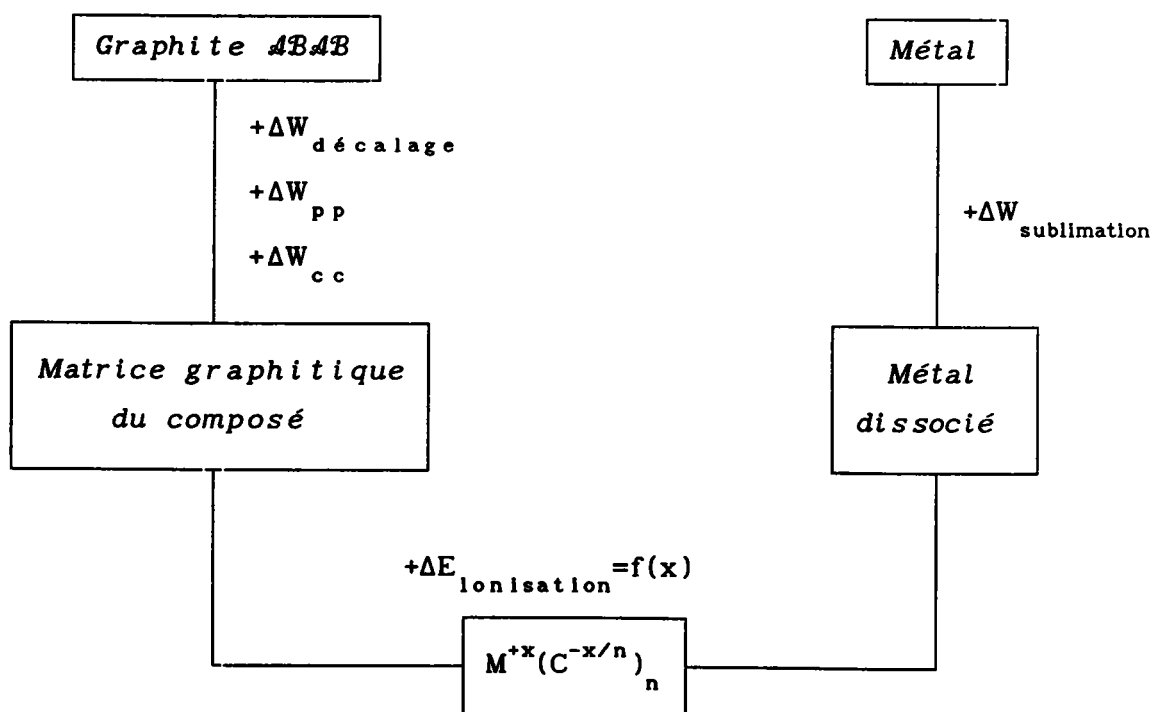


Schéma 1: Formation des composés  $MC_n$

### III.2 Changement de séquence des plans graphitiques:

L'une des plus remarquables transformations du graphite lors de l'insertion est ce "décalage" des feuillets, en effet Rüdorff et Schulze<sup>(3)</sup> ont montré par analyse des diagrammes de rayons X que le décalage normal des plans de graphite disparaît lors de la formation des composés d'insertion, de sorte que tous les plans sont parfaitement superposables.

Afin d'évaluer cette énergie nous calculons les énergies de cohésion du graphite avec et sans décalage des plans, la différence de ces deux quantités nous donnant le travail à fournir afin de passer d'un graphite *ABAB* à *AAAA*. Ces deux énergies seront calculées par une méthode similaire à celle utilisée pour l'évaluation du transfert de charge mais en fixant  $x = 0$ , le graphite n'étant ici pas ionisé. Nous définissons donc:

$$E_{\text{cohésion}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{cin}} = -155.11 \text{ Kcal/mole de carbone}$$

IV.10

On remarque que cette valeur est en bon accord avec celles trouvées dans la littérature<sup>(6,10,11,12)</sup>.

Le travail nécessaire à "décaler" les plans de graphite étant défini par:

$$\Delta W_{\text{décalage}} = E(\text{AAAA}) - E(\text{ABAB})$$

IV.11

Nous remarquons que l'énergie du graphite *ABAB* est plus faible que celle du graphite *AAAA* ce qui montre bien que la structure la plus stable du graphite est la séquence *ABAB* ce qui est normal étant donné que le graphite est normalement du type *ABAB* et non *AAAA*, nous obtenons donc le travail à fournir au graphite de manière à "aligner" les plans.

$$\Delta W_{\text{décalage}} = 0.23 \text{ Kcal / mole de carbone}$$

IV.12

Si nous comparons cette valeur à celle obtenue par Brennan<sup>(4)</sup> (0.36) qui est la seule donnée dans la littérature dont nous disposons nous remarquons que  $\Delta W_{\text{décalage}}$  paraît être faible mais nous ne disposons d'aucune autre valeur de comparaison.

### III.3 Ecartement des feuillets graphitiques:

Une autre des caractéristiques communes à la formation des composés d'insertion est le "gonflement" du graphite selon l'axe  $\vec{c}$ , ce gonflement plus ou moins important selon le composé et la concentration de celui-ci est dû à l'écartement des feuillets graphitiques.

Or comme précédemment cet écartement ne peut s'opérer que si l'on fournit un certain travail. c'est cette quantité que nous nous proposons d'évaluer.

Comme précédemment nous définissons le travail à fournir au graphite afin d'écartier ses plans comme la différence des énergies du graphite "gonflé" et du graphite "normal" avec sa distance entre plans  $d_{pp} = 3.35 \text{ \AA}$ .

$$\Delta W_{pp} = E(d_{pp}(\text{composé})) - E(d_{pp}(\text{graphite}))$$

IV.13

Nous remarquons que l'énergie du graphite dans son état "normal" est plus faible que celle qui correspond à un état "gonflé" ce qui montre bien qu'il faut fournir un travail pour écarter les plans de graphite de leur position de stabilité.

Pour chacun des dix composés d'insertion étudiés a été calculée la valeur du travail nécessaire à écarter les plans jusqu'à la distance  $d_{pp}$  correspondant à ces composés. Le tableau 1 donne les différentes valeurs du travail d'écartement des plans pour chaque valeur de  $d_{pp}$  correspondant aux dix composés étudiés.

Composé	$d_{pp}$ (en Å)	travail $\Delta W_{pp}$ (en Kcal / mole de C )
Graphite	3.350	0.000
LiC <sub>6</sub>	3.706	1.495
YbC <sub>6</sub>	4.570	3.708
SmC <sub>6</sub>	4.580	3.726
CaC <sub>6</sub>	4.600	3.766
EuC <sub>6</sub>	4.870	4.162
SrC <sub>6</sub>	4.940	4.266
BaC <sub>6</sub>	5.250	4.583
KC <sub>8</sub>	5.320	4.646
RbC <sub>8</sub>	5.618	4.856
CsC <sub>8</sub>	5.928	5.036

Tableau 3: Travail d'écartement des plans en fonction de  $d_{pp}$

Composé	$d_{pp}$ (en Å)	travail $\Delta W_{pp}$ (en Kcal / mole de C )
$LiC_6^{(5)}$	3.740	0.186
$KC_8^{(5)}$	5.400	2.856
$KC_8^{(6)}$	5.410	2.410
$RbC_8^{(5)}$	5.650	3.002
$RbC_8^{(6)}$	5.610	2.660
$CsC_8^{(5)}$	5.940	3.700
$CsC_8^{(6)}$	5.950	3.020

Tableau 4: Comparaison des différentes valeurs de travail d'écartement des plans

La courbe 13 montre l'évolution des différentes valeurs de travail d'écartement des feuillets graphitiques. On remarque que nos valeurs semblent vouloir tendre vers une limite, nous avons donc essayé de calculer cette valeur limite.

En prenant une valeur imaginaire de  $d_{pp}$  égale à 10 puis 15Å nous avons de la même manière calculé le travail correspondant à ces deux valeurs et nous avons obtenu un travail de 5.438 Kcal / mole de C (Courbe 13).

On remarque donc qu'à partir d'une certaine distance  $d_{pp}$  le travail pour écarter les plans reste constant, on peut donc considérer qu'à partir de cette distance  $d_{ppmax}$  les feuillets graphitiques ne sont plus liés entre eux et les liaisons  $\pi$  sont "coupées". Cette valeur correspond donc au travail qu'il faut fournir pour écarter deux plans de graphite à l'infini.

On peut remarquer que cette valeur est plus forte que celles données dans la littérature:

-Crowell 1.06 à 1.18<sup>(6)</sup>

-Girifalco et Lad 1.3<sup>(6)</sup>

-Salzano et Aronson 1.2<sup>(7)</sup>

-Brennan 3.99<sup>(6)</sup>

-Setton 5.03<sup>(6)</sup> à 6.78<sup>(6)</sup> (avec respectivement  $d_{cc} = 1.415\text{Å}$  et 1.420Å).

Cette valeur est néanmoins du même ordre de grandeur que ces dernières valeurs.

#### III.4 Ecartement des distances carbone-carbone dans le plan:

Lors de l'insertion on remarque que outre l'écartement des plans et le changement d'empilement des plans, la distance carbone-carbone premiers voisins varie elle aussi selon le composé inséré. Par exemple  $d_{cc}$  passe de 1.420 Å pour le graphite à 1.440 Å pour le composé  $\text{YbC}_6$  ce qui ne représente il est vrai pour cet écartement maximum qu'une variation de 1.4% contre 76.9% pour la variation maximale de  $d_{pp}$  pour le composé  $\text{CsC}_8$ .

On pourrait donc supposer que ce terme d'énergie est négligeable, mais il faut également prendre en compte le fait que les liaisons entre atomes de carbone dans le plan sont beaucoup plus fortes qu'entre les plans.



Comme précédemment nous avons défini le travail d'écartement des atomes de carbone premiers voisins comme la différence des énergies du graphite avec  $d_{cc}$  augmentée et du graphite normal ( $d_{cc} = 1.420 \text{ \AA}$ ).

$$\Delta W_{cc} = E(d_{cc}(\text{composé})) - E(d_{cc}(\text{graphite}))$$

IV.14

Composé	$d_{cc}$ (en $\text{\AA}$ )	travail $\Delta W_{cc}$ (en Kcal / mole de C )
Graphite	1.420	0.000
CaC <sub>6</sub>	1.430	2.846
RbC <sub>8</sub> , CsC <sub>8</sub>	1.431	3.129
KC <sub>8</sub>	1.432	3.411
BaC <sub>6</sub>	1.434	3.972
LiC <sub>6</sub>	1.435	4.252
SmC <sub>6</sub>	1.437	4.826
EuC <sub>6</sub>	1.438	5.104
SrC <sub>6</sub>	1.439	5.381
YbC <sub>6</sub>	1.440	5.657

Tableau 5: Travail d'écartement des atomes de carbone premiers voisins en fonction de  $d_{cc}$

La courbe 14 représente l'évolution du travail d'écartement des atomes de carbone premiers voisins en fonction de la distance  $d_{cc}$ , on remarque que cette évolution est linéaire ce qui n'est pas étonnant car les liaisons  $\sigma$  sont fortes et le travail à fournir pour écarter deux atomes est proportionnel à la variation de distance étant donné que contrairement au paragraphe précédent concernant les liaisons  $\pi$  nous sommes loin de la "rupture" des liaisons  $\sigma$ .

Comme précédemment pour les liaisons  $\pi$  nous avons essayé de déterminer la valeur de l'énergie à fournir pour casser les liaisons  $\sigma$ , nous avons donc de la même manière calculé la différence d'énergie entre le graphite normal et celui avec une distance  $d_{ccmax}$  à partir de laquelle la différence d'énergie ne varie plus (148.12 kcal/mole de C pour  $d_{cc} = 5.00\text{\AA}$  et 149.92 Kcal/mole de C pour  $d_{cc} = 10.00\text{\AA}$ ) au delà de  $d_{cc} = 10.00\text{\AA}$  l'énergie ne varie plus.

Nous obtenons donc une énergie de rupture des liaisons  $\sigma$  de 149.92 Kcal/mole de C qui est en bon accord avec celle obtenue par l'équation de Feilchenfeld<sup>(8,6)</sup> (equation IV.15) qui nous donne en prenant  $d_{cc} = 1.420\text{\AA}$  :

$$U_L = - \frac{3}{2} 312.33 (d_{cc})^{-3} = 163.62 \text{ Kcal/mole de C}$$

IV.15

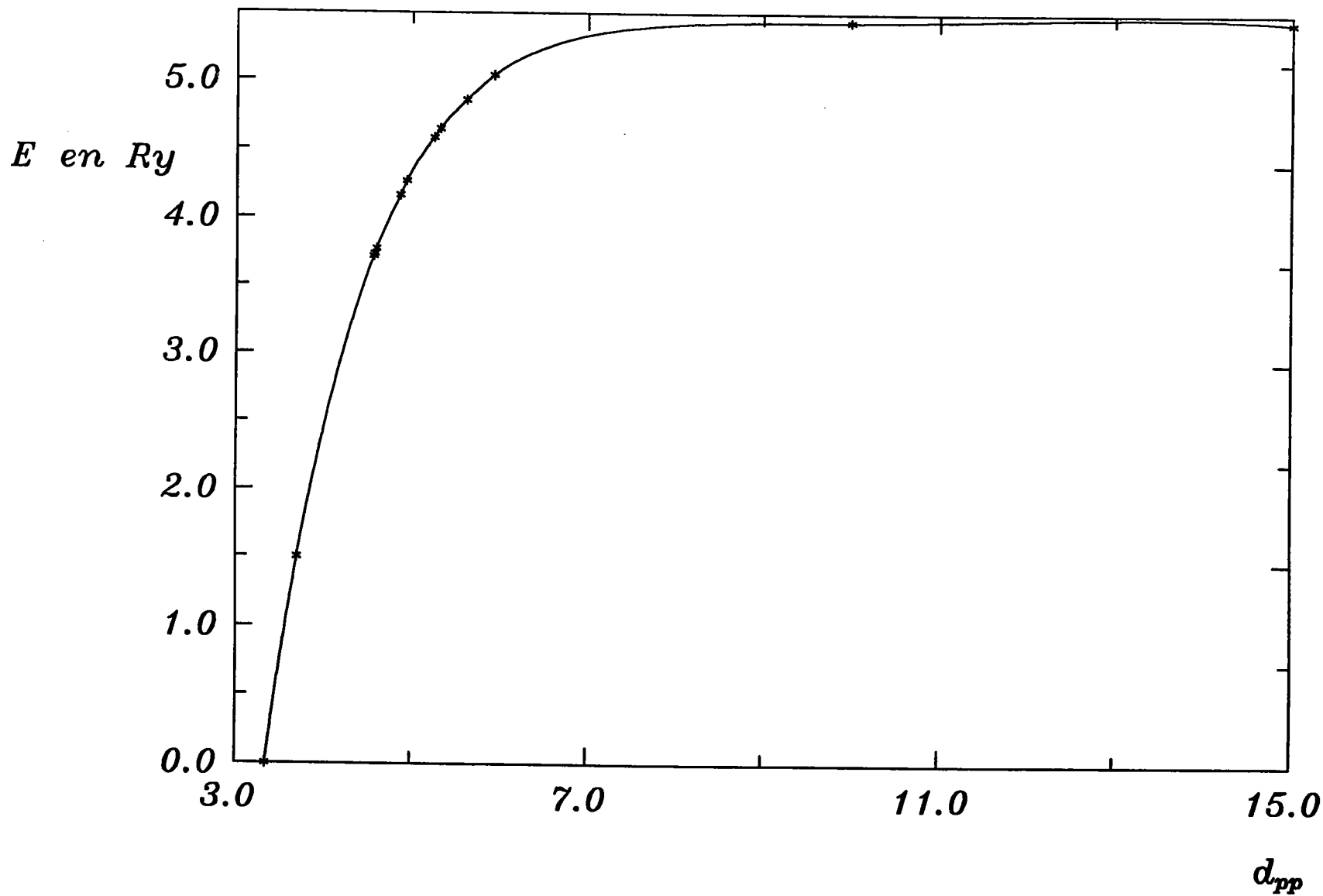
D'où l'énergie totale de dissociation du graphite:

$$E_T = E_{cc} + E_{pp} = 155.36 \text{ Kcal/mole de C} = - E_{\text{cohésion}} \text{ (graphite)}$$

IV.16

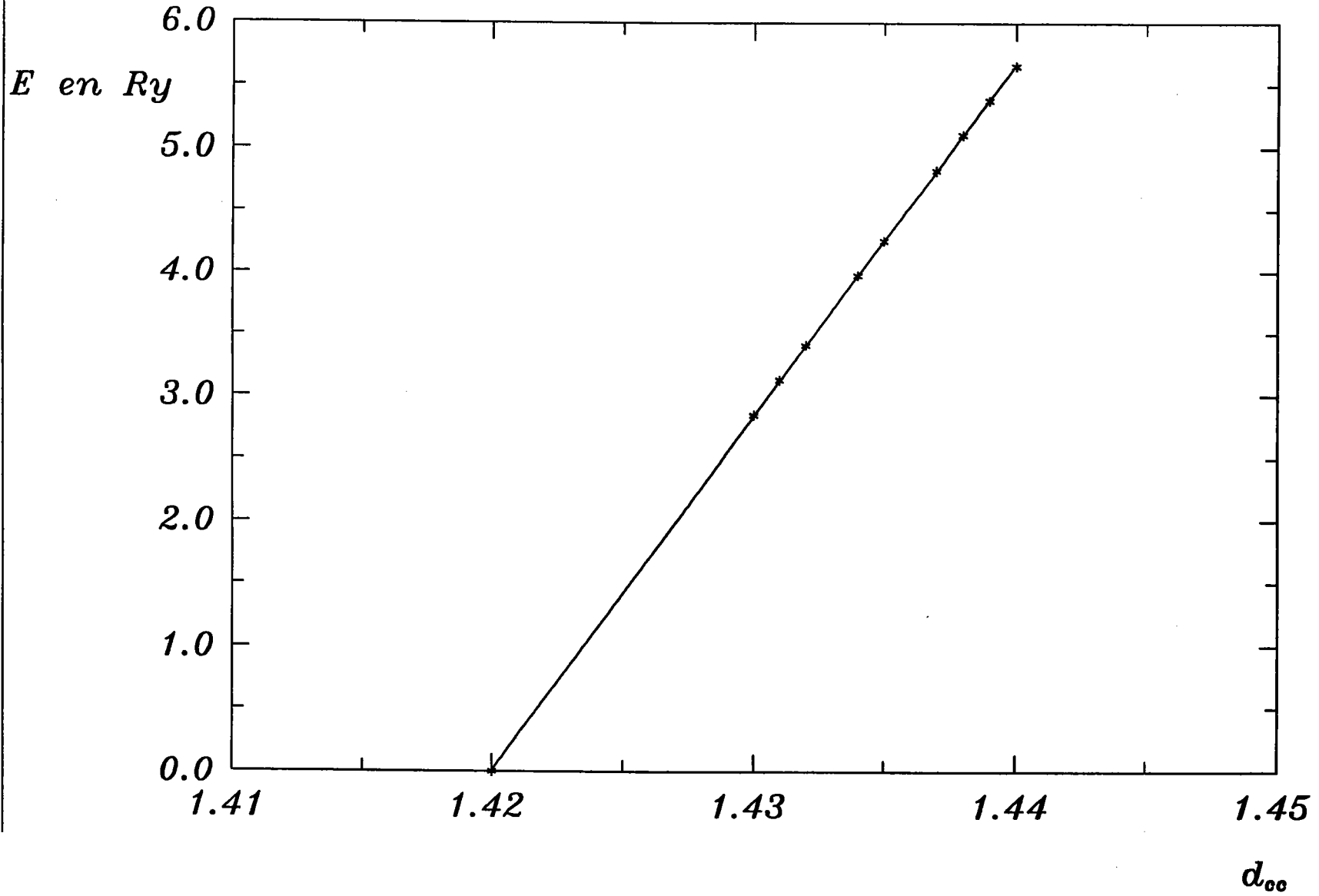
Nous retrouvons donc la valeur de l'énergie de cohésion du graphite ~~4343~~ calculée précédemment (équation (IV.10)) et ces deux résultats sont en bon accord avec ceux de 124.7, 141.1 et 170.4 Kcal/mole de C<sup>(6,10,11,12)</sup>.

Travail d'écartement des plans  
en fonction de  $d_{pp}$



Courbe 13: Evolution du travail d'écartement des plan en fonction de  $d_{pp}$

*Travail d'écartement des atomes de carbone  
premiers voisins en fonction de  $d_{cc}$*



*Courbe 14: Evolution du travail d'écartement  
des atomes de carbone premiers voisins en fonction de  $d_{cc}$*

### III.5 Bilan énergétique de la formation des composés:

Il n'est pas nécessaire de sublimer le graphite pour former un composé d'insertion: seules les trois modifications citées ci-dessus sont nécessaires. On peut donc considérer dans le bilan énergétique que la matrice graphite a pour énergie de cohésion celle du graphite aux modifications de structure près.

Par contre il n'en est pas de même pour l'inséré qui doit subir une dissociation afin de pouvoir s'insérer. Sachant que pour former un composé du type  $MC_n$  il faut  $n$  moles de graphite pour 1 mole de métal nous proposons le bilan énergétique suivant:

$$\begin{aligned}
 E(MC_n) &= n[E_{\text{cohésion}}(\text{graphite}) + \Delta W_{\text{décalage}} + \Delta W_{\text{pp}} + \Delta W_{\text{cc}}] \\
 &\quad + \Delta W_{\text{sublimation}}(M) + \Delta E_{\text{ionisation}} \\
 &= E(x=0) + \Delta E_{\text{ionisation}}
 \end{aligned}$$

IV.17

Elément	$\Delta W_{\text{sublimation}}$ (Kcal/mole)
Lithium	38.58 $\pm$ 0.40
Potassium	21.48 $\pm$ 0.06
Calcium	42.20
Rubidium	19.9 $\pm$ 0.50
Strontium	39.20
Cesium	18.84 $\pm$ 0.29
Baryum	42.50 $\pm$ 0.50
Samarium	49.90
Europium	42.60 $\pm$ 0.50
Ytterbium	40.00

Tableau 6: Chaleur de sublimation des différents composés intercalaires<sup>(11)</sup>

Composé	$E(x=0)^\ddagger$	$E(x=0)^*$	Ecart
LiC <sub>6</sub>	-855.56	-790.67	7.6%
KC <sub>8</sub>	-1152.22	-1066.77	7.4%
CaC <sub>6</sub>	-846.75	-784.39	7.4%
RbC <sub>8</sub>	-1154.38	-1057.36	8.4%
SrC <sub>6</sub>	-831.54	-793.81	4.6%
CsC <sub>8</sub>	-1154.00	-1051.09	8.9%
BaC <sub>6</sub>	-835.06	-815.77	2.3%
SmC <sub>6</sub>	-827.41	-778.12	6.0%
EuC <sub>6</sub>	-830.42	-781.26	5.9%
YbC <sub>6</sub>	-832.43	-784.39	5.8%

Tableau 7: Energies des composés d'insertion pour  $x=0$  exprimées en kcal/mole

‡ Valeurs calculées à l'aide de la relation (IV.17) en Kcal/mole

\* Valeurs de l'énergie sur la courbe en  $x=0$  en Kcal/mole

Le processus de formation des liaisons C-I est exothermique<sup>(9)</sup> contrairement à l'écartement des feuillets et des atomes de carbone dans le plan ainsi que le décalage des plans de graphite qui nécessite l'absorption d'une certaine quantité de chaleur. Cette énergie  $\Delta E_{\text{ionisation}}$  varie en fonction de la charge transférée, elle est composée de trois contributions:

$$\Delta E_{\text{ionisation}} = \Delta E_{\text{cin}}(x) + \Delta E_{\text{pot}}(x) + \Delta E_{\text{Mad}}(x)$$

IV.18

Dans le tableau 8 nous avons regroupé les valeurs des différentes énergies correspondant au minimum de l'énergie "totale" du composé et donc pour la valeur de x correspondant au transfert de charge du composé (cf tableau 2).

Composé	$\Delta E_{\text{cin}}(x) + \Delta E_{\text{pot}}(x)$	$\Delta E_{\text{Mad}}(x)$	$\Delta E_{\text{ionisation}}$
LiC <sub>6</sub>	-34.9	-91.9	-126.8
KC <sub>8</sub>	-36.8	-52.7	-89.5
CaC <sub>6</sub>	-11.8	-269.9	-281.7
RbC <sub>8</sub>	-41.5	-50.9	-92.4
SrC <sub>6</sub>	-26.8	-231.1	-257.9
CsC <sub>8</sub>	-43.0	-58.7	-101.7
BaC <sub>6</sub>	-31.5	-190.0	-221.5
SmC <sub>6</sub>	-31.8	-286.1	-317.7
EuC <sub>6</sub>	-34.4	-244.4	-278.7
YbC <sub>6</sub>	-16.2	-284.7	-300.9

Tableau 8: Valeurs des énergies des composés d'insertion au minimum d'énergie totale (en kcal/mole)

L'énergie de cohésion des composés d'insertion du graphite est donnée par:

$$E_{\text{cohésion}} = E(x=0) + \Delta E_{\text{ionisation}}$$

IV.19

Le tableau regroupe les valeurs des énergies "totales" (formule IV.19) de chaque composé.

Composé	$E_{\text{cohésion}}$
LiC <sub>6</sub>	- 917.5
KC <sub>8</sub>	-1156.3
CaC <sub>6</sub>	-1066.1
RbC <sub>8</sub>	-1149.8
SrC <sub>6</sub>	-1051.7
CsC <sub>8</sub>	-1152.8
BaC <sub>6</sub>	-1037.3
SmC <sub>6</sub>	-1095.8
EuC <sub>6</sub>	-1060.0
YbC <sub>6</sub>	-1085.3

**Tableau 9: Energie de cohésion des CIGs exprimées en Kcal/mole**



#### IV Evaluation de $d_{cc}$ et $d_{pp}$ du $LiC_6$ par minimalisation de l'énergie:

##### IV.1 Introduction:

Afin de vérifier la validité de notre hypothèse selon laquelle nous pouvons évaluer un paramètre physique par minimalisation de l'énergie nous avons essayé de déterminer les distances  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$  bien connues du composé  $LiC_6$ . Pour cela de la même manière que précédemment nous avons calculé les différentes contributions de l'énergie (cinétique, potentielle ainsi que Madelung) en fonction simultanément de  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$ . Etant donné la longueur des calculs nous avons limité ceux-ci à des variations de  $d_{cc}$  entre 1.430Å et 1.440Å par pas de 0.001Å et de  $d_{pp}$  entre 3.699Å et 3.710Å par pas de 0.002Å.

##### IV.2 Evaluation de $d_{pp}$ et $d_{cc}$ du $LiC_6$ :

Pour chaque "couple" de valeurs de  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$ , nous avons calculé l'énergie cinétique potentielle et Madelung en fonction du transfert de charge, ceci nous donnant chaque fois une courbe fonction du transfert de charge  $x$  comme nous l'avons décrit précédemment. Nous avons, pour chaque courbe, calculé le minimum d'énergie dont les valeurs de  $x$  sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

	1.430	1.431	1.432	1.433	1.434	1.435	1.436	1.440
3.699	-2.7190	-2.7343	-2.7827	-2.7760	-2.7682	-2.7659	-2.7591	-2.7519
3.701	-2.7285	-2.7348	-2.7828	-2.7765	-2.7705	-2.7669	-2.7633	-2.7546
3.703	-2.7380	-2.7353	-2.7829	-2.7750	-2.7615	-2.7601	-2.7593	-2.7522
3.705	-2.7686	-2.7800	-2.7813	-2.7740	-2.7347	-2.7306	-2.7269	-2.7179
3.707	-2.7537	-2.7500	-2.7463	-2.7391	-2.7325	-2.7481	-2.7305	-2.7259
3.710	-2.7513	-2.7476	-2.7439	-2.7355	-2.7318	-2.7282	-2.7227	-2.7058
3.715	-2.6824	-2.7013	-2.7244	-2.7197	-2.7158	-2.7089	-2.7054	-2.6937

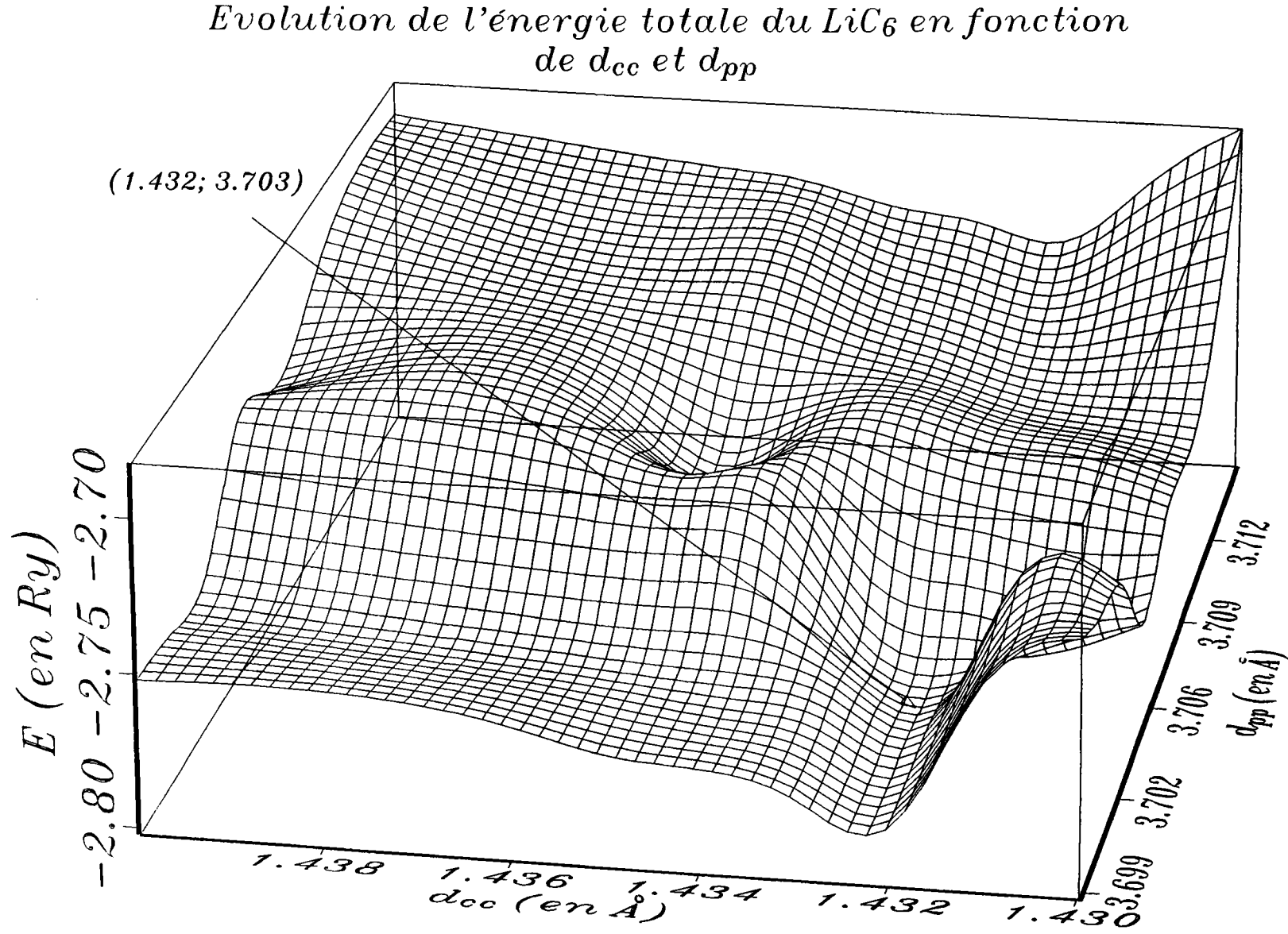
Tableau 10: Evolution de l'énergie du  $\text{LiC}_6$  en fonction de  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$

Nous trouvons donc les valeurs suivantes de  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$  pour le  $\text{LiC}_6$ :

$$1.431\text{\AA} < d_{cc} < 1.433\text{\AA}$$

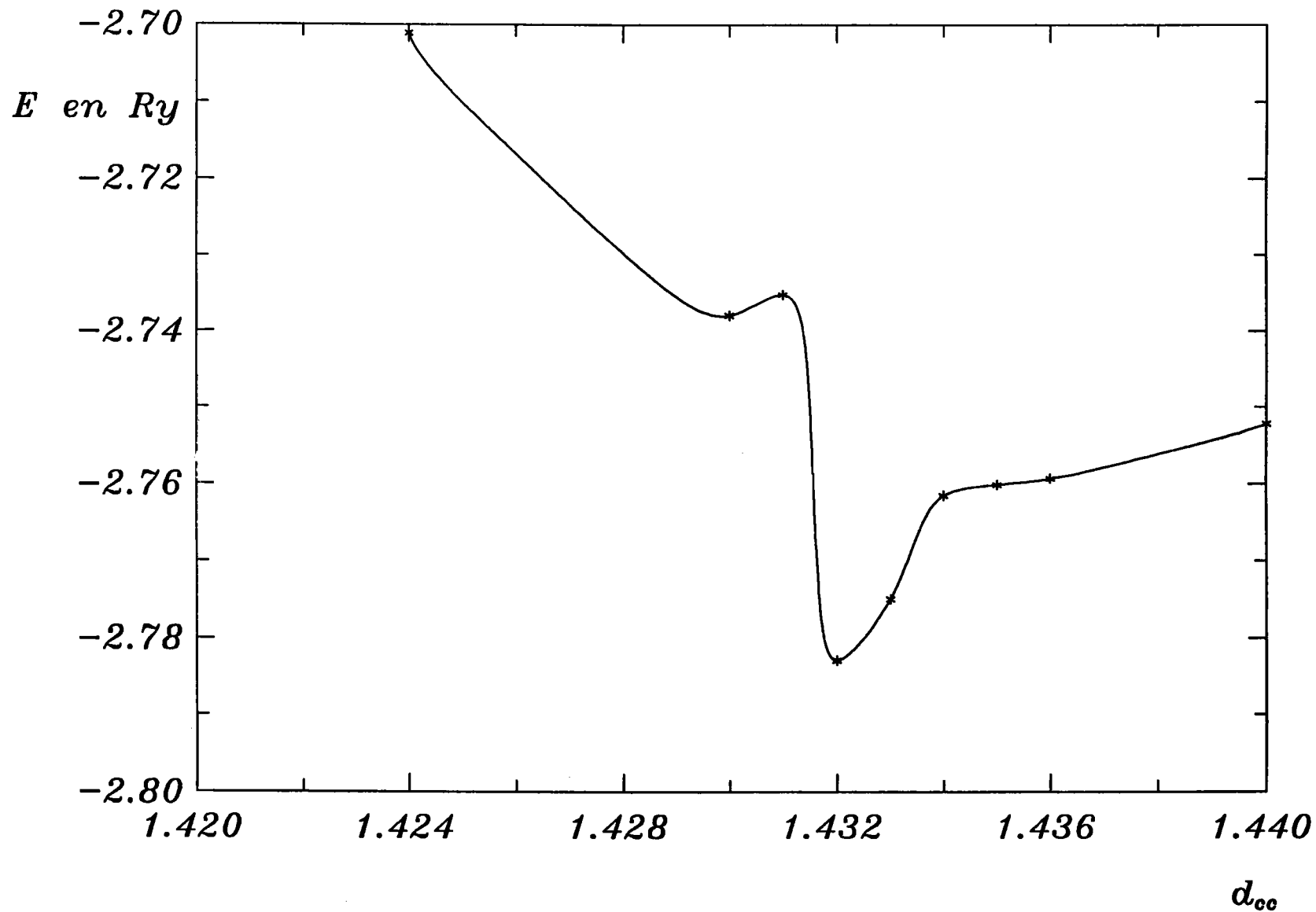
$$3.701\text{\AA} < d_{pp} < 3.705\text{\AA}$$

Ce qui est en assez bon accord avec les résultats expérimentaux<sup>(13,14)</sup> (c'est à dire 1.435Å et 3.706Å). Les courbes 15,16 et 17 montrent l'évolution en 2D et 3D de l'énergie en fonction de  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$ . Pour tracer ces courbes nous avons calculé deux points supplémentaires ( $E = -2.7208$  Ry pour  $d_{cc} = 1.432\text{\AA}$  et  $d_{pp} = 3.696\text{\AA}$  et  $E = -2.7011$  Ry pour  $d_{cc} = 1.424\text{\AA}$  et  $d_{pp} = 3.703\text{\AA}$ ) afin d'obtenir une courbe symétrique par rapport au minimum.



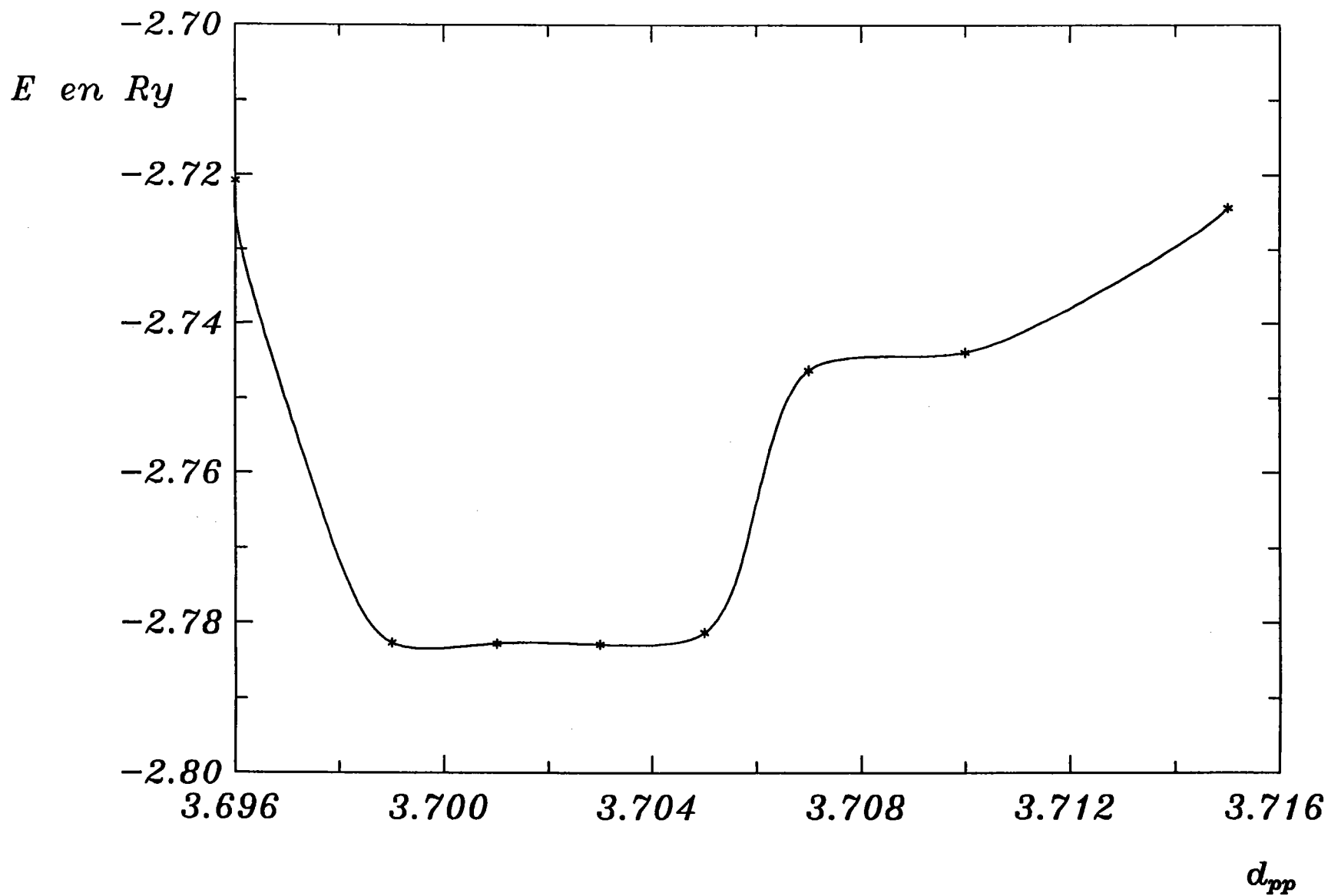
Courbe 15: Evolution tridimensionnelle de l'énergie du  $\text{LiC}_6$  en fonction de  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$

Evolution de l'énergie du  $\text{LiC}_6$  en fonction de  $d_{cc}$   
 $d_{pp}$  fixé à  $3.703\text{\AA}$



Courbe 16: Evolution bidimensionnelle de l'énergie du  $\text{LiC}_6$   
en fonction de  $d_{cc}$

Evolution de l'énergie du  $\text{LiC}_6$  en fonction de  $d_{pp}$   
 $d_{cc}$  fixé à  $1.432\text{\AA}$



Courbe 17: Evolution bidimensionnelle de l'énergie du  $\text{LiC}_6$   
en fonction de  $d_{pp}$

Nous pouvons en conclure que le fait de minimaliser l'énergie par rapport à  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$  nous permet de retrouver des valeurs proches de celles mesurées expérimentalement. Cependant il est à noter que notre méthode de calcul n'est pas applicable à la détermination des paramètres de stabilité  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$  d'un composé dont nous ignorons totalement les valeurs de ceux-ci car elle demande des calculs trop lourds et surtout trop longs.

## V Comparaisons avec les autres résultats théoriques et expérimentaux:

### V.1 Introduction:

Pendant de nombreuses années les valeurs les plus diverses ont été données pour le transfert de charge dans les CIGs allant 0.3 à 1. Cependant ces dernières années un bon nombre de travaux, principalement expérimentaux, tendent à montrer que le transfert de charge pour ces composés est de l'ordre de  $0.9 \pm 0.1$ . Nous nous proposons donc de donner ici quelques uns des modèles théoriques ainsi que des méthodes expérimentales, nous nous limiteront aux modèles les plus souvent rencontrés dont nous ne feront qu'une brève description.

### V.2 Autres modèles théoriques:

#### V.2.a Le modèle de bandes rigides :

Le modèle de bandes rigides (remplissage des bandes  $\pi$  du graphite supposées non déformées) est notamment utilisé par Pietronero-Stässler<sup>(15)</sup> pour calculer le transfert de charge en mettant au point une méthode de calcul semi-empirique reliant directement la valeur mesurée de la variation de la distance  $d_{cc}$  par rapport à celle du graphite et le transfert de charge.

Le modèle de bandes rigides sur lequel s'appuyent les auteurs, a été largement critiqué quant à son utilisation pour les composés d'insertion donneurs et principalement pour des stades peu élevés<sup>(16,28,29)</sup>. Le modèle de bandes rigides a été rejeté pour différentes raisons<sup>(16)</sup> pour les composés d'insertion donneurs de premier stade:

- déplacements  $\Delta E_F$  3 à 4 fois supérieurs à ceux observés expérimentalement;
- $n(E_F)$  proportionnel à  $q$  au lieu de  $\sqrt{q}$  ;
- valeurs de transfert de charge trop faibles;
- les densités d'état  $n(E_F)$  expérimentales s'écartent fortement de la droite "rigide" dans le cas des donneurs.

Il est à noter pour la dernière remarque que les densités d'états expérimentales des composés accepteurs s'écartent relativement peu de la droite "rigide" ce qui tendrait à montrer que la validité du modèle de bandes rigides serait essentiellement une faible densité d'états au niveau de Fermi, ce qui peut expliquer pourquoi ce modèle donne de biens meilleurs accord avec l'expérience dans le cas des accepteurs que dans le cas des donneurs.

#### V.2.b Le modèle "Holzwarth, Rabii, Girifalco"<sup>(22)</sup> :

Ce modèle de bandes résulte d'un calcul du type "KKR" à partir d'un potentiel Muffin-tin modifié; le potentiel anisotrope est utilisé à l'intérieur des sphères Muffin-tin pour obtenir un ensemble de fonctions propres, ces fonctions étant utilisées comme fonctions de base pour résoudre l'équation de Schrödinger avec un potentiel cristallin.

Ce model a permis d'obtenir la structure de bandes du  $\text{LiC}_6$ , la bande du Li-2s se situant à 1.7 eV au dessus du niveau de Fermi apparaît comme étant vide.

Les auteurs ajustent également à la structure de bandes obtenue un modèle LCAO simple (liaisons fortes) permettant de désigner les bandes par référence aux bandes du graphite et de l'inséré.

Ce modèle a eu un grand succès et ses prédictions seront vérifiées ultérieurement par l'expérience (valeur du déplacement du niveau de Fermi, ordre de grandeur du déplacement de Knight de  $^7\text{Li}$  dans  $\text{LiC}_6$ <sup>(16)</sup>, transfert de charge proche de 1).

#### V.2.c Le modèle "Ohno, Nakao, Kamimura"<sup>(17)</sup> :

Dans ce modèle, la participation des états du métal à la bande de conduction est explicite et importante, ce modèle résulte de l'emploi d'un pseudo-potentiel atomique superposé à un potentiel de Madelung dépendant du transfert de charge (pris comme paramètre ajustable) et de fonctions d'ondes "OPW 2D" dans le plan et "Bloch électrons libres 1D" entre plans.

Ce même modèle appliqué ultérieurement au  $\text{LiC}_6$  par T. Ohno<sup>(18)</sup> conduit à des résultats très proches de ceux du modèle précédemment décrit. L'auteur précise que le transfert de charge n'est pas égal à 100% mais est réduit de quelques %, ce sur quoi est d'accord l'expérience (voir tableau).

Ce modèle sera ensuite repris par H. Akera et H. Kamimura<sup>(19)</sup> pour  $\text{RbC}_8$  et donnera des résultats similaires à ceux du  $\text{KC}_8$ .



### VI.3 Méthodes expérimentales:

#### VI.3.a La RMN des alcalins<sup>(16,20)</sup>:

A partir des déplacements des raies d'alcalins, la population de l'orbitale atomique  $s$  de l'alcalin est déduite. Ces valeurs sont obtenues en utilisant des densités d'états déduites de mesures de chaleurs spécifiques.

Les valeurs obtenues par RMN des alcalins est généralement de l'ordre de 0.9 pour le transfert de charge<sup>(20)</sup> (0.92 pour le  $\text{LiC}_6$ , 0.95 pour le  $\text{RbC}_8$  et 0.90 pour le  $\text{CsC}_8$ ).

#### V.3.b La RMN du $^{13}\text{C}$ :

Dans le cas du transfert de charge complet vers les états  $\pi$  des carbones, le déplacement d'origine hyperfine serait proportionnel à la densité d'états globale par atome de carbone.

Bien que la RMN du  $^{13}\text{C}$  manque de précision<sup>(16)</sup> sur la valeur de cet écart, les expérimentateurs concluent avec prudence que la RMN du  $^{13}\text{C}$  peut s'accorder à un taux d'occupation des bandes  $\pi$  de  $0.9 \pm 0.1$  pour le stade 1, en très bon accord avec la RMN des alcalins et en total désaccord avec un taux d'occupation de l'orbital  $s$  de l'alcalin de 0.4 que préconisent certains auteurs.

### V.3.c Spectroscopie de photoémission X (XPS):

Par Spectroscopie de photoémission X, un élargissement asymétrique des états de coeur de l'alcalin et du carbone est observé. Pour les états de coeur de l'alcalin, cet élargissement est supposé résulter principalement de la densité d'état partielle s-alcalin et révélerait donc un caractère s-alcalin partiel.

Cette méthode de détermination du transfert de charge a entre autre été utilisée par M.E. Preil et J.E. Fischer<sup>(33)</sup> pour le composé  $KC_8$  ils obtiennent un taux d'occupation de l'orbitale s du potassium  $< 0.04$  électron par atome inséré soit un transfert de charge  $> 0.96$ .

### V.3.d Profils Compton:

Les études de profils Comptons permettent entre autre de tester les fonctions d'ondes prévues par les modèles théoriques. Par exemple G. Loupiau et ses collaborateurs<sup>(28,29,32)</sup> ont pu démontrer sur le composé  $LiC_6$ , l'inadéquation du modèle de bandes rigides et au contraire la parfaite adéquation avec les fonctions d'ondes calculées par N. Holzwarth et ses collaborateurs.

Ces résultats sont par ailleurs compatibles avec un transfert de charge total de l'électron de conduction du lithium vers le graphite.

V.4 Commentaires:

Le tableau ci-dessous récapitule une partie des valeurs de transfert de charge provenant des différentes méthodes citées ci-dessus avec dans la dernière colonne les résultats que nous avons obtenus.

Composé	PS Modèle <sup>(15)</sup>	valeurs de la littérature	nos valeurs
LiC <sub>6</sub>	0.43	0.92 <sup>(20)</sup> , 0.9±0.1 <sup>(16)</sup> ≅ 1 <sup>(21-31)</sup>	0.94
KC <sub>8</sub>	0.43	0.85 <sup>(32)</sup> , 0.9±0.1 <sup>(16)</sup> , >0.96 <sup>(33)</sup> , 1 <sup>(34)</sup>	0.96
RbC <sub>8</sub>	0.40*	0.9±0.1 <sup>(16)</sup> , 0.95 <sup>(20)</sup> , ≅ 1 <sup>(25)</sup>	0.97
CsC <sub>8</sub>	0.41	0.90 <sup>(20)</sup> , 0.9±0.1 <sup>(16)</sup> , 1 <sup>(34)</sup>	0.97
EuC <sub>6</sub>	0.47*	2 <sup>(35,36,37)</sup>	1.96

Tableau 10 : Valeurs de transfert de charge

\* Valeurs obtenues à l'aide de la relation de Pietronero et Strässler<sup>(15)</sup> en utilisant les valeurs expérimentales de  $d_{cc}$  de Guérard et ses collaborateurs<sup>(13,14)</sup>.

Nous pouvons remarquer que nos valeurs de transfert de charge sont en bon accord avec les autres valeurs trouvées dans la littérature particulièrement avec les valeurs expérimentales.

Nous devons également souligner qu'ici un grand désaccord apparaît entre les valeurs de Pietronero et Strässler et les valeurs expérimentales particulièrement pour le composé EuC<sub>6</sub> mais il faut ajouter que si ce modèle ne donne pas de résultats concluants pour les composés donneurs, il n'en est pas de même pour les accepteurs.

Nous pouvons également remarquer que peu si ce n'est aucun résultat n'apparaît pour les atomes di ou tri-atomiques car ces composés sont fort peu étudiés excepté le composé  $\text{EuC}_6$  qui possède des propriétés magnétiques intéressantes<sup>(35,36,37)</sup>.

## VI Evolution du transfert de charge des composés $\text{KC}_n$ en fonction de n:

### VI.1 Introduction:

Ces dernières années l'étude de la famille des composés à base de potassium a suscité un grand intérêt, il a par ailleurs été démontré<sup>(38,39,40)</sup> que la température critique de supraconductivité d'un CIG dépend en grande partie de l'élément intercalé.

Cette température évolue environ entre 0.15K pour le  $\text{KC}_8$  et 3K pour le  $\text{KC}_3$ . Le composé  $\text{KC}_2$  n'ayant pas été synthétisé de manière satisfaisante, aucune mesure de température critique n'a pu être réalisée.

### VI.2 Structure des $\text{KC}_n$ :

La structure de ces composés est encore mal connue (excepté pour le  $\text{KC}_8$ ), la seule chose dont nous soyons à peu près sûr est que les distances  $d_{cc}$  et  $d_{pp}$  sont quasiment identiques à celles du  $\text{KC}_8$ . Nous avons donc ici considéré que le  $\text{KC}_6$  a la même structure que le  $\text{LiC}_6$  (cf chapitre 1), pour le  $\text{KC}_2$  et le  $\text{KC}_3$  nous prendrons les structures suivantes:

### VI.2.a Structure du $KC_2$ :

De la même façon que pour les structures de type  $MC_6$  et  $MC_8$  la structure du  $KC_2$  est basée sur le graphite *AAA*. Dans le cas de ce composé l'ensemble des centres des prismes hexagonaux formés par le graphite sont remplis (cf Courbes 18 et 19).

Les vecteurs de base (exprimés dans un repère orthonormé) sont :

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

avec :  $a = \sqrt{3} d_{cc}$  et  $c = d_{pp}$

Les positions des atomes du motif dans le repère  $(O, \vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  sont :

$$A \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad B \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad K \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

Ces atomes correspondent aux positions 2c et 1b du groupe de symétrie  $P6/mmm$  ou  $D_{6h}^1$ .

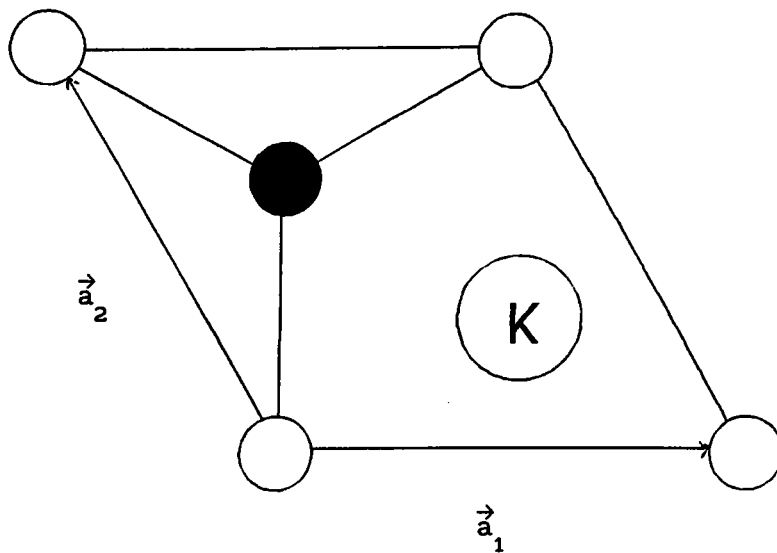
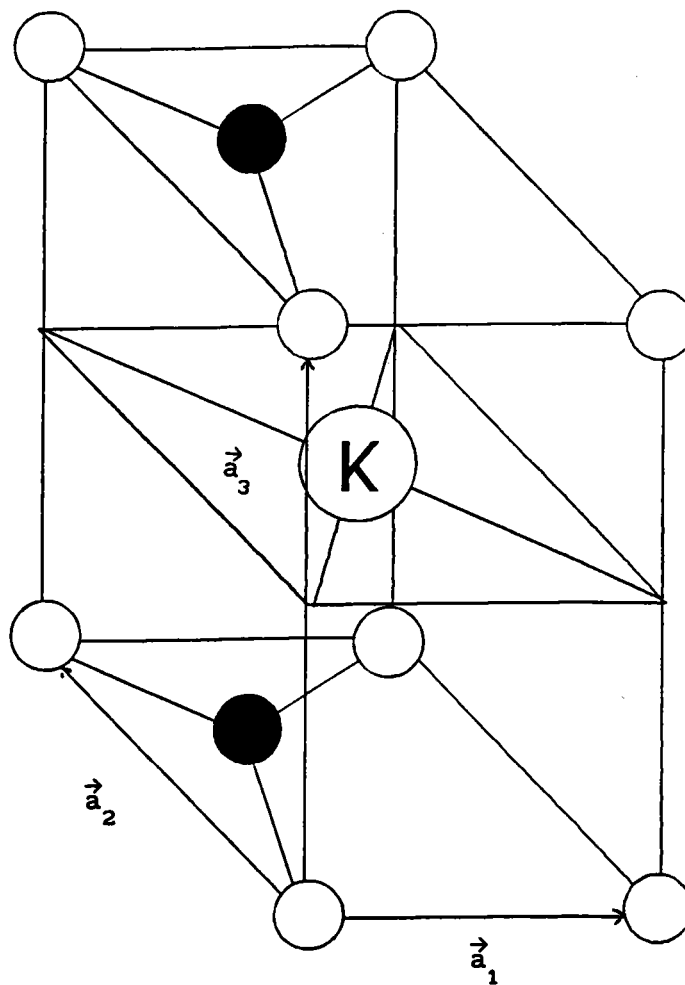


Figure 1: Structure plane du  $KC_2$



courbe 2: Maille tridimensionnelle du  $KC_2$

### VI.2.b Structure du $KC_3$ :

Du fait du positionnement relatif des atomes de carbone et des atomes de lithium la maille primitive du  $MC_3$  est à symétrie hexagonale. Celle-ci comporte un motif composé de six atomes de carbone (notés  $A, B, C, D, E$  et  $F$ ) et de deux atomes de potassium (notés  $K_1$  et  $K_2$ ) (cf courbes 20 et 21).

Les vecteurs de base (exprimés dans un repère orthonormé) sont :

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

$$\text{avec : } a = 3d_{cc} \quad \text{et} \quad c = d_{pp}$$

La position des atomes du motif dans le repère  $(0, \vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  sont :

$$A \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad B \begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad C \begin{pmatrix} 2/3 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad D \begin{pmatrix} 2/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad E \begin{pmatrix} 0 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad F \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$K_1 \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad K_2 \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

Ces atomes correspondent aux positions 6 et 2d du groupe de symétrie  $P6/mmm$  ou  $D_{6h}^1$ .

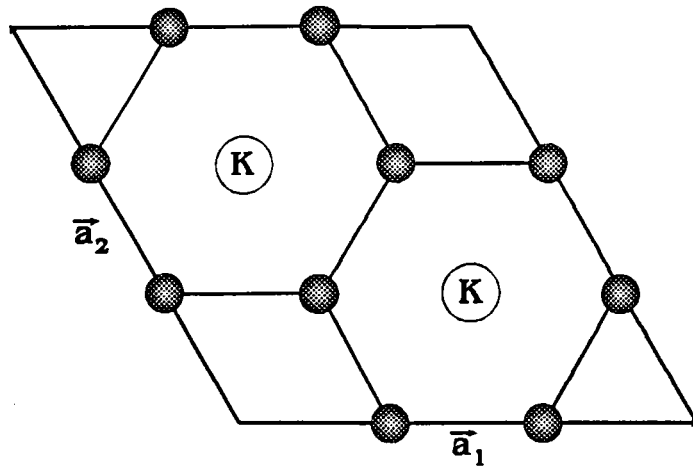


Figure 3: Structure plane du  $KC_3$

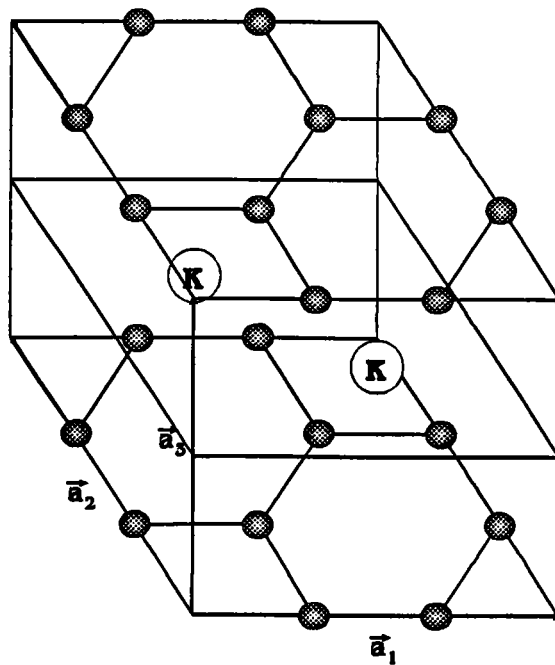


Figure 4: maille tridimensionnelle du  $KC_3$



VI.3 Evolution du transfert de charge en fonction de la concentration:

De la même manière que pour les autres CIGs, nous avons calculé l'énergie "totale" en fonction du transfert de charge pour les composés du type  $KC_n$  ( $n = 2, 3, 6$  et  $8$ ) afin de visualiser l'évolution du transfert de charge en fonction de la concentration de potassium. Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs de transfert de charge en fonction de  $n$ .

n	2	3	6	8
Transfert de charge x	0.957	0.975	0.993	0.964

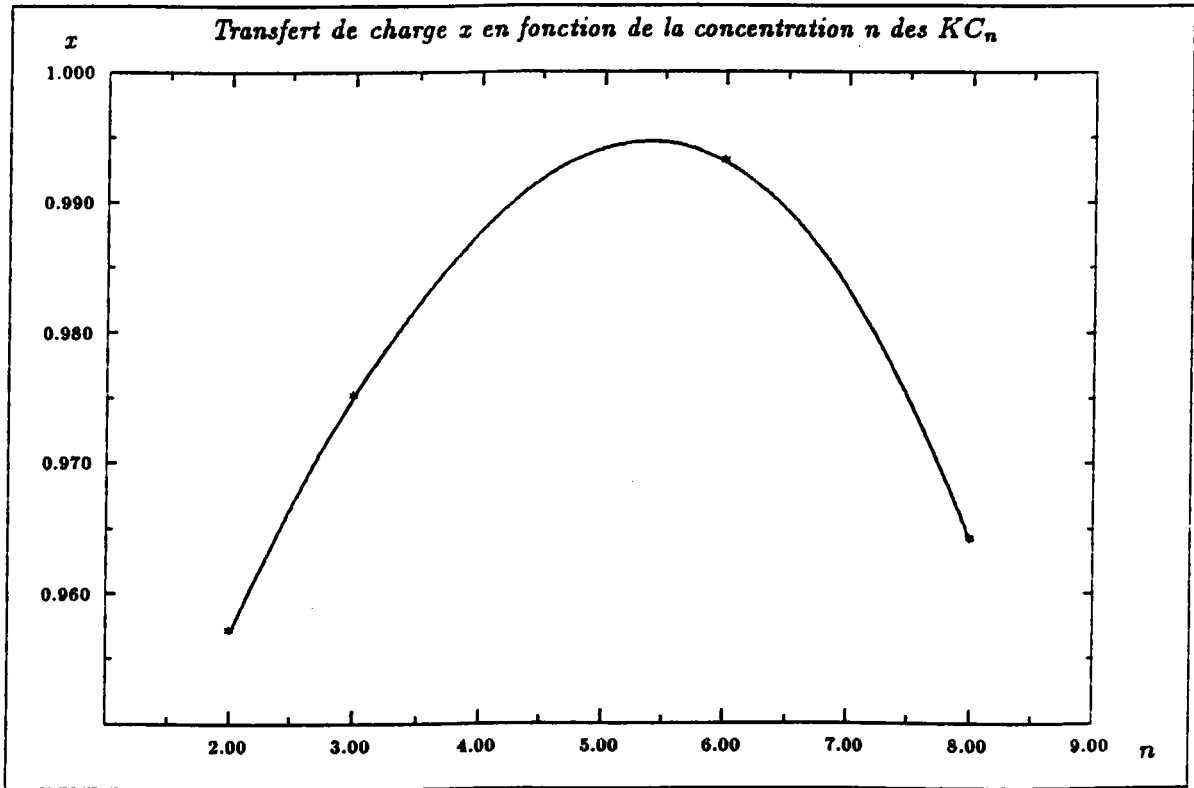
**Tableau 11: Evolution du transfert de charge en fonction de la concentration**

De même nous pouvons essayer de voir s'il y a une relation entre le transfert de charge et la température critique de supraconductivité. Le but n'étant pas d'évaluer la valeur de  $T_c$  mais de visualiser l'évolution de cette valeur (mesurée ou calculée) en fonction du transfert de charge que nous avons déterminé. Le tableau ci-dessous regroupe les différentes valeurs de  $T_c$  et de  $x$  pour les  $KC_n$ .

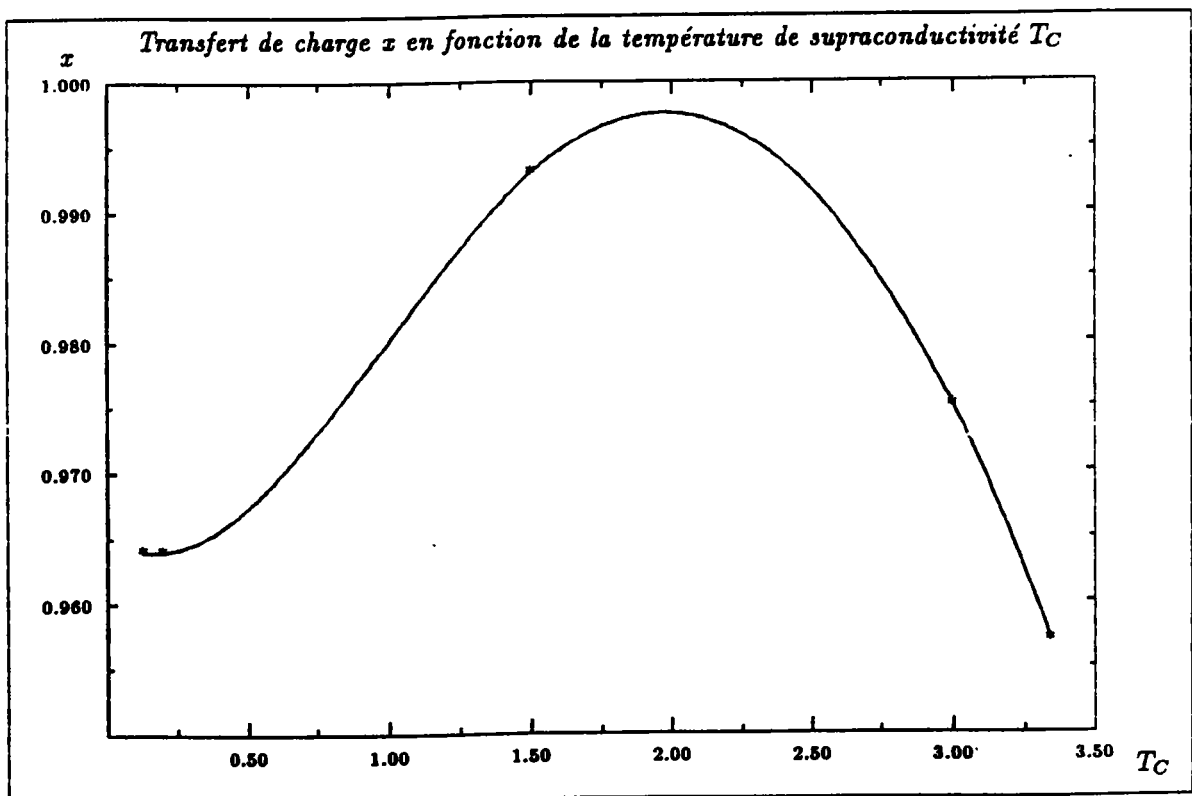
n	2	3	6	8
Transfert de charge x	0.957	0.975	0.993	0.964
$T_c$ (K) <sup>(38-41)</sup>	3.344*	3.0	1.5	0.128 0.198

**Tableau 12: Evolution de la température critique en fonction du transfert de charge**

\* La valeur de  $T_c$  du  $KC_2$  n'est pas une valeur mesurée expérimentalement mais une estimation théorique<sup>(41)</sup>.



Courbe 18: Evolution du transfert de charge en fonction de la concentration

Courbe 19: Evolution du transfert de charge en fonction de  $T_c$

Etant donné le peu de points dont nous disposons, nous ne pouvons déterminer avec précision la relation entre le transfert de charge et la concentration ou la température critique, nous pouvons cependant supposer les choses suivantes:

- Il semble que nous pourrions obtenir un transfert de charge maximum pour  $n \approx 5$ ;

- La valeur de  $T_c$  obtenue théoriquement<sup>(41)</sup> pour le composé  $KC_2$  s'intègre bien dans l'évolution des autres valeurs mesurées.

## VII Conclusions:

Nos calculs d'énergie prennent en compte:

- un grand nombre d'atomes ( $\cong 10^4$ );
- les interactions entre tous les atomes de la matrice graphitique et de celle des intercalés mais aussi l'interaction entre les deux matrices;
- trois contributions différentes de l'énergie (cinétique, potentielle et Madelung);
- la structure propre à chaque composé ( $d_{cc}$ ,  $d_{pp}$  ...);
- les caractéristiques électroniques de chaque atome (numéro atomique, masse atomique, rayon atomique et ionicité);
- la configuration électronique de chaque atome;

Ce qui peut nous laisser supposer que nous prenons en compte suffisamment de paramètres pour obtenir une bonne description de l'énergie du cristal.

Les énergies de cohésion des CIGs ainsi que celle du graphite comparées aux valeurs expérimentales sont en bon accord avec celles-ci, nous avons également trouvées des valeurs d'énergie de rupture des liaisons C-C dans le plan et entre plans en bon accord avec celles de la littérature.

Nous avons d'autre part pu retrouver avec une assez bonne précision les valeurs des distances C-C dans le plan et entre plans du composé  $\text{LiC}_6$  prouvant par la même occasion que le principe de minimalisation de l'énergie par rapport à une caractéristique physique du composé était valable.

Par ailleurs nos résultats de transfert de charge sont en très bon accord avec bon nombre de résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

Même si les composés di et tri-atomiques sont très peu étudiés, nous pouvons supposer que nos valeurs de transfert de charge sont assez proches de la réalité étant donné que pour l'un d'entre eux (Le composé  $\text{EuC}_6$ ) la valeur de 1.96 est en très bon accord avec la littérature<sup>(35,36,37)</sup>.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1) N. Bernardes, *Phys. Rev.* 112 N°5, (1958), 1534
- 2) R. Setton, *Proc. 7<sup>th</sup> Carbon Conference*, Cleaveland, (1965)
- 3) W. Rüdorff and E. Schulze, *Z. Anorg. Chem.* 277, (1954), 156
- 4) R. O. Brennan, *J. Chem. Phys.* 20, (1952), 40
- 5) M. Armand, *Thèse d'état*, Grenoble, (1978)
- 6) R. Setton, *Bull. Soc. Chim.*, (1960), 1758
- 7) F. J. Salzano and S. Aronson, *J. Chem. Phys.* 45 N°6, (1966), 2221
- 8) H. Feilchenfeld, *J. Phys. Chim.* 61, (1957), 1133
- 9) R. Setton, *Bull. Soc. Chim.*, (1960), 521
- 10) F. Seitz, *Théorie moderne des solides*, Masson et Cie, Paris, (1949), 67
- 11) K. A. Gschneidner Jr., *Solid State Physics* N°16, (1964), Academic Press New-York and London
- 12) A.R. Ubbelohde and F.A. Lewis, *Graphite and its crystal compounds*, Oxford at the Clarendon Press, (1960), 53
- 13) D. Guérard , C. Zeller et A. Hérold , *C. R. Acad. Sc. Paris* 283 série C, (1976) , 437
- 14) D. Guérard et A. Hérold , *C. R. Acad. Sc. Paris* 281 série C , (1975) , 929
- 15) L. Pietronero and S. Strässler, *Phys. Rev. Letters* 47 N°8, (1981), 593
- 16) P. Lauginie, "*Statut de l'électron de conduction dans les composés d'intercalation graphite-métal alcalin le dit de la résonance magnétique*", thèse de doctorat és sciences physiques, Université de Paris-sud centre d'Orsay, soutenue le 7 octobre 1988
- 17) T. Ohno, K. Nakao and H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jap.* 47, (1979), 1125
- 18) T. Ohno, *J. Phys. Soc. Jap.* 49 suppl. A, (1980), 899
- 19) H. Akera and H. Kamimura, *Synth. Metals* 7, (1985), 275
- 20) J. Conard, H. Estrade-Szwarczopf, P. Lauginie and G. Herman, *Solid State Sciences* 38 Springer Series L. Pietronero and E. Tosatti, New-York (1981), 264
- 21) L. A. Girifalco and N. A. W. Holzwarth, *Material Science and Engineering*, 31, (1977), 201-209
- 22) N. A. W. Holzwarth and S. Rabii, *Material Science and Engineering*, 31, (1977), 195-200
- 23) N. A. W. Holzwarth, S. Rabii and L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B*, 18, N°10, (1978), 5190-5205

- 24) Inder P. Batra and L. Samuelson, *Synthetic Metals* 1, (1979/80), 233-247
- 25) I. T. McGovern, W Eberhardt, E. W. Plummer and J. E. Fischer, *Physica* 99 B, (1980), 415-419
- 26) W. Eberhardt, I.T. McGovern, E.W. Plummer and J.E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* 44 N°3, (1980), 200
- 27) G. Loupiau, J. Chomilier and D. Guérard, *J. Physique Lett.* 45, (1984), L-301
- 28) G.Loupiau, J. Chomilier and D. Guérard, *Synthetic Metals* 12, (1985), 257
- 29) G. Loupiau and J. Chomilier, *Solid State Communications* 55 N°4, (1985), 299-302
- 30) S. Rabii, J. Chomilier and G. Loupiau, *Phys. Rev. B* 40 N°15, (1989), 10105
- 31) R. Setton, 6<sup>th</sup> *International Symposium on Intercalation Compounds ISIC 6*, On May 27-31 1991, Orléans
- 32) G. Loupiau, S. Rabii, J. Tarbès and S. Nozière, *Phys. Rev. B* 41 N°9, (1990), 5519-5523
- 33) M.E. Preil and J.E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* 52 N°13, (1984) 1141
- 34) M. T. Johnson, H. I. Starnberg and H. P. Hugues, *Solid State Communications* 57 N°7, (1986), 545-548
- 35) S.T. Chen, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, H. Suematsu, H. Minemoto, K. Ohmatsu and Y. Yosida, *Phys. Rev. B* 34 N°1, (1986), 423
- 36) G. Kaindl, J. Feldhaus, U. Ladewig and K.H. Frank, *Phys. Rev. Lett.* 50 N°2, (1983), 123
- 37) H. Suematsu, K. Ohmatsu and R. Yoshizaki, *Solid State Commun.* 38, (1981), 1103
- 38) I.T. Belash, A.D. Bronnikov, O.V. Zharikov and A.V. Palnichenko, *Sol. State Commun.* 2, (1987), 153
- 39) I.T. Belash, A.D. Bronnikov, O.V. Zharikov and A.V. Palnichenko, *Sol. State Commun.* 64, (1987), 1445
- 40) I.T. Belash, A.D. Bronnikov, O.V. Zharikov and A.V. Palnichenko, *Synth. Metals* 36, (1990), 283
- 41) L. Lang, "Etude des propriétés dynamiques et élastiques des composés d'insertion du graphite", Thèse de doctorat de l'université de Metz, soutenue à Metz le 26 septembre 1992

**Deuxième Partie**  
- -  
**LES COMPOSES D'INSERTION**  
**DU**  
**FULLERENE**



<p><u>CHAPITRE V:</u> PRESENTATION DES COMPOSES D'INSERTION DU FULLERENE</p>
--

**I Introduction:**

**II Les "boules" de  $C_{60}$ :**

**III Composés binaires:**

**IV Les composés ternaires:**

CHAPITRE V:  
PRESENTATION DES COMPOSES D'INSERTION DU FULLERENE

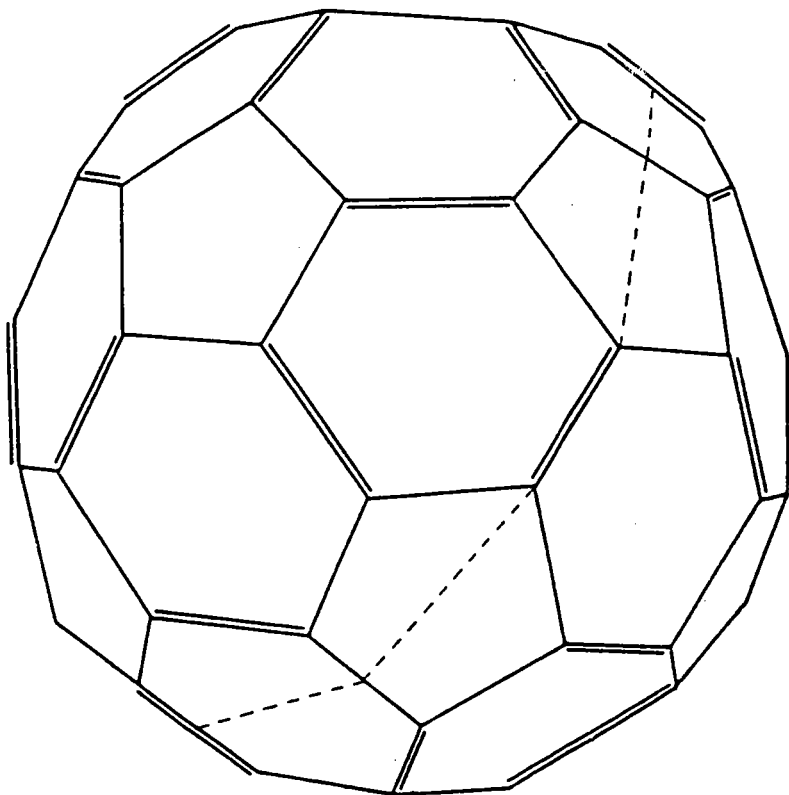
### I Introduction:

Depuis la découverte du Fullerène<sup>(1)</sup>, sa suprenante structure et les nombreuses et intéressantes propriétés de ses composés d'insertion ont suscité bon nombre d'articles, notamment depuis que l'expérience a montré que les composés d'insertion du fullerène avec des métaux alcalins étaient supraconducteurs<sup>(2,5)</sup>. L'attention a donc été focalisée sur les composés du type  $A_3C_{60}$  et  $AB_2C_{60}$ , A et B représentant différentes combinaisons des atomes suivants: K, Rb, Cs.

Alors que le transfert de charge a été intensivement étudié pour les composés d'insertion du graphite (cf chapitre IV), il n'en est pas de même pour les composés d'insertion du fullerène, nous nous proposons donc ici d'évaluer ce transfert pour une série de composés du type  $A_3C_{60}$  et  $AB_2C_{60}$  et d'essayer de le relier à d'autres propriétés de ces composés.

### II Les "boules" de C<sub>60</sub>:

Des expériences récentes<sup>(1)</sup> ont montré l'existence d'une symétrie inhabituelle constituée par 60 atomes de carbone du type icosaédrique. Les atomes de carbones se répartissent sur une "boule" formée par 20 faces hexagonales et 12 faces pentagonales (cf Figure 1). L'exemple le plus commun de ce type d'arrangement est le ballon de football d'où la première désignation de ce composé le "footballène". La stabilité de ce composé a été confortée par de nombreux auteurs et elle serait comparable à celle du graphite<sup>(10,11)</sup>.



**Figure 1:** Structure icosaédrique du  $C_{60}$

Le composé  $C_{60}$  forme un réseau cubique faces centrées et appartient au groupe de symétrie  $T_h^6$ , les quatres "boules" de  $C_{60}$  composant la maille sont situées selon les positions a du groupe de symétrie (cf Annexe 1):

$$(0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) \text{ et } (1/2,1/2,0)$$

Chaque boule est constituée (cf figure 1) de 60 atomes de carbone positionnés selon la symétrie  $I_h$ , et formant des hexagones et pentagones. Chaque pentagone est entouré de cinq hexagones. Tous les atomes de carbone sont positionnés sur une sphère de rayon  $R = 3.53\text{Å}^{(6)}$ ; la distance carbone-carbone premiers voisins  $d_{cc}$  est sensiblement identique avec  $d_{cc} = 1.436\text{Å}^{(6)}$ .

Il s'est ensuite avéré que le fullerène était capable d'insérer différents atomes. Les nombreuses et intéressantes propriétés de ses composés d'insertion ont suscité bon nombre d'articles, notamment depuis que l'expérience a montré que les composés d'insertion du fullerène avec des métaux alcalins étaient supraconducteurs<sup>(2,5)</sup>.

L'attention a donc été focalisée sur les composés du type  $A_3C_{60}$  et  $AB_2C_{60}$ , A et B représentant différentes combinaisons des atomes suivants: K, Rb, Cs. Alors que le transfert de charge a été intensivement étudié pour les composés d'insertion du graphite, il n'en est pas de même pour les composés d'insertion du fullerène, nous nous proposons donc ici d'évaluer ce transfert pour une série de composés du type  $A_3C_{60}$  et  $AB_2C_{60}$  et d'essayer de le relier à d'autres propriétés de ces composés.

### III Composés binaires:

Les composés binaires du type  $A_3C_{60}$  appartiennent au groupe de symétrie  $T_h^6$ , la structure du  $C_{60}$  étant inchangée (excepté le paramètre de la maille cubique qui augmente lors de l'intercalation). Les atomes intercalés se positionnent selon deux sites, tétraédriques (8 atomes selon la position c) et octaédriques (4 atomes selon la position b) (cf Figure 2 dont les sites octaédriques sont en gras):

tétraédrique:

(1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 1/4),  
 (1/4, 1/4, 3/4), (1/4, 3/4, 1/4), (3/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 3/4),

octaédrique

(1/2, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2),

	$C_{60}$	$K_3C_{60}$	$Rb_3C_{60}$	$Cs_3C_{60}$
$a(\text{Å})^{(7,8)}$	14.18	14.24	14.425	14.80
$C_{60} - C_{60}(\text{Å})$	10.03	10.07	10.20	10.47
$A - C_{60}(\text{Å})$	—	6.17	6.25	6.41
$A - A(\text{Å})$	—	10.07	10.20	10.47

Table 1: Structure des composés binaires

La table 1 donne le paramètre  $a$  de la maille cubique ainsi que les plus petites distances entre les différents types d'atomes, visualisant ainsi les plus fortes interactions, car plus les atomes sont proches plus les interactions sont importantes.

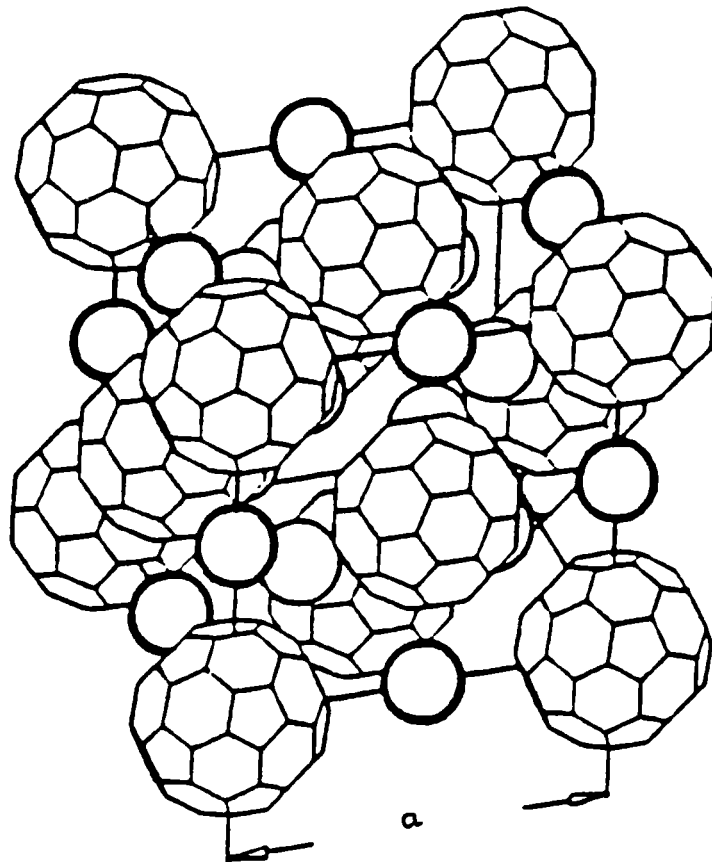


Figure 2: Structure des composés d'insertion du fullerène

#### IV Les composés ternaires:

Les composés ternaires du type  $AB_2C_{60}$  appartiennent au groupe de symétrie  $T_h^6$ , la structure du  $C_{60}$  étant inchangée (excepté le paramètre de la maille cubique qui augmente lors de l'intercalation comme pour les composés binaires). Les atomes intercalés se positionnent selon deux sites tétraédriques (atomes B) et octaédriques (atomes A):

	$\text{RbK}_2\text{C}_{60}$	$\text{CsK}_2\text{C}_{60}$	$\text{KRb}_2\text{C}_{60}$	$\text{CsRb}_2\text{C}_{60}$	$\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$
$a(\text{Å})^{(9)}$	14.243	14.292	14.323	14.431	14.555
$\text{C}_{60} - \text{C}_{60}(\text{Å})$	10.07	10.11	10.13	10.20	10.29
$\text{A} - \text{C}_{60}(\text{Å})$	7.12	7.15	7.16	7.22	7.28
$\text{B} - \text{C}_{60}(\text{Å})$	6.17	6.19	6.20	6.25	6.30
$\text{A} - \text{A}(\text{Å})$	10.07	10.11	10.13	10.20	10.29
$\text{A} - \text{B}(\text{Å})$	6.17	6.19	6.20	6.25	6.30
$\text{B} - \text{B}(\text{Å})$	7.12	7.15	7.16	7.22	7.28

Table 2: Structure des composés ternaires

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1) H.W Kroto, J.R. Heath, S.C. O' Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* 318, (1985), 162
- 2) A.F. Haddon et al, *Nature* 350, (1991), 600
- 3) R.C. Haddon et al, *Nature* 350, (1991), 320
- 4) M.J. Rosseinsky et al, *Pys. Rev. Letters* 66, (1991), 2830
- 5) K. Holczer et al, *Science* 252, (1991), 1154
- 6) W. Andreoni, F. Gygi ang M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 68 N°6, (1992), 823
- 7) P.W. Stephens and L. Mihaly, *Phys. Rev. B* 45 N°1, (1992), 543
- 8) G. Sparn, J.D. Thompson, R.L. Whetten, S.M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner and K. Holczer, *Phys. Rev. Lett.* 68 N°8, (1992), 1228
- 9) K. Tanigaki, I. Hirosawa, T.W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J. Tsai and S. Kuroshima, *Letters to Nature* 356, (1992), 419
- 10) M.R. Pederson, K.A. Jackson and L.L. Boyer, *Phys. Rev. B* 45 N°12, (1992), 6919
- 11) J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* 45 N°20, (1992), 12062



<p style="text-align: center;"><b>CHAPITRE VI:</b> <b>ENERGIES ET TRANSFERT DE CHARGE DANS LES CIFs</b></p>
---

**I Evolution des énergies en fonction du transfert de charge:**

I.1 *Calcul du potentiel  $W(r, x)$ :*

I.2 *Calcul de l'énergie en fonction de  $x$ :*

I.2.a *Calcul de l'énergie cinétique et potentielle:*

I.2.b *Calcul de l'énergie de Madelung:*

**II Evaluation du transfert de charge par minimalisation de l'énergie:**

**III Evaluation des énergies de formation des CIFs:**

**IV Conclusions:**

**CHAPITRE VI:**  
**ENERGIES ET TRANSFERT DE CHARGE DANS LES CIFs**

I Evolution des énergies en fonction du transfert de charge:

I.1 Calcul du potentiel  $W(r, x)$ :

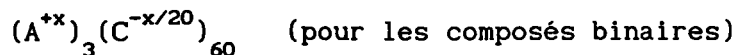
Comme nous l'avons vu au chapitre II, afin d'obtenir une expression de l'énergie des CIFs en fonction du transfert de charge à l'aide de la formule II.23, il nous faut tout d'abord exprimer le potentiel atomique de chaque atome en fonction de l'ionicité  $x$  et de la distance  $r$  comme nous l'avons fait au chapitre V pour les CIGs. Nous imposerons évidemment ici le même critère de sélection que pour les CIGs (Khi-carré  $< 10^{-12}$ ).

Nous avons donc commencé l'étude de ces évolutions par l'expression des courbes en fonction de  $r$  et de  $x$  simultanément sous la forme suivante:

$$r W(r, x) = \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M (c_m x^m) r^n$$

VI.1

Pour ce faire nous avons étudié les composés sous la forme:



VI.2

Avec les configurations atomiques suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{K}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^{1-x} \\ \text{Rb}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^{1-x} \\ \text{Cs}(+x) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^{1-x} \end{array} \right.$$

$$\text{C}\left(-\frac{x}{20}\right) : 1s^2 sp^2 2p_z^{1+x/20}$$

VI.3

avec  $0 \leq x \leq 1$  par pas de 0.1.

Les potentiels coulombien et d'échange des insérés respectent les critères physiques suivants:

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW_{\text{cou}}(r) = -2Z$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rW_{\text{cou}}(r) = -2x$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW_{\text{ech}}(r) = 0$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rW_{\text{ech}}(r) = 0$$

VI.4

De même pour le carbone sous la forme  $\text{C}^{-x/20}$ :

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW_{\text{cou}}(r) = -2Z$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rW_{\text{cou}}(r) = +2x/20$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} rW_{\text{ech}}(r) = 0$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rW_{\text{ech}}(r) = 0$$

VI.5

Comme précédemment nous avons "partagé" les courbes en plusieurs parties chacune représentée par un polynôme (en deux parties pour le potentiel coulombien et trois pour le potentiel d'échange).

## 1.2 Calcul de l'énergie en fonction de x:

### 1.2.a Calcul de l'énergie cinétique et potentielle:

La méthode de calcul est identique pour les composés binaires à celle utilisée<sup>(1)</sup> pour les composés d'insertion du graphite: La position de chaque atome de carbone dans la boule de  $C_{60}$  est connue: chaque maille possède 240 atomes de carbone et 12 atomes intercalés. Nous avons donc étudié les composés sous la forme  $(A^{+x})_3(C^{-x/20})_{60}$ . La sommation de toutes les interactions sera effectuée sur environ 320 mailles.

La méthode de calcul du transfert de charge des composés ternaires est quant à elle légèrement différente étant donné que nous avons trois atomes différents soit 9 interactions différentes. Le composé est étudié sous la forme  $(A^{+x})(B^{+x})_2(C^{-x/20})_{60}$ .

A l'aide de l'expression du potentiel, dont le mode d'obtention est expliqué au paragraphe précédent, nous pouvons exprimer l'énergie potentielle de chaque composé en fonction de sept variables  $(a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, x)$ . On prendra comme convention l'indice 1 pour les atomes de carbone, 2 pour les insérés A et 3 pour les insérés B.

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{k_{ss'}} \sum_{s=1}^3 \sum_{s'=1}^3 \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_{s'}} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{\int_{R_{ij}}^{R_{ij}^{2p}} |\varphi_s(\vec{R}_{ij})|^2 d\vec{R}_{ij} \int_{R_{ij}}^{R_{ij}^{2q}} |\varphi_{s'}(\vec{R}_{ij})|^2 d\vec{R}_{ij}}{R_{ij} (2p+1)! (2q+1)!}$$

$$\frac{\partial^{2(p+q)} (R_{ij} W_s(R_{ij}, x))}{\partial R_{ij}^{2(p+q)}}$$

VI.6

Afin d'obtenir l'énergie potentielle en fonction uniquement des cinq variables citées précédemment, nous effectuons une sommation sur tous les  $R_{ij}$  jusqu'à la convergence de la somme. Pour cela nous calculons toutes les distances  $R_{ij}$  entre les différents atomes du cristal par sphères successives de voisins jusqu'à ce que l'ajout de la contribution d'une sphère entraîne une variation de l'énergie  $(E_n(x) - E_{n-1}(x))/E_n < 10^{-3}\%$ . Pour calculer cette sommation nous avons au préalable mis au point un programme informatique permettant de calculer les positions de tous les atomes de carbone et d'insérer dans la maille en fonction de  $d_{cc}$  et du paramètre  $a$  de la maille.

Nous obtenons donc après sommation sur les distances l'énergie potentielle, que nous avons scindée en quatre contributions (C-C, C-M, M-C et M-M); chacune est fonction des cinq variables citées précédemment. A l'énergie potentielle nous ajoutons la contribution de l'énergie cinétique.

$$\begin{aligned}
 E(a_s, b_s, x) = & E_{\text{cin}}(a_1, b_1, x) + E_{\text{cin}}(a_2, b_2, x) + E_{\text{cin}}(a_3, b_3, x) \\
 & + E_{\text{pot12}}(a_1, b_1, a_2, b_2, x) + E_{\text{pot13}}(a_1, b_1, a_3, b_3, x) \\
 & + E_{\text{pot21}}(a_2, b_2, a_1, b_1, x) + E_{\text{pot23}}(a_2, b_2, a_3, b_3, x) \\
 & + E_{\text{pot31}}(a_3, b_3, a_1, b_1, x) + E_{\text{pot32}}(a_3, b_3, a_2, b_2, x) \\
 & + E_{\text{pot11}}(a_1, b_1, x) + E_{\text{pot22}}(a_2, b_2, x) + E_{\text{pot33}}(a_3, b_3, x)
 \end{aligned}$$

VI.7

Les paramètres variationnels ( $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2$  et  $b_3$ ) sont calculés comme précédemment de telle façon qu'ils minimisent l'énergie.

Composé	$a_1$ en u. a.	$a_2$ en u. a.	$a_3$ en u. a.
$K_3C_{60}$	1.3568	2.5138	-----
$Rb_3C_{60}$	1.3568	2.7968	-----
$Cs_3C_{60}$	1.3567	3.1939	-----
$RbK_2C_{60}$	1.3569	2.7961	2.5130
$CsK_2C_{60}$	1.3671	3.1953	2.5135
$KRb_2C_{60}$	1.3567	2.5144	2.7950
$CsRb_2C_{60}$	1.3666	3.7960	2.7964
$RbCs_2C_{60}$	1.3570	2.7933	3.1956

Tableau 1 : Paramètres variationnels  $a_s$

Nous obtenons donc ici une formulation polynômiale des énergies cinétique et potentielle uniquement fonction de l'ionicité  $x$  auxquelles nous pouvons rajouter l'énergie de Madelung.

I.2.b Calcul de l'énergie de Madelung:

L'énergie de Madelung est calculée par le même programme fortran que pour les CIGs (cf chapitre III) .Pour tous les calculs d'énergie nous avons utilisé les positions de chaque atome de carbone et d'inséré dans la maille. L'énergie de Madelung peut se mettre sous la forme suivante en fonction du transfert de charge:

$$E_M(x) = \mu x^2$$

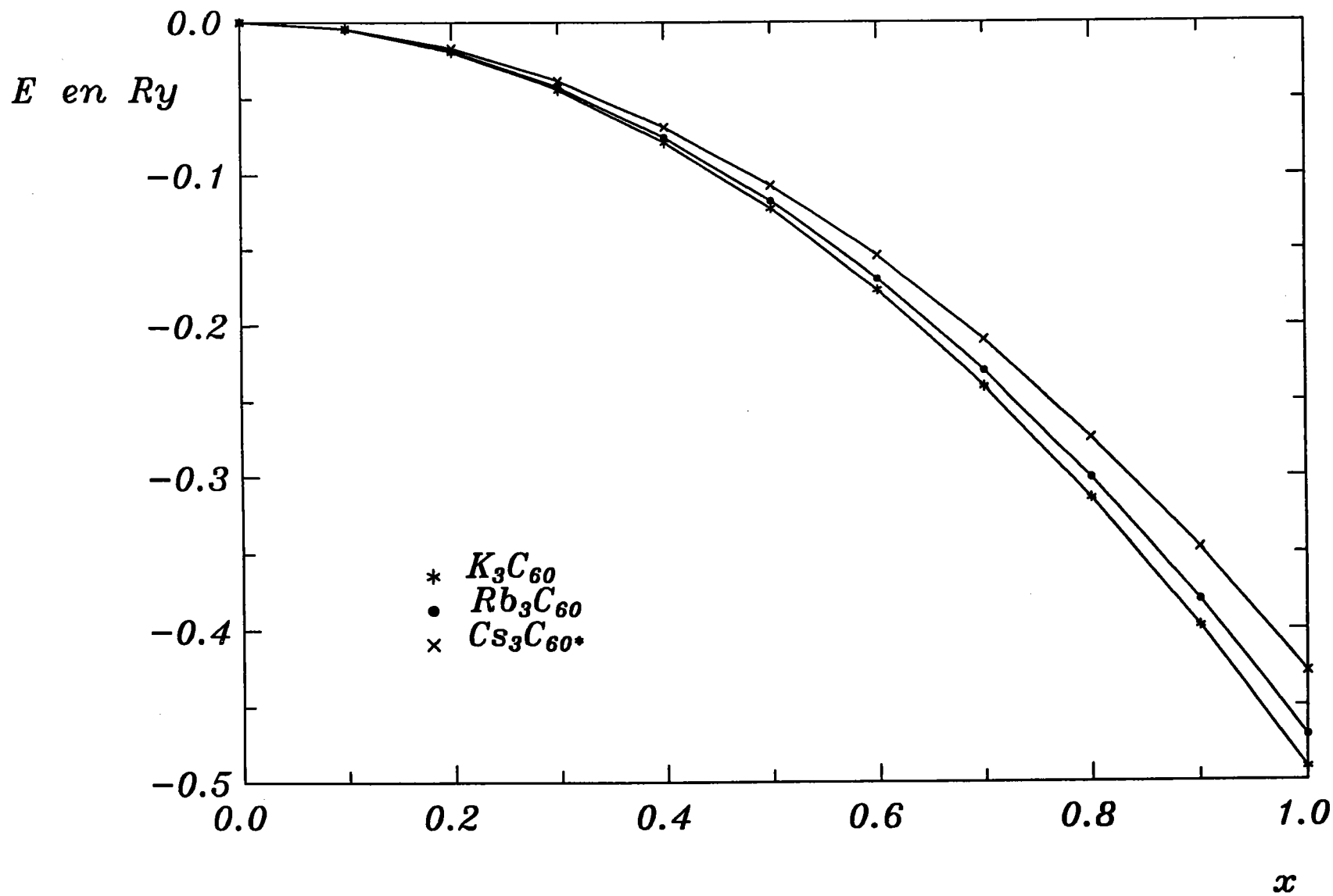
VI.8

Composé	$\mu$ en Ry/maille	$\mu$ en kcal/mole
$K_3 C_{60}$	-0.49087	-153.99
$RbK_2 C_{60}$	-0.49052	-153.88
$CsK_2 C_{60}$	-0.48480	-152.09
$KRb_2 C_{60}$	-0.48120	-150.96
$Rb_3 C_{60}$	-0.46951	-147.29
$Cs_3 C_{60}$	-0.42789	-134.23
$CsRb_2 C_{60}$	-0.46881	-147.07
$RbCs_2 C_{60}$	-0.45481	-142.68

Tableau 2: Coefficients de l'énergie de Madelung

Nous avons dans un premier temps calculé les énergies de Madelung en assimilant les "boules" de fullerène à des atomes portant la charge totale correspondant à l'ionisation des 60 atomes de carbone. Mais nous obtenions des valeurs d'énergies environs 16 fois celle obtenue en considérant tous les atomes séparément. Ce qui paraît normal étant donné que l'on néglige par la même occasion les interactions électrostatiques de tous les atomes de carbones entre eux et dont la somme est répulsive et donc positive, c'est probablement cette quantité qui diminue (en valeur absolue) la valeur de l'énergie de Madelung. On peut donc conclure qu'il est indispensable de prendre en compte tous les atomes de carbone séparément.

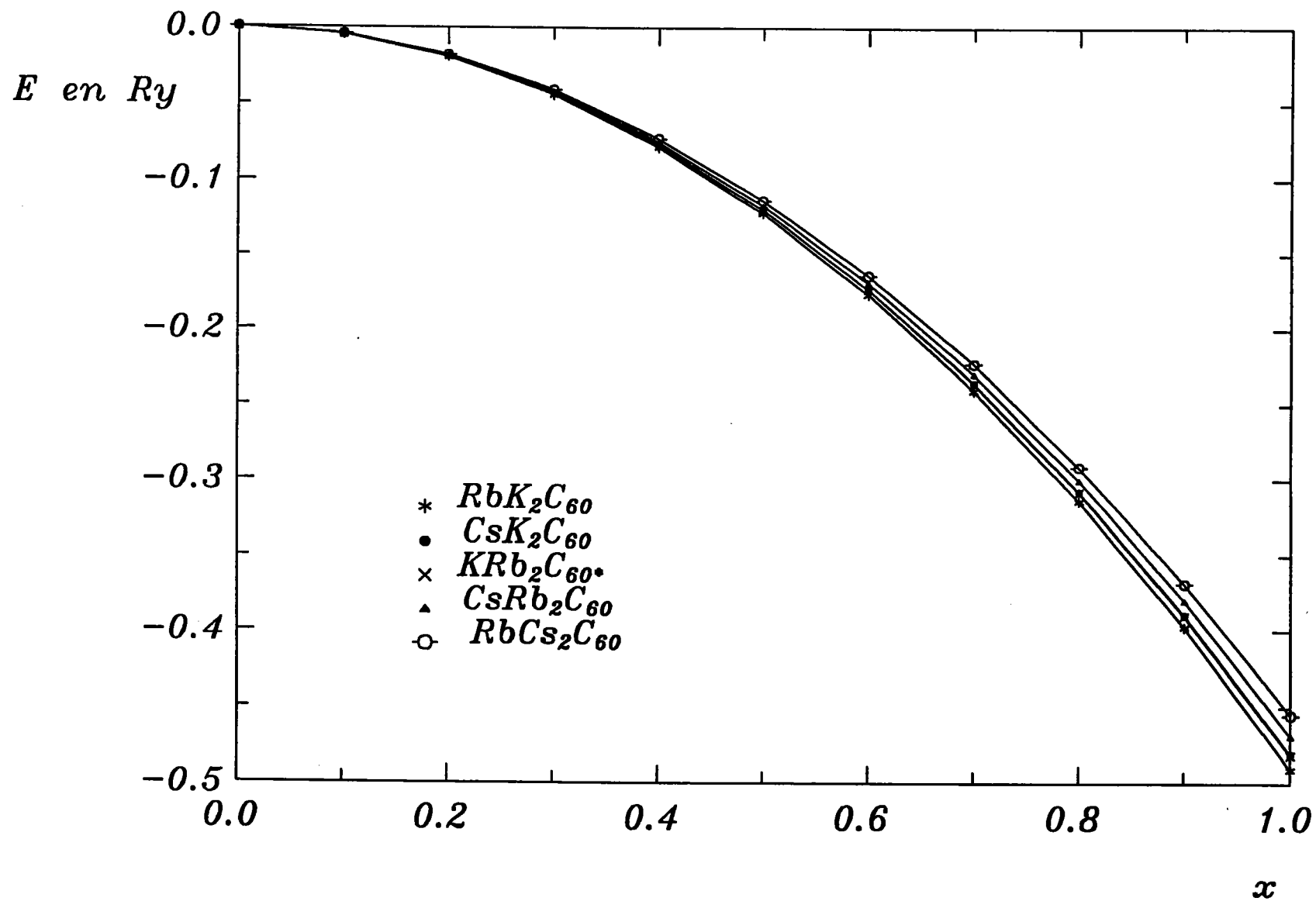
*Energie de Madelung des composés binaires  
en fonction du transfert de charge*



Courbe 1: Evolution de l'énergie de Madelung des composés binaires



*Energie de Madelung des composés ternaires  
en fonction du transfert de charge*



Courbe 2: Evolution de l'énergie de Madelung des composés ternaires

## II Evaluation du transfert de charge par minimalisation de l'énergie:

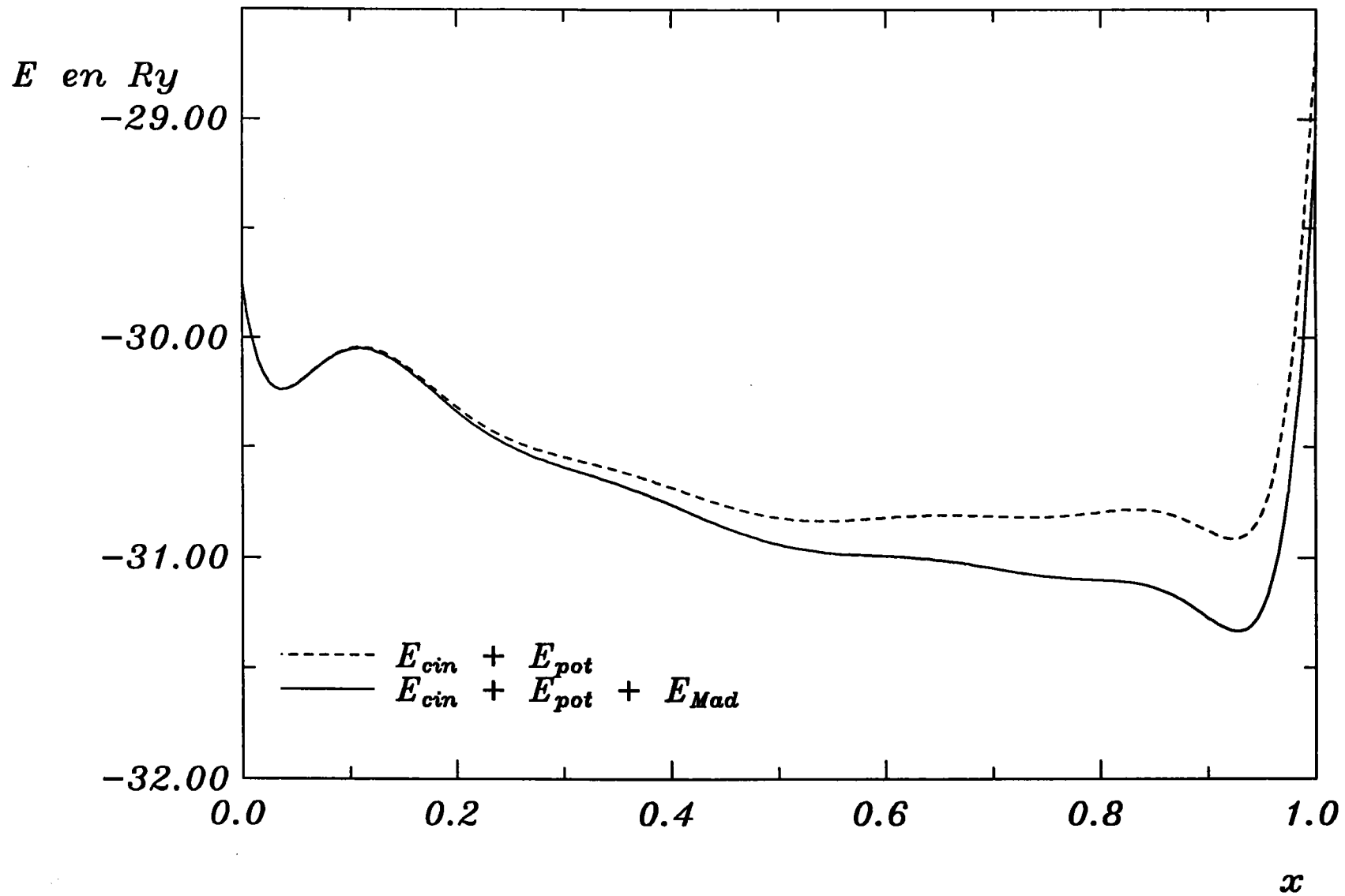
Comme pour les composés d'insertion du graphite il est intéressant de connaître la valeur exacte du transfert de charge. Outre le fait de pouvoir connaître la structure électronique du composé, ce transfert a également une importante répercussion sur les fréquences de phonons<sup>(2)</sup>. Il avait été également démontré<sup>(3)</sup> qu'il existe une relation entre le transfert de charge dans les CIG et la température critique, il est donc probable qu'une relation similaire existe pour les fullerènes.

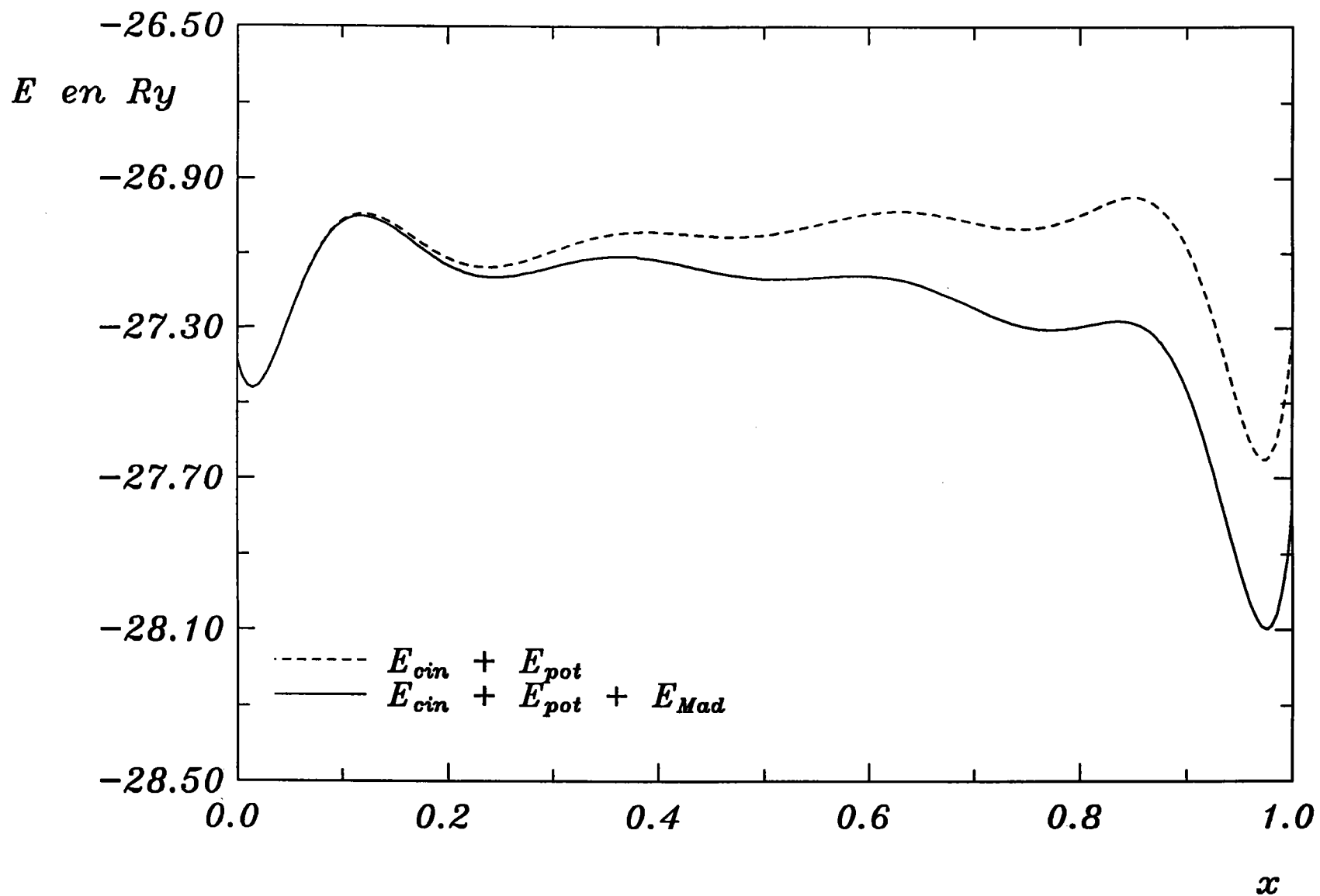
La valeur du transfert de charge dans les composés d'insertion des fullerènes a très peu été calculée (si ce n'est pas du tout), nous nous proposons donc ici d'évaluer ces valeurs.

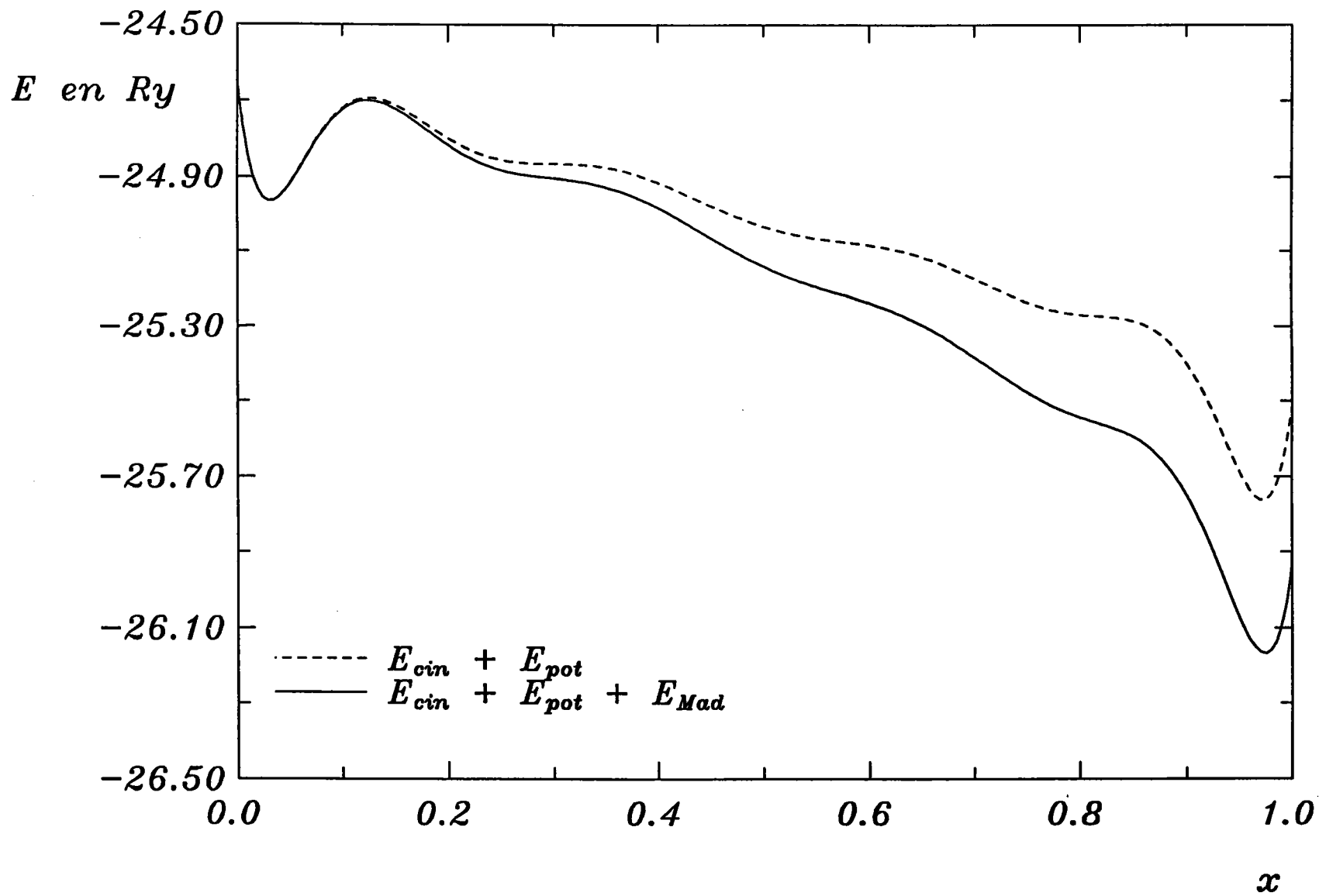
Nous avons donc obtenu une formulation polynômiale de l'énergie en fonction du transfert de charge, dont le degré (généralement 9 ou 10) est défini par le critère cité précédemment, c'est à dire avoir un khi-carré  $< 10^{-12}$ .

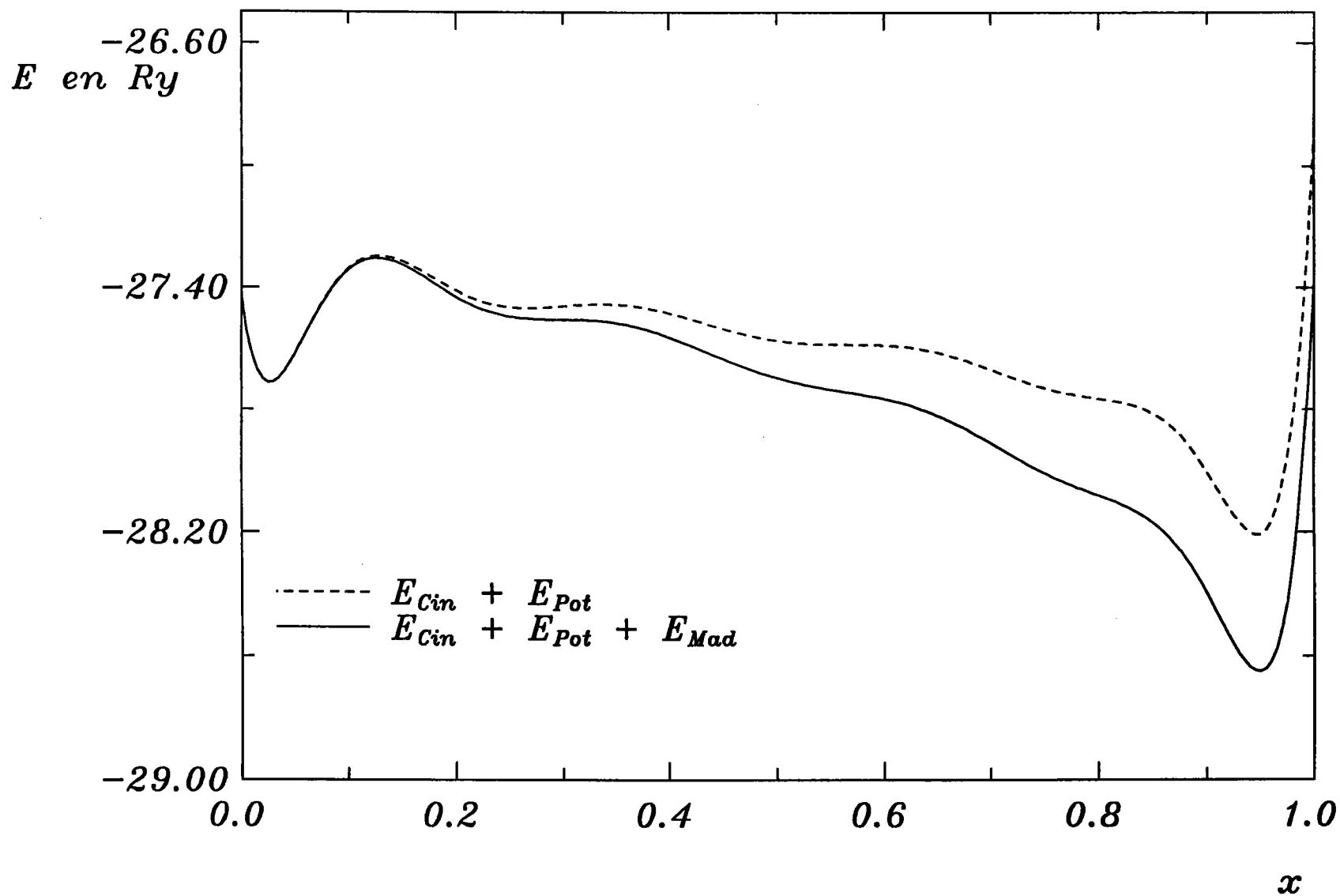
Pour déterminer la valeur du transfert de charge à partir du polynôme, nous avons calculé la valeur de  $x$  pour laquelle l'énergie est minimale, ce qui représente en fait la valeur du transfert de charge pour laquelle la structure est la plus stable. Nous avons calculé cette valeur avec et sans la contribution de l'énergie de Madelung (cf Courbes 3 à 10), afin de connaître l'influence de cette énergie sur le transfert de charge. En fait, si nous regardons l'évolution de l'énergie de Madelung en fonction du transfert de charge (Courbes 1 et 2), nous pouvons remarquer comme pour les CIGs qu'à elle seule elle ne permet pas la détermination du transfert de charge. En effet la courbe  $E_{\text{Mad}} = f(x)$  décroît continuellement et ne présente pas de minimum absolu.

Quant à l'influence de l'énergie de Madelung sur la valeur du transfert de charge, elle est faible (cf Courbes 3 à 10) mais il est essentiel de prendre en compte cette contribution si l'on veut avoir une valeur significative de l'énergie.

Evolution de l'énergie du  $K_3C_{60}$  en fonction de  $x$ Courbe 3: Evolution de l'énergie du  $K_3C_{60}$  en fonction du transfert de charge

Evolution de l'énergie du  $Rb_3C_{60}$  en fonction de  $x$ Courbe 4: Evolution de l'énergie du  $Rb_3C_{60}$  en fonction du transfert de charge

Evolution de l'énergie du  $Cs_3C_{60}$  en fonction de  $x$ Courbe 5: Evolution de l'énergie du  $Cs_3C_{60}$  en fonction du transfert de charge

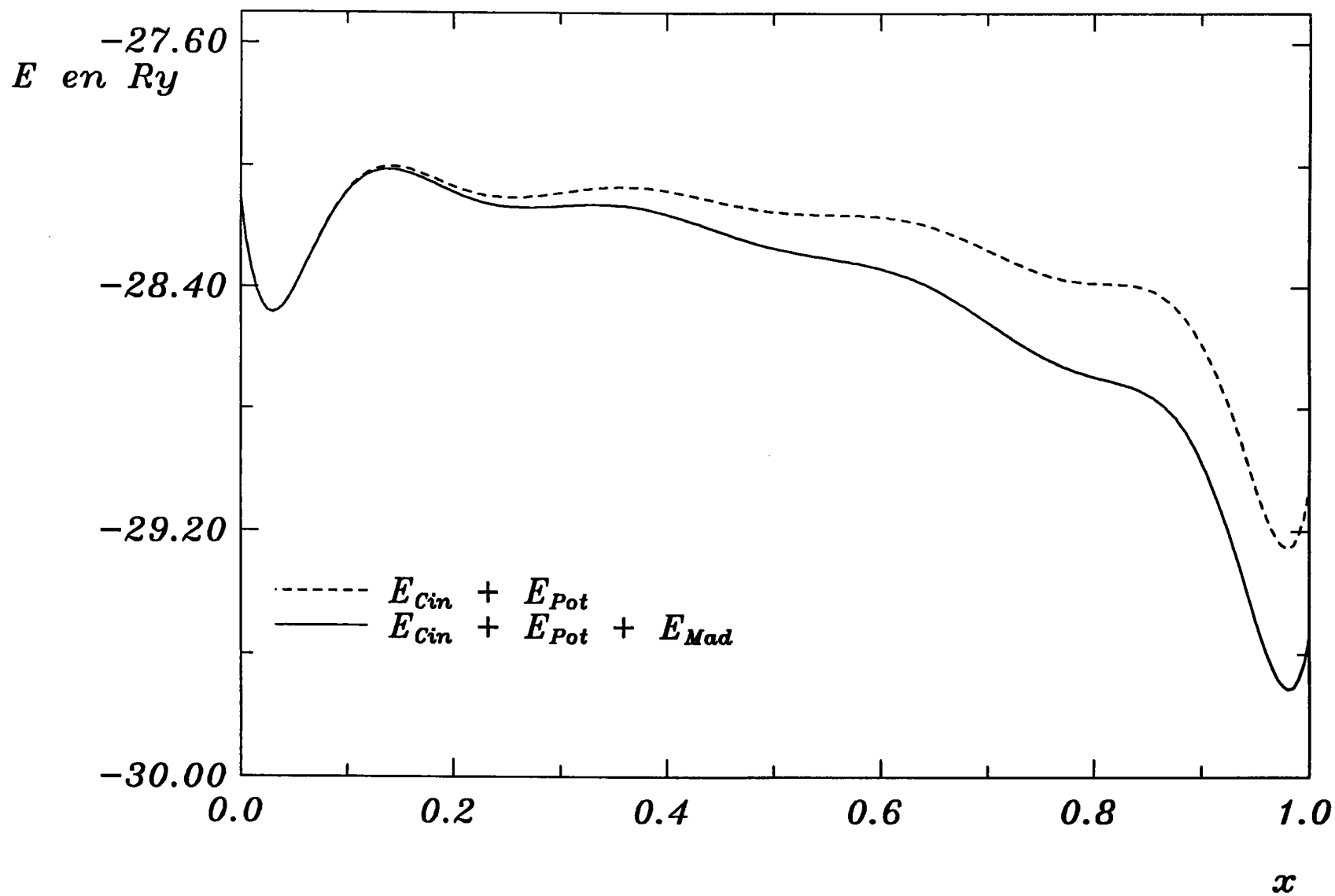
Evolution de l'énergie du  $RbK_2C_{60}$  en fonction de  $x$ 

Courbe 6: Evolution de l'énergie du  $RbK_2C_{60}$  en fonction du transfert de charge

Evolution de l'énergie du  $CsK_2C_{60}$  en fonction de  $x$

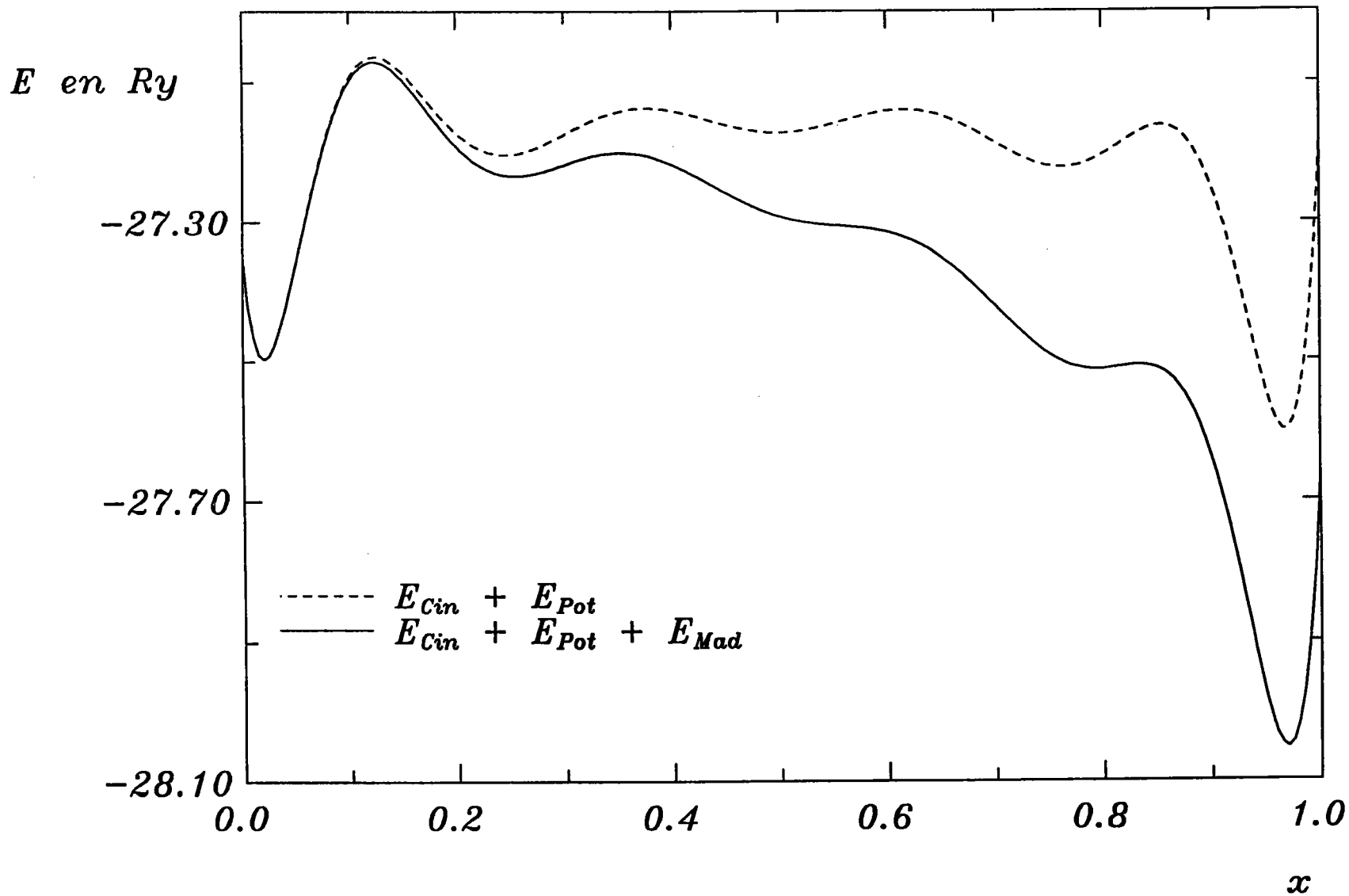
VI.16

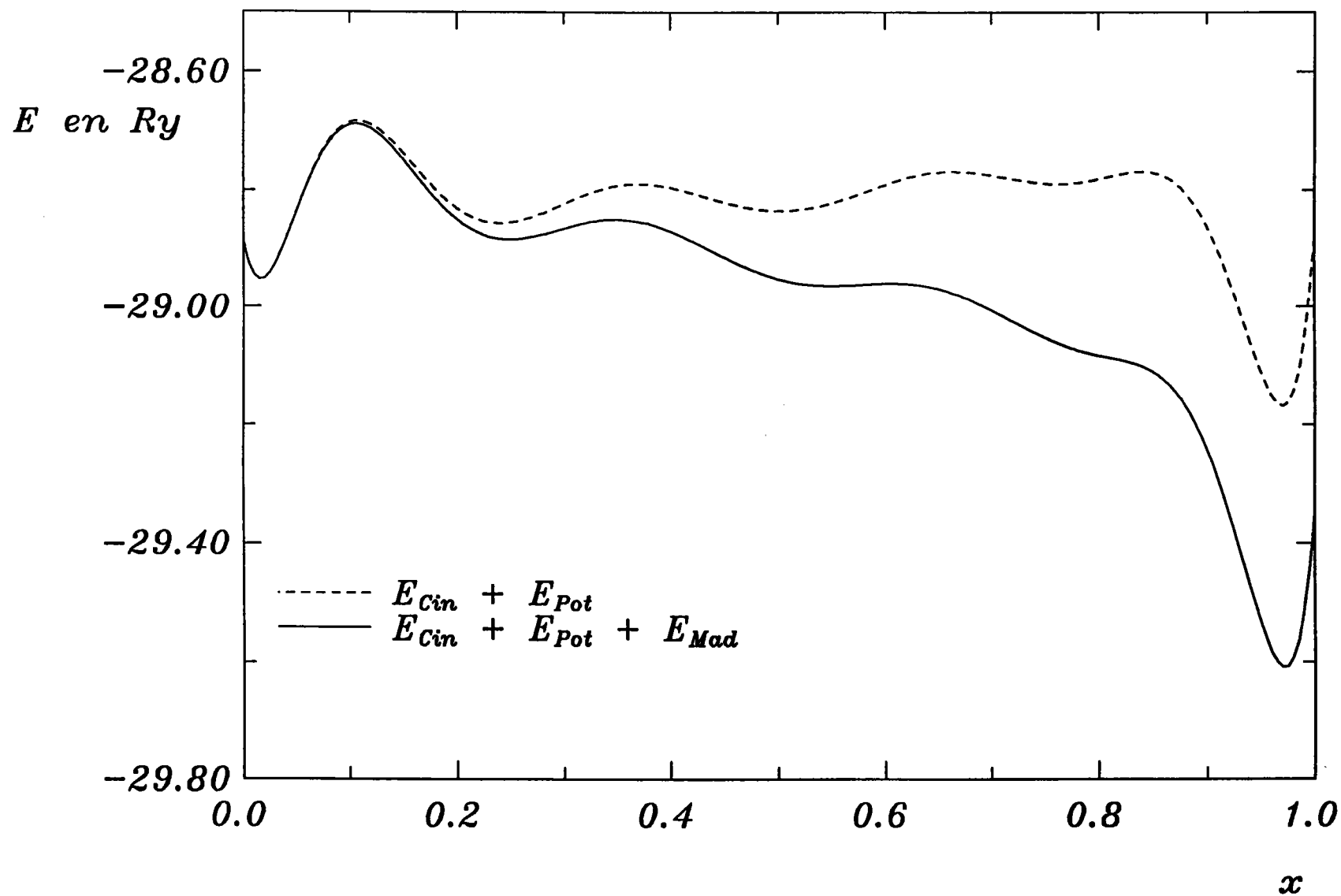
Ch VI: Energies et transfert de charge dans les CIFs



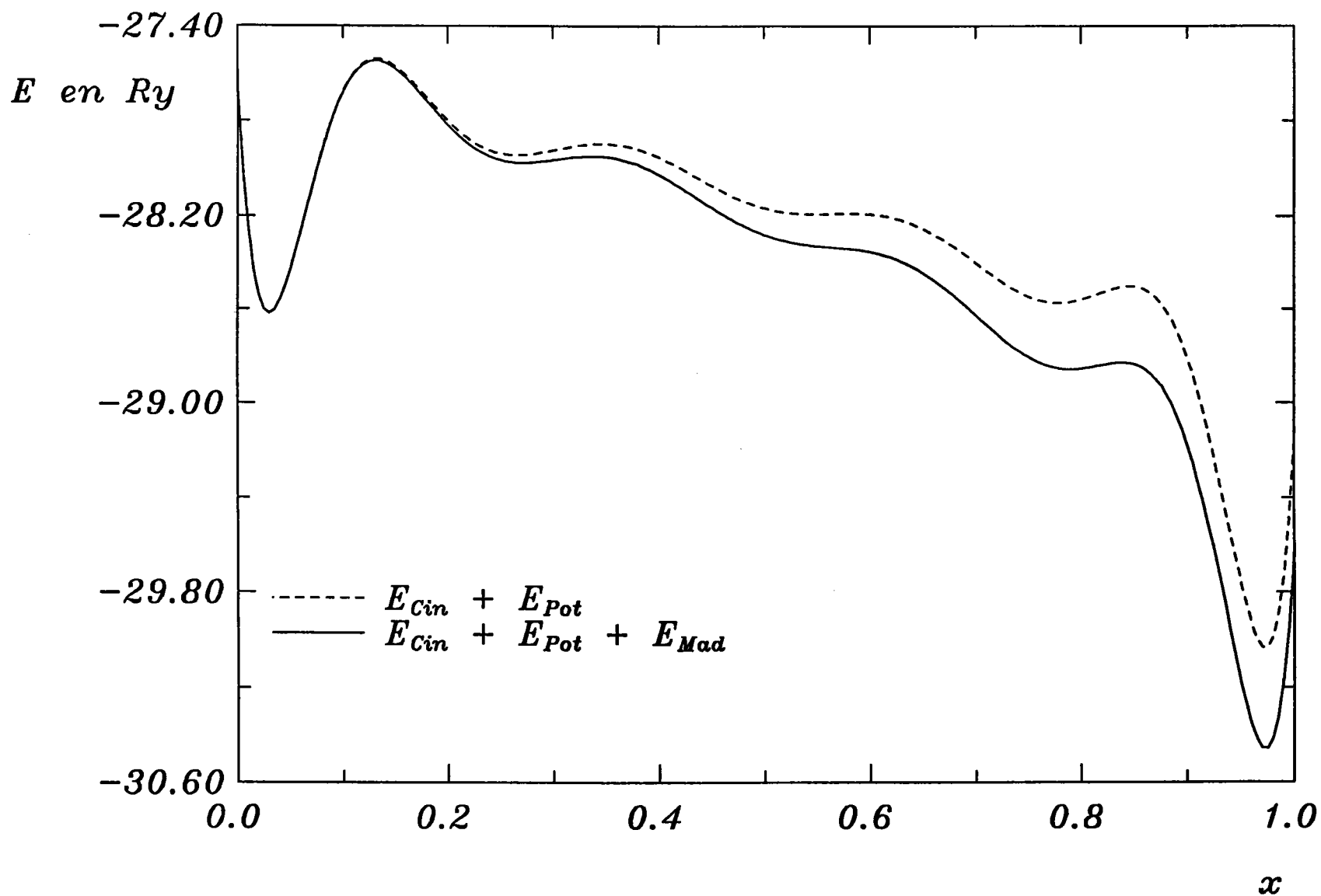
Courbe 7: Evolution de l'énergie du  $CsK_2C_{60}$  en fonction du transfert de charge



Evolution de l'énergie du  $\text{KRb}_2\text{C}_{60}$  en fonction de  $x$ Courbe 8: Evolution de l'énergie du  $\text{KRb}_2\text{C}_{60}$  en fonction du transfert de charge

Evolution de l'énergie du  $\text{CsRb}_2\text{C}_{60}$  en fonction de  $x$ 

Courbe 9: Evolution de l'énergie du  $\text{CsRb}_2\text{C}_{60}$  en fonction du transfert de charge

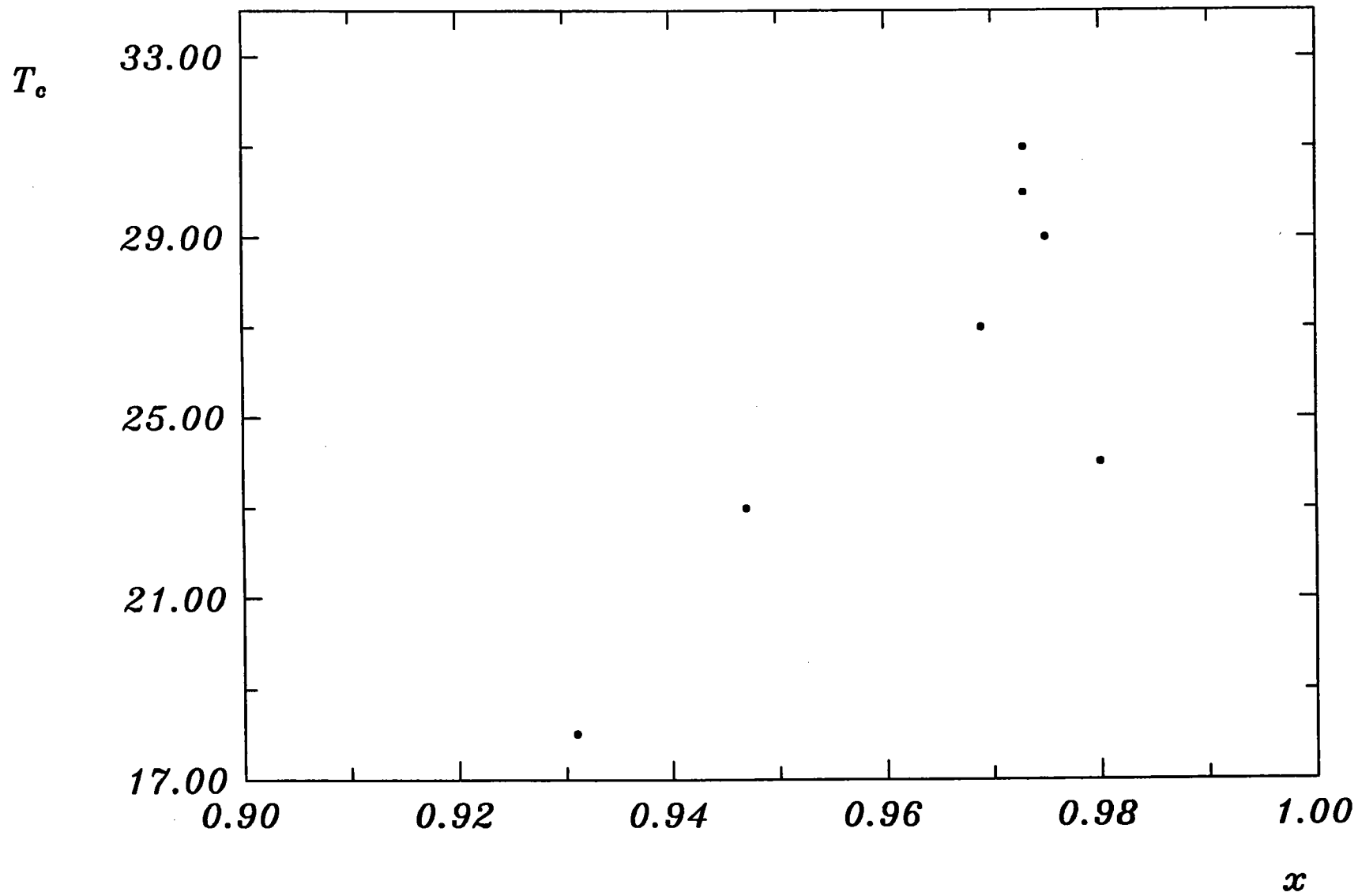
Evolution de l'énergie du  $RbCs_2C_{60}$  en fonction de  $x$ 

Courbe 10: Evolution de l'énergie du  $RbCs_2C_{60}$  en fonction du transfert de charge

Composé	a(Å)	Transfert de charge	$T_c^{(10,11)}$ (K)
$K_3C_{60}$	14.240	0.931	18
$RbK_2C_{60}$	14.243	0.947	23
$CsK_2C_{60}$	14.292	0.980	24
$KRb_2C_{60}$	14.323	0.969	27
$Rb_3C_{60}$	14.425	0.975	29
$Cs_3C_{60}$	14.800	0.973	30, 43 <sup>(4)</sup>
$CsRb_2C_{60}$	14.431	0.973	31
$RbCs_2C_{60}$	14.555	0.972	33

**Tableau 3:** *Transfert de charge dans les composés d'insertion du fullerène*

La courbe 11 montre l'évolution de la température critique mesurée (sauf pour le composé  $Cs_3C_{60}$  dont nous discuterons un peu plus loin) en fonction de nos valeurs de transfert de charge, il semble y avoir une relation directe entre le transfert de charge et la température critique avec un maximum pour  $T_c = 33$  K (excepté la valeur de 43 K<sup>(4)</sup> qui est une prédiction par extrapolation). D'après cette courbe il semblerait qu'il ne pourrait y avoir, pour ce type de composés, de température critique bien supérieure à 33 K.  $T_c$  semble décroître fortement pour des valeurs de transfert de charge tendant vers 0 ou 1 ce qui serait en bon accord avec la théorie de A.R. Jishi<sup>(3)</sup> selon laquelle (pour les CIG) la température critique est nulle pour un transfert de charge égal à zéro ou total.

$T_c$  en fonction du transfert de chargeCourbe 11: Evolution de  $T_c$  en fonction du transfert de charge

III Evaluation des énergies de formation des CIFs:

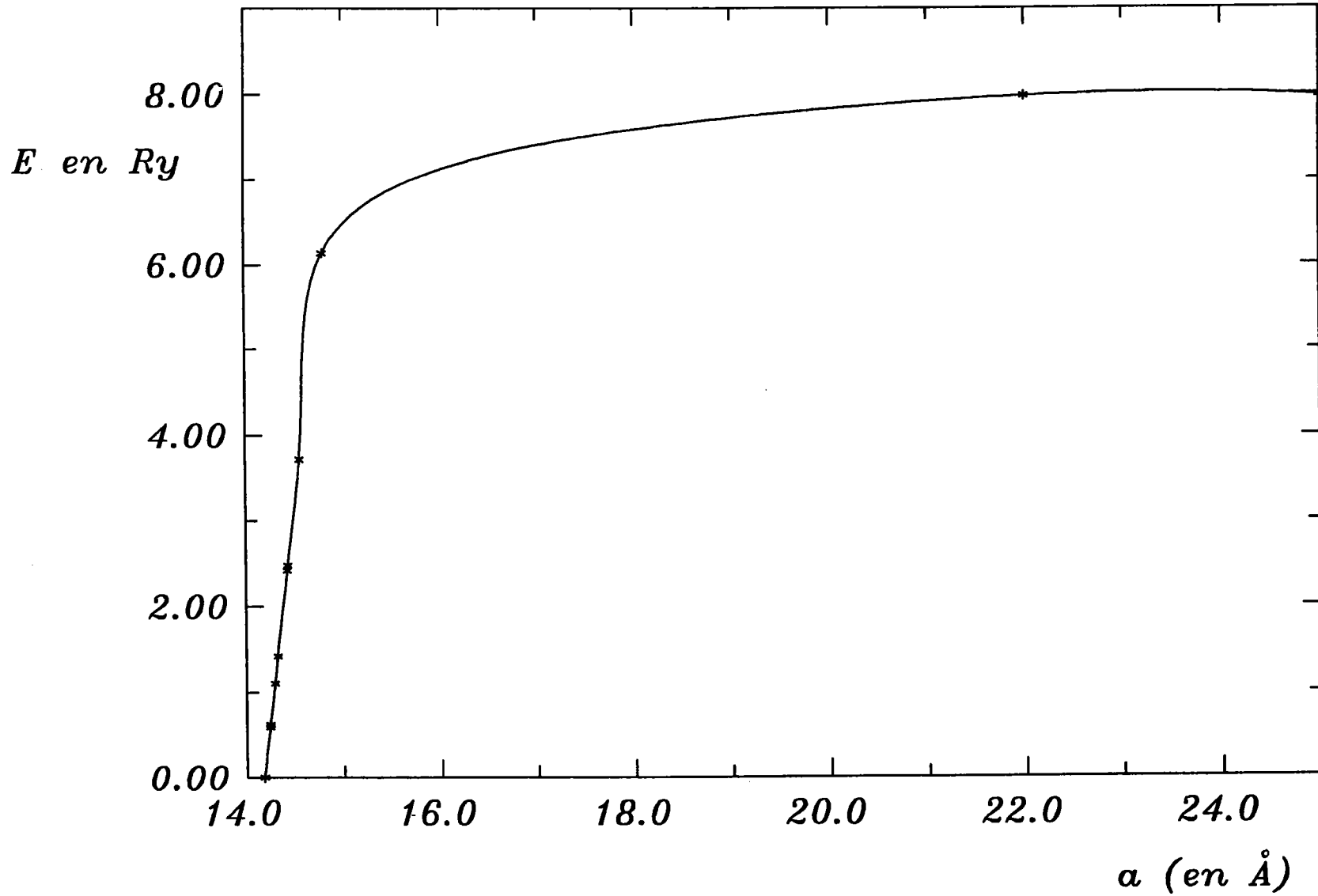
Comme pour le graphite l'énergie "totale" du fullerène pur a été déterminée ainsi que l'énergie nécessaire pour augmenter la valeur du paramètre  $a$  de la maille cubique. Nous obtenons une valeur d'énergie proche de celle du graphite (-149.93 Kcal/mole de C contre -155.11 Kcal/mole de C pour le graphite) ce qui est en relatif bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques (-167.2 Kcal/mole de C<sup>(5)</sup> et -161.4 Kcal/mole de C<sup>(6)</sup> soit entre 7 et 10%).

$a$ (Å)	$\Delta E$ Kcal/mole de C
14.18	0.0
14.24	0.59402
14.243	0.62371
14.292	1.10976
14.323	1.41573
14.425	2.42554
14.431	2.48497
14.555	3.71258
14.800	6.13816
25.000	7.98187
$\infty$	7.98190

**Tableau 4:** *Energie nécessaire pour augmenter le paramètre de la maille en fonction de  $a$*

La courbe 12 montre l'évolution de cette énergie en fonction de la valeur de  $a$ .

*Evolution du travail d'écartement de la maille  
en fonction du paramètre  $a$*



Courbe 12: Evolution du travail d'écartement de la maille  
en fonction du paramètre  $a$

Si l'on regarde plus précisément la courbe 12, on remarque que les composés dont le paramètre  $a$  est compris entre  $14.18\text{\AA}$  et  $14.6\text{\AA}$  se trouvent dans une partie quasi-linéaire de la courbe. Quant au composé  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  dont la valeur du paramètre  $a$  a été prédite à  $14.8\text{\AA}$ <sup>(4)</sup> il se trouve dans la partie "instable" de la courbe, à savoir qu'il ne faut plus fournir qu'un très faible apport énergétique (par rapport aux autres composés) pour "casser" les liaisons  $\text{C}_{60}-\text{C}_{60}$ . Ce qui pourrait expliquer pourquoi bien que la température critique de 43 K soit en accord avec la valeur du paramètre  $a$ , dont la relation de proportionnalité a déjà été montrée<sup>(7,8)</sup>, il serait difficile d'obtenir des températures critiques bien supérieures à 33 K comme semble le montrer la figure 2.

Si l'on suppose que comme pour le graphite:

$$E_{\text{cohésion}} = - E_{\text{c-c}} - E_a$$

VI.9

avec  $E_a$  l'énergie nécessaire pour "casser" les liaisons  $\text{C}_{60}-\text{C}_{60}$  et  $E_{\text{c-c}}$  l'énergie nécessaire pour casser les liaisons C-C,

on peut alors estimer la valeur de l'énergie  $E_{\text{c-c}} = 141.95$  Kcal/mole de C.

On peut essayer d'évaluer de la même manière l'énergie de cohésion des composés d'insertion du fullerène en utilisant le cycle de Born-Haber. On peut considérer tout d'abord le fullerène à l'état pur, pour qu'il y ait insertion, il faut que le paramètre  $a$  de la maille cubique augmente afin d'obtenir la maille telle qu'elle est dans le composé d'insertion, ceci nécessite une énergie notée  $\Delta W_a$  calculée précédemment.



De même pour pouvoir s'insérer le métal doit être dissocié, les énergies de dissociation ou de sublimation sont connues pour tous les différents types d'atomes<sup>(9)</sup>. Puis lors de l'insertion un transfert de charge se crée générant une énergie d'ionisation  $\Delta E_{\text{ionisation}}^{(1)} = f(x)$ ,  $x$  représentant le transfert de charge avec:

$$\Delta E_{\text{ionisation}}(x) = E_{\text{Pot}}(x) + E_{\text{Cin}}(x) + E_{\text{Mad}}(x)$$

VI.10

Nous appellerons  $E(x=0)$  l'énergie du composé pour un transfert de charge nul.

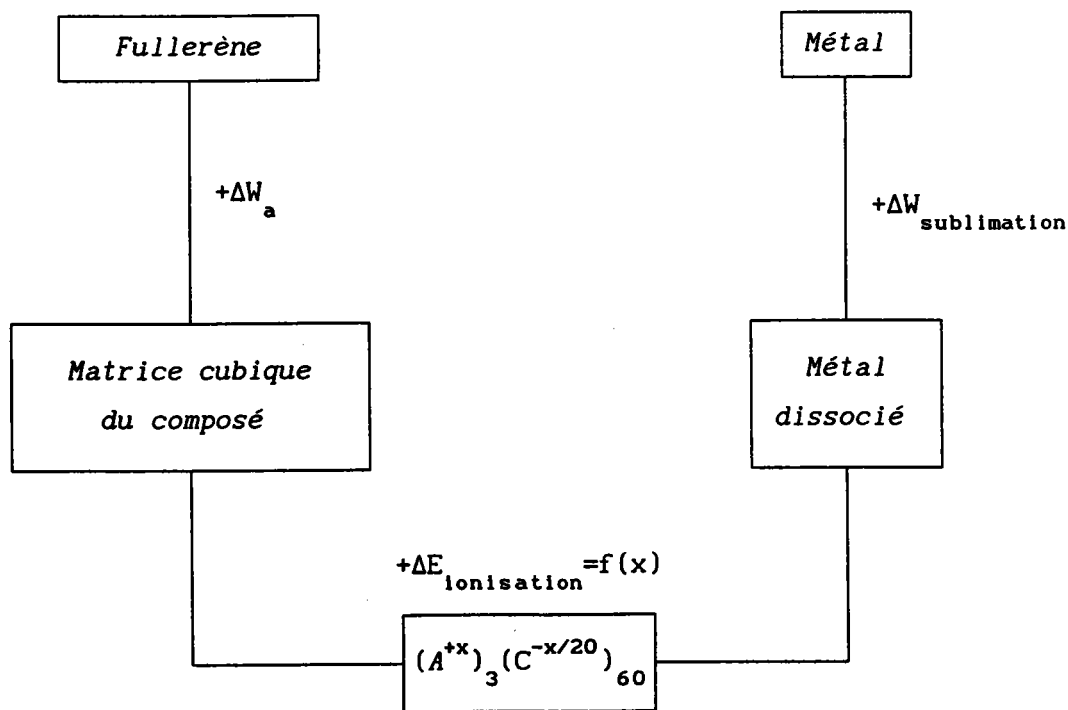


Schéma 1: Formation des composés  $A_3C_{60}$

Nous obtenons donc l'énergie suivante pour les composés binaires:

$$\begin{aligned}
 E(A_3C_{60}) &= 60 [E_{\text{cohésion}}(C_{60}) + \Delta W_a] \\
 &+ 3\Delta W_{\text{subli}}(A) + \Delta E_{\text{ionisation}} \\
 &= E(x=0) + \Delta E_{\text{ionisation}}
 \end{aligned}$$

VI.11

et pour les composés ternaires:

$$\begin{aligned}
 E(AB_2C_{60}) &= 60 [E_{\text{cohésion}}(C_{60}) + \Delta W_a] \\
 &+ \Delta W_{\text{subli}}(A) + 2\Delta W_{\text{subli}}(B) + \Delta E_{\text{ionisation}} \\
 &= E(x=0) + \Delta E_{\text{ionisation}}
 \end{aligned}$$

VI.12

Composé	$E(x=0)^\dagger$	$E(x=0)^\ddagger$
$K_3C_{60}$	-9335.4	-8895.1
$RbK_2C_{60}$	-8606.3	-8894.8
$CsK_2C_{60}$	-8818.3	-8866.6
$KRb_2C_{60}$	-8582.6	-8848.8
$Rb_3C_{60}$	-8591.7	-8789.7
$Cs_3C_{60}$	-7736.4	-8569.9
$CsRb_2C_{60}$	-9050.8	-8787.1
$RbCs_2C_{60}$	-8679.5	-8714.4

Tableau 5: Energies des différents composés d'insertion du fullerène

† Calculé avec la formule VI.10 pour  $x=0$

‡ Calculé avec les formules VI.11 et VI.12 pour  $x=0$

A première vue les énergies paraissent beaucoup trop élevées mais il faut prendre en compte le fait qu'il faut 60 moles de carbone pour créer du fullerène et s'il l'on divise par 60 les différentes énergies en  $x=0$ , par exemple, on a bien des valeurs proches de l'énergie de cohésion du fullerène.

#### IV Conclusions:

La méthode théorique mise au point pour le calcul du transfert de charge dans les composés d'insertion du graphite<sup>(1)</sup> a ici été appliquée à ceux du fullerène.

Ces calculs montrent une corrélation entre le transfert de charge et la température critique et semble montrer que l'on ne peut obtenir une température critique beaucoup supérieure à 33 K.

L'évolution d'une part de la température critique en fonction du transfert de charge et d'autre part de l'énergie de cohésion en fonction du paramètre  $a$  montre que bien que  $T_c$  soit proportionnelle à  $a$ ; on ne peut en augmentant  $a$  augmenter indéfiniment  $T_c$  car à partir d'une certaine valeur le composé n'est plus stable.

**BIBLIOGRAPHIE:**

- 1) S. Doyen-Lang, A. Charlier, L. Lang, M.F. Charlier and E. Mc Rae, "Theretical study of charge transfer in graphite intercalation compounds", *accepté à Synthetic Metals*
- 2) R.A. Jishi and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 45 N°12, (1992), 6914
- 3) R.A. Jishi, *Phys. Rev. B* 28 N°1, (1983), 112
- 4) G. Sparn, J.D. Thompson, R.L. Whetten, S.M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner and K. Holczer, *Phys. Rev. Lett.* 68 N°8, (1992), 1228
- 5) M.R. Pederson, K.A. Jackson and L.L. Boyer, *Phys. Rev. B* 45 N°12, (1992), 6919
- 6) J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* 45 N°20, (1992), 12062
- 7) R.M. Fleming, A.P. Ramirez, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon, S.M. Zahurak and A.V. Makhija, *Letters to Nature* 352, (1991), 787
- 8) O. Zhou, G.B.M. Vaughan, Q. Zhu, J.E. Fisher, P.A. Heiney, N. Coustel, J.P. Mc Cauley and Jr A.B. Smith III, *Science* 255, (1992), 833
- 9) K. A. Gschneidner Jr., *Solid State Physics* N°16, (1964), Academic Press New-York and London
- 10) K. Tanigaki, I. Hirose, T.W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J. Tsai and S. Kuroshima, *Letters to Nature* 356, (1992), 419
- 11) G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus and P.C. Eklung, *Phys. Rev. B* 45 N°12, (1992), 6923

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'étude théorique des propriétés électroniques des composés d'insertion du graphite (CIGs) et du fullerène (CIFs) et en particulier à l'évaluation du transfert de charge de ces composés. Nous avons donc essayé de mettre au point une méthode de calcul du transfert de charge à partir d'un modèle de calcul de l'énergie. Une fois modifié ce modèle est appliqué au calcul de l'énergie cinétique et potentielle des composés étudiés en fonction du transfert de charge, celui-ci apparaissant explicitement dans l'expression finale.

Les modifications principales sont:

-application à des molécules di ou triatomiques (le modèle peut s'adapter à des molécules aussi complexe que l'on veut à partir du moment où l'on connaît la nature et la position des différents atomes, mais le nombre d'interactions à prendre en compte étant le nombre d'atomes différents au carré les calculs deviennent très long pour des molécules complexes);

-formulation explicite de l'énergie en fonction de l'ionicité des atomes et de la distance entre atomes (alors que le modèle initial ne prenait en compte que la distance). Pour cela nous avons dû utiliser un autre potentiel fonction simultanément de  $x$  et de  $r$ ;

-ajout d'une troisième contribution à l'énergie, l'énergie de Madelung, elle aussi exprimée en fonction du transfert de charge.

Une fois ces modifications faites, nos calculs d'énergie prennent en compte un grand nombre de paramètres et de constantes physiques:

- un grand nombre d'atomes ( $\cong 10^4$ );
- les interactions entre tous les atomes de la matrice graphitique et de celle des intercalés mais aussi l'interaction entre les deux matrices;
  
- trois contributions différentes de l'énergie (cinétique, potentielle et Madelung);
- la structure propre à chaque composé ( $d_{cc}$ ,  $d_{pp}$  ...);
- les caractéristiques électroniques de chaque atome (numéro atomique, masse atomique, rayon atomique et ionicité);
- la configuration électronique de chaque atome;

Ce qui peut nous laisser supposer que nous prenons en compte suffisamment de paramètres pour obtenir une bonne description de l'énergie du cristal.

Les énergies de cohésion des CIGs ainsi que celle du graphite comparées aux valeurs expérimentales sont en bon accord avec celles-ci, nous avons également trouvées des valeurs d'énergie de rupture des liaisons C-C dans le plan et entre plans en bon accord avec celles de la littérature.

Nous avons d'autre part pu retrouver avec une assez bonne précision les valeurs des distances C-C dans le plan et entre plans du composé  $\text{LiC}_6$  prouvant par la même occasion que le principe de minimalisation de l'énergie par rapport à une caractéristique physique du composé était valable.

Par ailleurs nos résultats de transfert de charge sont en très bon accord avec bon nombre de résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

Même si les composés di et tri-atomiques sont très peu étudiés, nous pouvons supposer que nos valeurs de transfert de charge sont assez proches de la réalité étant donné que pour l'un d'entre eux (le composé  $\text{EuC}_6$ ) la valeur de 1.96 est en très bon accord avec la littérature.

Nous avons également calculé le transfert de charge d'une série de composés du type  $\text{KC}_n$  ( $n = 2, 3, 6$  et  $8$ ) afin de visualiser l'évolution de celui-ci en fonction de la concentration d'inséré. Nous avons par la même occasion voulu montrer l'évolution de ce même transfert de charge en fonction des températures critiques mesurées (que nous avons trouvées dans la littérature pour les composés  $\text{KC}_3$ ,  $\text{KC}_6$  et  $\text{KC}_8$ ) et calculée (pour le  $\text{KC}_2$ ) au laboratoire par M<sup>r</sup> Lang. Nous avons pu en conclure que la température critique du  $\text{KC}_2$  calculée au laboratoire est en bon accord avec l'évolution des autres valeurs de  $T_c$  en fonction du transfert de charge.

La méthode théorique mise au point pour le calcul du transfert de charge dans les composés d'insertion du graphite a été également appliquée à ceux du fullerène. Ces composés récemment découverts, bien qu'intensivement étudiés en particulier pour leurs propriétés supraconductrices, ne font pas ou très peu l'objet d'une étude du transfert de charge, tout au plus nous avons trouvé dans la littérature des supputations concernant celui-ci.

Nous avons donc, après avoir constaté la bonne corrélation entre nos calculs et les autres résultats expérimentaux et théoriques pour les CIGs, étudié de la même manière l'évolution du transfert de charge d'une série de cinq CIFs. Nous n'avons malheureusement pas pu confronter nos résultats à l'expérience.

Ces calculs montrent une corrélation entre le transfert de charge et la température critique (mesurée expérimentalement et calculée) et semble montrer que l'on ne peut obtenir une température critique beaucoup supérieure à 33 K pour les composés à structure cubique faces centrées.

L'évolution d'une part de la température critique en fonction du transfert de charge et d'autre part de l'énergie de cohésion en fonction du paramètre  $a$  montre que bien que  $T_c$  soit proportionnelle à  $a$ , on ne peut en augmentant  $a$  augmenter indéfiniment  $T_c$  car à partir d'une certaine valeur le composé n'est plus stable.

De la même manière que pour les CIGs, nous avons pour les composés d'insertion du fullerène évalué la valeur des énergies de cohésion de ces composés. Nous ne possédons pas de renseignements quant à ces valeurs, par contre, nous avons pu confronter nos résultats à la littérature en ce qui concerne le fullerène pur et nous obtenons une valeur en bon accord avec les autres résultats.

Les différentes valeurs de transfert de charge que nous avons obtenues, plus les valeurs de température de Debye calculées également au laboratoire par Laurent Lang, devraient nous permettre de prévoir les températures critiques de supraconductivité de composés non encore étudiés.

Cette étude devrait être ensuite appliquée à d'autres composés d'insertion du graphite et du fullerène. cette méthode ayant été testée sur les CIGs et CIFs elle devrait à priori être capable de s'adapter à bien d'autres composés à condition toutefois d'en connaître la structure exacte.



# ANNEXES

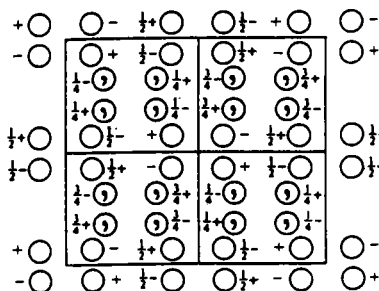
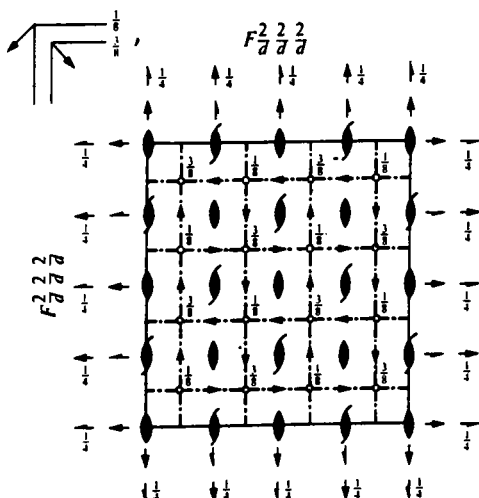
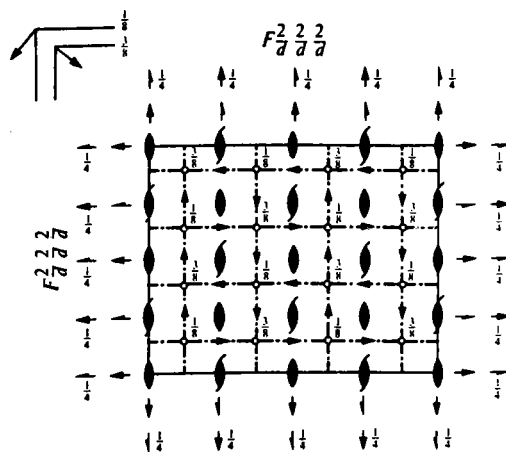
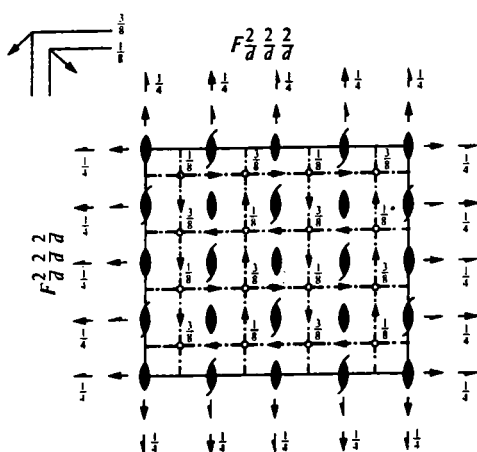
$F d d d$  $D_{2h}^{24}$  $m m m$ 

Orthorhombic

No. 70

 $F 2/d 2/d 2/d$ Patterson symmetry  $F m m m$ 

ORIGIN CHOICE 1

Origin at 222, at  $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  from  $\bar{1}$ Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$ **Symmetry operations**

For (0,0,0)+ set

- |   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| (1) $\bar{1}$                                       | (2) $2 \ 0,0,z$                                      | (3) $2 \ 0,y,0$                                      | (4) $2 \ x,0,0$                                      |
| (5) $\bar{1} \ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (6) $d(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \ x,y,\frac{1}{2}$ | (7) $d(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \ x,\frac{1}{2},z$ | (8) $d(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},y,z$ |

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

- |   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| (1) $i(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$                  | (2) $2(0,0,\frac{1}{2}) \ 0,\frac{1}{2},z$           | (3) $2(0,\frac{1}{2},0) \ 0,y,\frac{1}{2}$           | (4) $2 \ x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                  |
| (5) $\bar{1} \ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (6) $d(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \ x,y,\frac{1}{2}$ | (7) $d(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \ x,\frac{1}{2},z$ | (8) $d(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},y,z$ |

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

- |   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| (1) $i(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$                  | (2) $2(0,0,\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},0,z$           | (3) $2 \ \frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$                  | (4) $2(\frac{1}{2},0,0) \ x,0,\frac{1}{2}$           |
| (5) $\bar{1} \ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (6) $d(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \ x,y,\frac{1}{2}$ | (7) $d(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \ x,\frac{1}{2},z$ | (8) $d(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},y,z$ |

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

- |   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| (1) $i(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$                  | (2) $2 \ \frac{1}{2},\frac{1}{2},z$                  | (3) $2(0,\frac{1}{2},0) \ \frac{1}{2},y,0$           | (4) $2(\frac{1}{2},0,0) \ x,\frac{1}{2},0$           |
| (5) $\bar{1} \ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (6) $d(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \ x,y,\frac{1}{2}$ | (7) $d(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \ x,\frac{1}{2},z$ | (8) $d(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},y,z$ |

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ;  $t(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ ;  $t(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ ; (2); (3); (5)

## Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions
	(0,0,0)+	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )+	( $\frac{1}{2}$ ,0, $\frac{1}{2}$ )+	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ,0)+	
32 h 1	(1) $x,y,z$ (5) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(2) $\bar{x},\bar{y},z$ (6) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x},y,\bar{z}$ (7) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(4) $x,\bar{y},z$ (8) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	General: $hkl: h+k=2n$ and $h+l, k+l=2n$ $Ok0: k+l=4n$ and $k, l=2n$ $h0l: h+l=4n$ and $h, l=2n$ $hk0: h+k=4n$ and $h, k=2n$ $h00: h=4n$ $0k0: k=4n$ $00l: l=4n$

Special: as above, plus

16 g ..2	0,0,z	0,0, $\bar{z}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	} $hkl: h=2n+1$ or $h+k+l=4n$
16 f .2.	0,y,0	0, $\bar{y}$ ,0	$\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	
16 e 2..	x,0,0	$\bar{x}$ ,0,0	$\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	
16 d $\bar{1}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	} $hkl: h=2n+1$ or $h,k,l=4n+2$ or $h,k,l=4n$
16 c $\bar{1}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	
8 b 222	0,0, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	} $hkl: h=2n+1$ or $h+k+l=4n$		
8 a 222	0,0,0	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			

## Symmetry of special projections

Along [001]  $c2mm$

$a'=\frac{1}{2}a$   $b'=\frac{1}{2}b$

Origin at 0,0,z

Along [100]  $c2mm$

$a'=\frac{1}{2}b$   $b'=\frac{1}{2}c$

Origin at x,0,0

Along [010]  $c2mm$

$a'=\frac{1}{2}c$   $b'=\frac{1}{2}a$

Origin at 0,y,0

## Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2]F222	(1; 2; 3; 4)+
	[2]F112/d(C2/c)	(1; 2; 5; 6)+
	[2]F12/d1(C2/c)	(1; 3; 5; 7)+
	[2]F2/d11(C2/c)	(1; 4; 5; 8)+
	[2]Fdd2	(1; 2; 7; 8)+
	[2]Fd2d(Fdd2)	(1; 3; 6; 8)+
	[2]F2dd(Fdd2)	(1; 4; 6; 7)+

IIa none

IIb none

## Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]Fddd( $a'=3a$  or  $b'=3b$  or  $c'=3c$ )

## Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]I4<sub>1</sub>/amd; [2]I4<sub>1</sub>/acd; [3]Fd $\bar{3}$

II [2]Pnnn( $2a'=a, 2b'=b, 2c'=c$ )

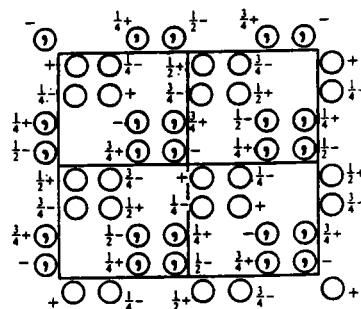
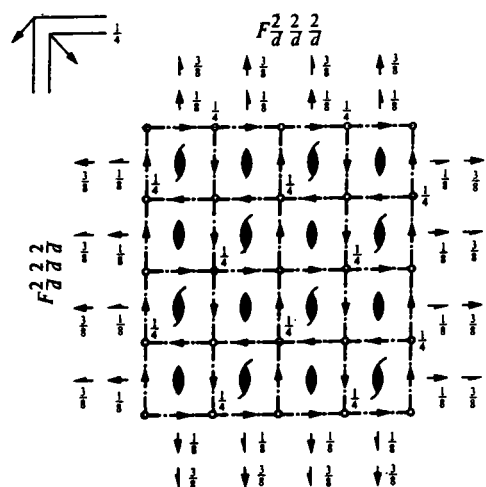
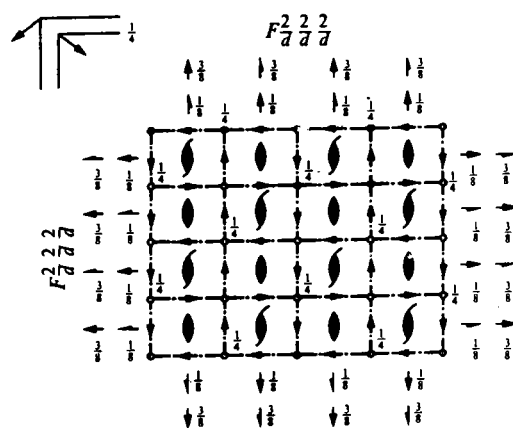
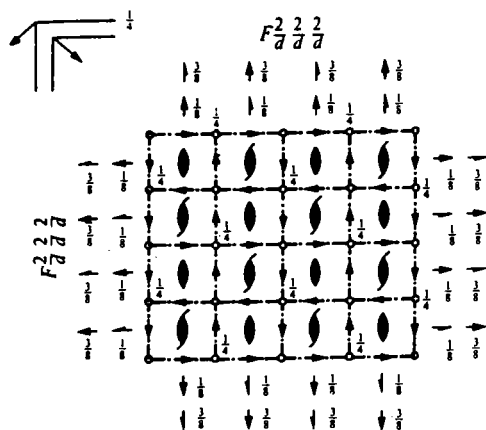
$F d d d$  $D_{2h}^{24}$  $m m m$ 

Orthorhombic

No. 70

 $F 2/d 2/d 2/d$ Patterson symmetry  $F m m m$ 

ORIGIN CHOICE 2

Origin at  $\bar{1}$  at  $ddd$ , at  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  from  $222$ Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$ **Symmetry operations**For  $(0,0,0)^+$  set

- |                     |  |  |  |
|---------------------|--|--|--|
| (1) $\bar{1}$       | (2) $2 \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$          | (3) $2 \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$          | (4) $2 x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$          |
| (5) $\bar{1} 0,0,0$ | (6) $d(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) x, y, 0$ | (7) $d(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) x, 0, z$ | (8) $d(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 0, y, z$ |

For  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})^+$  set

- |  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| (1) $\bar{1}(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ | (2) $2(0, 0, \frac{1}{2}) \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ | (3) $2(0, \frac{1}{2}, 0) \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ | (4) $2 x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$          |
| (5) $\bar{1} 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  | (6) $d(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) x, y, \frac{1}{2}$ | (7) $d(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) x, \frac{1}{2}, z$ | (8) $d(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 0, y, z$ |

For  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})^+$  set

- |  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| (1) $\bar{1}(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ | (2) $2(0, 0, \frac{1}{2}) \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ | (3) $2 \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$          | (4) $2(\frac{1}{2}, 0, 0) x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
| (5) $\bar{1} \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$  | (6) $d(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) x, y, \frac{1}{2}$ | (7) $d(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) x, 0, z$ | (8) $d(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \frac{1}{2}, y, z$ |

For  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)^+$  set

- |  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| (1) $\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ | (2) $2 \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$          | (3) $2(0, \frac{1}{2}, 0) \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ | (4) $2(\frac{1}{2}, 0, 0) x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
| (5) $\bar{1} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  | (6) $d(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) x, y, 0$ | (7) $d(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) x, \frac{1}{2}, z$ | (8) $d(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \frac{1}{2}, y, z$ |

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ;  $t(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ ;  $t(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ ; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

			(0,0,0)+	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )+	( $\frac{1}{2}$ ,0, $\frac{1}{2}$ )+	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ,0)+
32	<i>h</i>	1	(1) $x,y,z$ (5) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(2) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z$ (6) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{z}$	(3) $\bar{x}+\frac{1}{2},y,z+\frac{1}{2}$ (7) $x+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}$	(4) $x,\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (8) $\bar{x},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$

General:

$hkl : h+k, h+l, k+l = 2n$   
 $0kl : k+l = 4n, k, l = 2n$   
 $h0l : h+l = 4n, h, l = 2n$   
 $hk0 : h+k = 4n, h, k = 2n$   
 $h00 : h = 4n$   
 $0k0 : k = 4n$   
 $00l : l = 4n$

Special: as above, plus

16	<i>g</i>	..2	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$
16	<i>f</i>	.2.	$\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
16	<i>e</i>	2..	$x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

$hkl : h = 2n+1$   
 or  $h+k+l = 4n$

16	<i>d</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
16	<i>c</i>	$\bar{1}$	0,0,0	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

$hkl : h = 2n+1$   
 or  $h,k,l = 4n+2$   
 or  $h,k,l = 4n$

8	<i>b</i>	222	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
8	<i>a</i>	222	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

$hkl : h = 2n+1$   
 or  $h+k+l = 4n$

Symmetry of special projections

Along [001]  $c2mm$   
 $a' = \frac{1}{2}a$   $b' = \frac{1}{2}b$   
 Origin at  $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$

Along [100]  $c2mm$   
 $a' = \frac{1}{2}b$   $b' = \frac{1}{2}c$   
 Origin at  $x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Along [010]  $c2mm$   
 $a' = \frac{1}{2}c$   $b' = \frac{1}{2}a$   
 Origin at  $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$

Maximal non-isomorphic subgroups

<b>I</b>	[2]F222	(1; 2; 3; 4)+
	[2]F112/d(C2/c)	(1; 2; 5; 6)+
	[2]F12/d1(C2/c)	(1; 3; 5; 7)+
	[2]F2/d11(C2/c)	(1; 4; 5; 8)+
	[2]Fdd2	(1; 2; 7; 8)+
	[2]Fd2d(Fdd2)	(1; 3; 6; 8)+
	[2]F2dd(Fdd2)	(1; 4; 6; 7)+

**IIa** none

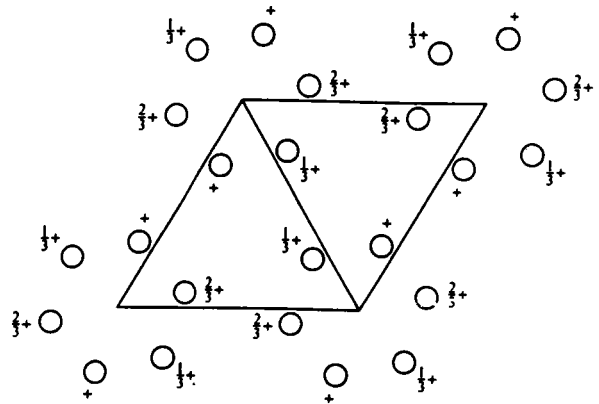
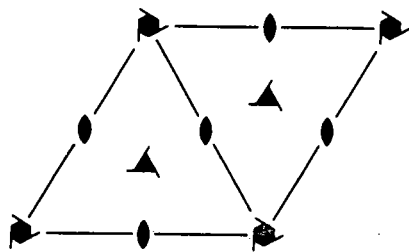
**IIb** none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

**IIc** [3]Fddd ( $a' = 3a$  or  $b' = 3b$  or  $c' = 3c$ )

Minimal non-isomorphic supergroups

<b>I</b>	[2]I4 <sub>1</sub> /amd; [2]I4 <sub>1</sub> /acd; [3]Fd $\bar{3}$
<b>II</b>	[2]Pnnn ( $2a' = a, 2b' = b, 2c' = c$ )



Origin on 2 on  $6_2$

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; y \leq x$   
 Vertices  $0,0,0$   $1,0,0$   $1,1,0$   
 $0,0,\frac{1}{2}$   $1,0,\frac{1}{2}$   $1,1,\frac{1}{2}$

**Symmetry operations**

- (1) 1 (2)  $3^+(0,0,\frac{1}{2})$   $0,0,z$  (3)  $3^-(0,0,\frac{1}{2})$   $0,0,z$   
 (4) 2  $0,0,z$  (5)  $6^-(0,0,\frac{1}{2})$   $0,0,z$  (6)  $6^+(0,0,\frac{1}{2})$   $0,0,z$

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (4)

**Positions**

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

- 6 *c* 1 (1)  $x, y, z$  (2)  $\bar{y}, x-y, z+\frac{1}{2}$  (3)  $\bar{x}+y, \bar{x}, z+\frac{1}{2}$   
 (4)  $\bar{x}, \bar{y}, z$  (5)  $y, \bar{x}+y, z+\frac{1}{2}$  (6)  $x-y, x, z+\frac{1}{2}$

General:

$000l : l = 3n$

Special: as above, plus

$hkil : h = 2n+1$   
 or  $k = 2n+1$   
 or  $l = 3n$

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

$hkil : l = 3n$

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

**Symmetry of special projections**

Along  $\{001\}$   $p6$   
 $a' = a$   $b' = b$   
 Origin at  $0,0,z$

Along  $\{100\}$   $p1m1$   
 $a' = \frac{1}{2}(a+2b)$   $b' = c$   
 Origin at  $x,0,0$

Along  $\{210\}$   $p1m1$   
 $a' = \frac{1}{2}b$   $b' = c$   
 Origin at  $x, \frac{1}{2}x, 0$

**Maximal non-isomorphic subgroups**

- I  $[2]P3_2$  1; 2; 3  
 $[3]P2$  1; 4

- IIa none  
 IIb  $[2]P6_1 (c' = 2c)$

**Maximal isomorphic subgroups of lowest index**

- IIc  $[2]P6_4 (c' = 2c)$ ;  $[7]P6_2 (c' = 7c)$ ;  $[3]H6_2 (a' = 3a, b' = 3b)(P6_2)$

**Minimal non-isomorphic supergroups**

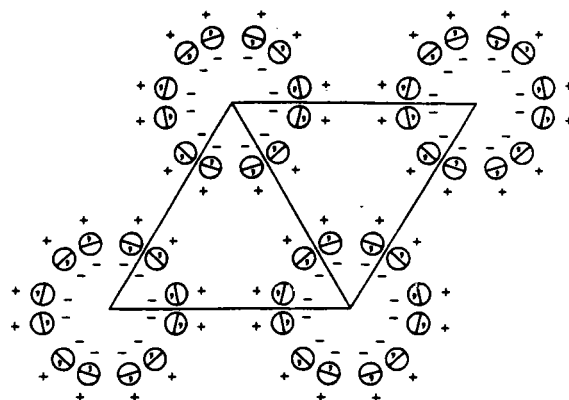
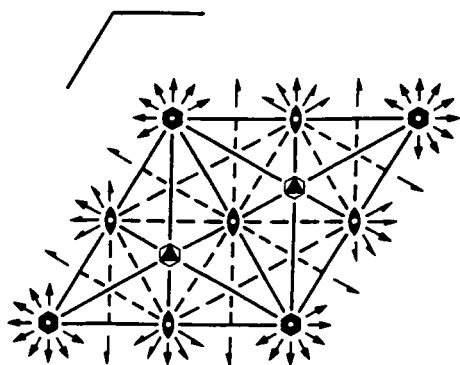
- I  $[2]P6_2 22$

- II  $[3]P6 (3c' = c)$

$P 6/m m m$  $D_{6h}^1$  $6/m m m$ 

Hexagonal

No. 191

 $P 6/m 2/m 2/m$ Patterson symmetry  $P 6/m m m$ Origin at centre ( $6/m m m$ )Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$ ;  $x \leq (1+y)/2$ ;  $y \leq x/2$ 

Vertices  $0,0,0$   $\frac{1}{2},0,0$   $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$   
 $0,0,\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Symmetry operations

- |                        |                                 |                                 |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| (1) 1                  | (2) $3^+$ $0,0,z$               | (3) $3^-$ $0,0,z$               |
| (4) 2 $0,0,z$          | (5) $6^-$ $0,0,z$               | (6) $6^+$ $0,0,z$               |
| (7) 2 $x,x,0$          | (8) 2 $x,0,0$                   | (9) 2 $0,y,0$                   |
| (10) 2 $x,\bar{x},0$   | (11) 2 $x,2x,0$                 | (12) 2 $2x,x,0$                 |
| (13) $\bar{1}$ $0,0,0$ | (14) $\bar{3}^+$ $0,0,z; 0,0,0$ | (15) $\bar{3}^-$ $0,0,z; 0,0,0$ |
| (16) $m$ $x,y,0$       | (17) $\bar{6}^-$ $0,0,z; 0,0,0$ | (18) $6^+$ $0,0,z; 0,0,0$       |
| (19) $m$ $x,\bar{x},z$ | (20) $m$ $x,2x,z$               | (21) $m$ $2x,x,z$               |
| (22) $m$ $x,x,z$       | (23) $m$ $x,0,z$                | (24) $m$ $0,y,z$                |

## Maximal non-isomorphic subgroups

- I**
- |                         |   |
|-------------------------|---|
| [2] $P 6 2 2$           | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12       |
| [2] $P 6/m 1 1 (P 6/m)$ | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 13; 14; 15; 16; 17; 18    |
| [2] $P 6 m m$           | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 19; 20; 21; 22; 23; 24    |
| [2] $P \bar{3} m 1$     | 1; 2; 3; 7; 8; 9; 13; 14; 15; 19; 20; 21    |
| [2] $P \bar{3} 1 m$     | 1; 2; 3; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 22; 23; 24 |
| [2] $P \bar{6} m 2$     | 1; 2; 3; 10; 11; 12; 16; 17; 18; 19; 20; 21 |
| [2] $P \bar{6} 2 m$     | 1; 2; 3; 7; 8; 9; 16; 17; 18; 22; 23; 24    |
| [3] $P m m m (C m m m)$ | 1; 4; 7; 10; 13; 16; 19; 22                 |
| [3] $P m m m (C m m m)$ | 1; 4; 8; 11; 13; 16; 20; 23                 |
| [3] $P m m m (C m m m)$ | 1; 4; 9; 12; 13; 16; 21; 24                 |

**IIa** none**IIb** [2] $P 6/m c c (c' = 2c)$ ; [2] $P 6_3/m c m (c' = 2c)$ ; [2] $P 6_3/m m c (c' = 2c)$ 

## Maximal isomorphic subgroups of lowest index

**IIc** [2] $P 6/m m m (c' = 2c)$ ; [3] $H 6/m m m (a' = 3a, b' = 3b) (P 6/m m m)$ 

## Minimal non-isomorphic supergroups

**I** none**II** none

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (4); (7); (13)

Positions

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

General:

no conditions

24	<i>r</i>	1	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{y}, x-y, z$	(3) $\bar{x}+y, \bar{x}, z$
			(4) $\bar{x}, \bar{y}, z$	(5) $y, \bar{x}+y, z$	(6) $x-y, x, z$
			(7) $y, x, \bar{z}$	(8) $x-y, \bar{y}, \bar{z}$	(9) $\bar{x}, \bar{x}+y, \bar{z}$
			(10) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$	(11) $\bar{x}+y, y, \bar{z}$	(12) $x, x-y, \bar{z}$
			(13) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(14) $y, \bar{x}+y, \bar{z}$	(15) $x-y, x, \bar{z}$
			(16) $x, y, \bar{z}$	(17) $\bar{y}, x-y, \bar{z}$	(18) $\bar{x}+y, \bar{x}, \bar{z}$
			(19) $\bar{y}, \bar{x}, z$	(20) $\bar{x}+y, y, z$	(21) $x, x-y, z$
			(22) $y, x, z$	(23) $x-y, \bar{y}, z$	(24) $\bar{x}, \bar{x}+y, z$

Special: no extra conditions

12	<i>q</i>	<i>m</i> ..	$x, y, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{2}$	$\bar{x}+y, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$y, \bar{x}+y, \frac{1}{2}$	$x-y, x, \frac{1}{2}$
			$y, x, \frac{1}{2}$	$x-y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x}+y, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}+y, y, \frac{1}{2}$	$x, x-y, \frac{1}{2}$
12	<i>p</i>	<i>m</i> ..	$x, y, 0$	$\bar{y}, x-y, 0$	$\bar{x}+y, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$	$y, \bar{x}+y, 0$	$x-y, x, 0$
			$y, x, 0$	$x-y, \bar{y}, 0$	$\bar{x}, \bar{x}+y, 0$	$\bar{y}, \bar{x}, 0$	$\bar{x}+y, y, 0$	$x, x-y, 0$
12	<i>o</i>	<i>m</i> .	$x, 2x, z$	$2\bar{x}, \bar{x}, z$	$x, \bar{x}, z$	$\bar{x}, 2\bar{x}, z$	$2x, x, z$	$\bar{x}, x, z$
			$2x, x, \bar{z}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}$	$\bar{x}, x, \bar{z}$	$2\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$	$x, 2x, \bar{z}$	$x, \bar{x}, \bar{z}$
12	<i>n</i>	<i>m</i> ..	$x, 0, z$	$0, x, z$	$\bar{x}, \bar{x}, z$	$\bar{x}, 0, z$	$0, \bar{x}, z$	$x, x, z$
			$0, x, \bar{z}$	$x, 0, \bar{z}$	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$	$0, \bar{x}, \bar{z}$	$\bar{x}, 0, \bar{z}$	$x, x, \bar{z}$
6	<i>m</i>	<i>m m</i> 2	$x, 2x, \frac{1}{2}$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$x, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2}$	$2x, x, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, x, \frac{1}{2}$
6	<i>l</i>	<i>m m</i> 2	$x, 2x, 0$	$2\bar{x}, \bar{x}, 0$	$x, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, 2\bar{x}, 0$	$2x, x, 0$	$\bar{x}, x, 0$
6	<i>k</i>	<i>m</i> 2 <i>m</i>	$x, 0, \frac{1}{2}$	$0, x, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$x, x, \frac{1}{2}$
6	<i>j</i>	<i>m</i> 2 <i>m</i>	$x, 0, 0$	$0, x, 0$	$\bar{x}, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, \bar{x}, 0$	$x, x, 0$
6	<i>i</i>	2 <i>m m</i>	$\frac{1}{2}, 0, z$	$0, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$
4	<i>h</i>	3 <i>m</i> .	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$		
3	<i>g</i>	<i>m m m</i>	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			
3	<i>f</i>	<i>m m m</i>	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			
2	<i>e</i>	6 <i>m m</i>	$0, 0, z$	$0, 0, \bar{z}$				
2	<i>d</i>	$\bar{6}m$ 2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$				
2	<i>c</i>	$\bar{6}m$ 2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$				
1	<i>b</i>	6/ <i>m m m</i>	$0, 0, \frac{1}{2}$					
1	<i>a</i>	6/ <i>m m m</i>	$0, 0, 0$					

Symmetry of special projections

Along [001] *p* 6*m m*  
 $a' = a$   $b' = b$   
 Origin at 0,0,z

Along [100] *p* 2*m m*  
 $a' = \frac{1}{2}(a+2b)$   $b' = c$   
 Origin at x,0,0

Along [210] *p* 2*m m*  
 $a' = \frac{1}{2}b$   $b' = c$   
 Origin at  $x, \frac{1}{2}x, 0$

(Continued on preceding page)





Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (4); (7); (13)

Positions

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

General:

24	$l$	1	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{y}, x-y, z$	(3) $\bar{x}+y, \bar{x}, z$
			(4) $\bar{x}, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$	(5) $y, \bar{x}+y, z+\frac{1}{2}$	(6) $x-y, x, z+\frac{1}{2}$
			(7) $y, x, \bar{z}$	(8) $x-y, \bar{y}, \bar{z}$	(9) $\bar{x}, \bar{x}+y, \bar{z}$
			(10) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}+\frac{1}{2}$	(11) $\bar{x}+y, y, \bar{z}+\frac{1}{2}$	(12) $x, x-y, \bar{z}+\frac{1}{2}$
			(13) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(14) $y, \bar{x}+y, \bar{z}$	(15) $x-y, x, \bar{z}$
			(16) $x, y, \bar{z}+\frac{1}{2}$	(17) $\bar{y}, x-y, \bar{z}+\frac{1}{2}$	(18) $\bar{x}+y, \bar{x}, \bar{z}+\frac{1}{2}$
			(19) $\bar{y}, \bar{x}, z$	(20) $\bar{x}+y, y, z$	(21) $x, x-y, z$
			(22) $y, x, z+\frac{1}{2}$	(23) $x-y, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$	(24) $\bar{x}, \bar{x}+y, z+\frac{1}{2}$

$hh\bar{2}hl: l = 2n$   
 $000l : l = 2n$

Special: as above, plus

12	$k$	$.m$	$x, 2x, z$	$2\bar{x}, \bar{x}, z$	$x, \bar{x}, z$	$\bar{x}, 2\bar{x}, z+\frac{1}{2}$
			$2x, x, z+\frac{1}{2}$	$\bar{x}, x, z+\frac{1}{2}$	$2x, x, \bar{z}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}$
			$\bar{x}, x, \bar{z}$	$2\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}+\frac{1}{2}$	$x, 2x, \bar{z}+\frac{1}{2}$	$x, \bar{x}, \bar{z}+\frac{1}{2}$

no extra conditions

12	$j$	$m..$	$x, y, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{2}$	$\bar{x}+y, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$y, \bar{x}+y, \frac{1}{2}$	$x-y, x, \frac{1}{2}$
			$y, x, \frac{1}{2}$	$x-y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x}+y, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}+y, y, \frac{1}{2}$	$x, x-y, \frac{1}{2}$

no extra conditions

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

$hkil : l = 2n$

6	$h$	$mm2$	$x, 2x, \frac{1}{2}$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$x, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2}$	$2x, x, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, x, \frac{1}{2}$
---	-----	-------	----------------------	----------------------------------	---------------------------	----------------------------------	----------------------	---------------------------

no extra conditions

6	$g$	$.2/m.$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
---	-----	---------	---------------------	---------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	---

$hkil : l = 2n$

4	$f$	$3m.$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$
---	-----	-------	-------------------------------	---	-------------------------------------	---

$hkil : l = 2n$   
or  $h-k = 3n+1$   
or  $h-k = 3n+2$

4	$e$	$3m.$	$0, 0, z$	$0, 0, z+\frac{1}{2}$	$0, 0, \bar{z}$	$0, 0, \bar{z}+\frac{1}{2}$
---	-----	-------	-----------	-----------------------	-----------------	-----------------------------

$hkil : l = 2n$

2	$d$	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
---	-----	-------------	---	---

$hkil : l = 2n$   
or  $h-k = 3n+1$   
or  $h-k = 3n+2$

2	$c$	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
---	-----	-------------	---	---

2	$b$	$\bar{6}m2$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$0, 0, \frac{1}{2}$
---	-----	-------------	---------------------	---------------------

$hkil : l = 2n$

2	$a$	$\bar{3}m.$	$0, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$
---	-----	-------------	-----------	---------------------

$hkil : l = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001]  $p 6mm$

$a' = a$   $b' = b$

Origin at  $0, 0, z$

Along [100]  $p 2gm$

$a' = \frac{1}{2}(a+2b)$   $b' = c$

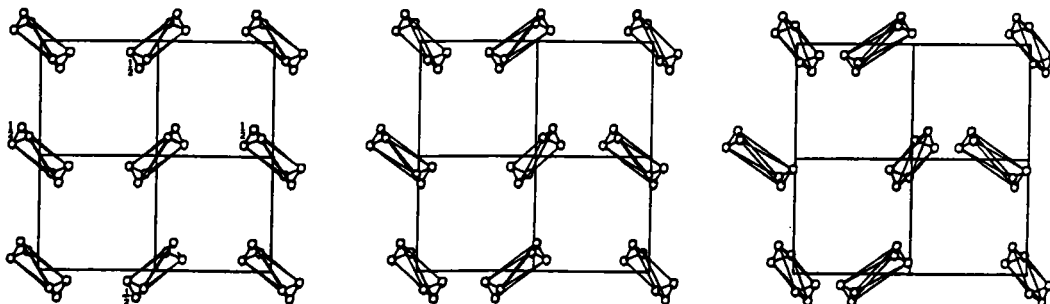
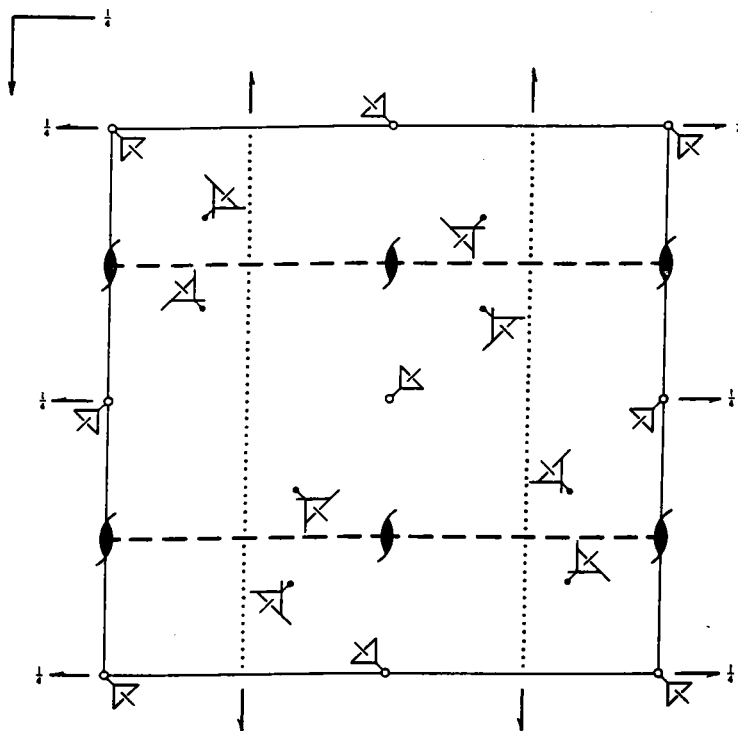
Origin at  $x, 0, 0$

Along [210]  $p 2mm$

$a' = \frac{1}{2}b$   $b' = \frac{1}{2}c$

Origin at  $x, \frac{1}{2}x, 0$

(Continued on preceding page)



Origin at centre ( $\bar{3}$ )

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; z \leq \min(x, y)$

Vertices  $0, 0, 0 \quad \frac{1}{2}, 0, 0 \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \quad 0, \frac{1}{2}, 0 \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- |                                   |  |   |   |
|-----------------------------------|--|---|---|
| (1) 1                             | (2) $2(0, 0, \frac{1}{2}) \frac{1}{2}, 0, z$                                       | (3) $2(0, \frac{1}{2}, 0) 0, y, \frac{1}{2}$  | (4) $2(\frac{1}{2}, 0, 0) x, \frac{1}{2}, 0$  |
| (5) $3^+ x, x, x$                 | (6) $3^+ x+\frac{1}{2}, x, x$  | (7) $3^+ x+\frac{1}{2}, x-\frac{1}{2}, x$   | (8) $3^+ x, x+\frac{1}{2}, x$   |
| (9) $3^- x, x, x$                 | (10) $3^-(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) x+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, x$ | (11) $3^- (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) x+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, x$ | (12) $3^- (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) x-\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, x$ |
| (13) $\bar{1} 0, 0, 0$            | (14) $a x, y, \frac{1}{2}$   | (15) $c x, \frac{1}{2}, z$  | (16) $b \frac{1}{2}, y, z$  |
| (17) $\bar{3}^+ x, x, x; 0, 0, 0$ | (18) $\bar{3}^+ x-\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, x; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$      | (19) $\bar{3}^+ x+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, x; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$       | (20) $\bar{3}^+ x+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, x; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$       |
| (21) $\bar{3}^- x, x, x; 0, 0, 0$ | (22) $\bar{3}^- x+\frac{1}{2}, x-\frac{1}{2}, x; 0, 0, \frac{1}{2}$                | (23) $\bar{3}^- x, x+\frac{1}{2}, x; 0, \frac{1}{2}, 0$                             | (24) $\bar{3}^- x+\frac{1}{2}, x, x; \frac{1}{2}, 0, 0$                             |

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (3); (5); (13)

## Positions

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

 $h, k, l$  cyclically permutable

General:

24	<i>d</i>	1	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}$
			(5) $z, x, y$	(6) $z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}$	(7) $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x}, y + \frac{1}{2}$	(8) $\bar{z}, x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$
			(9) $y, z, x$	(10) $\bar{y}, z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	(11) $y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x}$	(12) $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}, x + \frac{1}{2}$
			(13) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(14) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(15) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(16) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$
			(17) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$	(18) $\bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, y$	(19) $z + \frac{1}{2}, x, \bar{y} + \frac{1}{2}$	(20) $z, \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$
			(21) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$	(22) $y, \bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	(23) $\bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, x$	(24) $y + \frac{1}{2}, z, \bar{x} + \frac{1}{2}$

 $Ok\bar{l} : k = 2n$  $h00 : h = 2n$ 

Special: as above, plus

no extra conditions

8	<i>c</i>	$\bar{3}$	$x, x, x$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x}, x + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x}$
			$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$	$x + \frac{1}{2}, x, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$x, \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x$

4	<i>b</i>	$\bar{3}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$
---	----------	-----------	---	---------------------	---------------------	---------------------

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

4	<i>a</i>	$\bar{3}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
---	----------	-----------	-----------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

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

## Symmetry of special projections

Along [001]  $p2gm$  $a' = \frac{1}{2}a$   $b' = b$ Origin at  $0, 0, z$ Along [111]  $p6$  $a' = \frac{1}{3}(2a - b - c)$ Origin at  $x, x, x$  $b' = \frac{1}{3}(-a + 2b - c)$ Along [110]  $p2gg$  $a' = \frac{1}{2}(-a + b)$   $b' = c$ Origin at  $x, x, 0$ 

## Maximal non-isomorphic subgroups

I	[3] $Pa1(Pbca)$	1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16
	[4] $P1\bar{3}(R\bar{3})$	1; 5; 9; 13; 17; 21
	[4] $P1\bar{3}(R\bar{3})$	1; 6; 12; 13; 18; 24
	[4] $P1\bar{3}(R\bar{3})$	1; 7; 10; 13; 19; 22
	[4] $P1\bar{3}(R\bar{3})$	1; 8; 11; 13; 20; 23
	[2] $P2_13$	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12

IIa none

IIb none

## Maximal isomorphic subgroups of lowest index

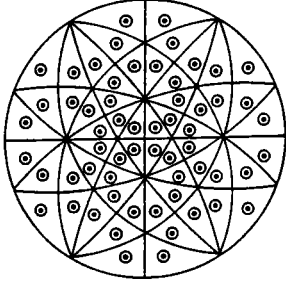
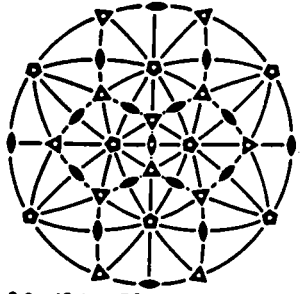
IIc [27] $Pa\bar{3}(a' = 3a, b' = 3b, c' = 3c)$ 

## Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [2] $Ia\bar{3}; [4]Fm\bar{3}$

Table 10.4.3 (cont.)

$m\bar{3}\bar{5}$ $\frac{2}{m}\bar{3}\bar{5}$	$I_h$				
120	$e$	$I$	Hecaticosahedron or hexacosahedron Pentagon-dodecahedron truncated by icosahedron and by rhomb-triacontahedron	( $hkl$ ) $x, y, z$	
			Trisicosahedron Pentagon-dodecahedron truncated by icosahedron (poles between axes 2 and 3)	( $0kl$ ) with $0.382  k  <  l $ $0, y, z$ with $0.382  y  <  z $	
60	$d$	$m..$	Deltoid-hexecontahedron Rhomb-triacontahedron & pentagon-dodecahedron & icosahedron (poles between axes 3 and 5)	( $0kl$ ) with $0.382  k  >  l  > 1.618  k $ $0, y, z$ with $0.382  y  >  z  > 1.618  y $	
			Pentakisidodecahedron Icosahedron truncated by pentagon-dodecahedron (poles between axes 5 and 2)	( $0kl$ ) with $ l  > 1.618  k $ $0, y, z$ with $ z  > 1.618  y $	
30	$c$	$2mm..$	Rhomb-triacontahedron Icosidodecahedron (= pentagon-dodecahedron & icosahedron)	(100) $x, 0, 0$	
20	$b$	$3m(m.3.)$	Regular icosahedron Regular pentagon-dodecahedron	(111) $x, x, x$	
12	$a$	$5m(m.5)$	Regular pentagon-dodecahedron Regular icosahedron	(01 $\tau$ ) $0, y, \tau y$ with $\tau = \frac{1}{2}(\sqrt{5} + 1)$	
			Symmetry of special projections		
			Along [001] 2mm	Along [111] 6mm	
				Along [1 $\tau$ 0] 10mm	

6  $\square$  + 10  $\triangle$  + 15  $\circ$  + 15  $m$  + Centre

to that described in Section 10.2 for the crystallographic point forms. with†

- (ii) To obtain the complete set of icosahedral Miller indices and point coordinates the 'cubic' ( $hkl$ ) triplets (as rows) and  $x, y, z$  triplets (as columns) have to be multiplied with the identity matrix and with
  - the matrices  $Y, Y^2, Y^3,$  and  $Y^4$  for the Miller indices
  - the matrices  $Y^{-1}, Y^{-2}, Y^{-3},$  and  $Y^{-4}$  for the point coordinates.

$$G = \frac{\sqrt{5} + 1}{4} = \frac{\tau}{2} = \cos 36^\circ = 0.80902 \approx \frac{72}{89}$$

$$g = \frac{\sqrt{5} - 1}{4} = \frac{\tau - 1}{2} = \cos 72^\circ = 0.30902 \approx \frac{17}{55}$$

This sequence of matrices assures the same correspondence between the Miller indices and the point coordinates as for the crystallographic point groups in Table 10.2.2.

These matrices correspond to counter-clockwise rotations of  $72^\circ, 144^\circ, 216^\circ,$  and  $288^\circ$  around a fivefold axis parallel to  $[1\tau 0]$ .

The matrices\* are

The resulting indices  $h, k, l$  and coordinates  $x, y, z$  are irrational, but can be approximated closely by rational (or integral) numbers. This explains the occurrence of almost regular icosahedra or pentagon-dodecahedra as crystal forms (for instance pyrite) or atomic groups (for instance  $B_{12}$  icosahedron).

$$Y = Y^{-4} = \begin{pmatrix} 1 & g & -G \\ g & G & -\frac{1}{2} \\ -G & \frac{1}{2} & g \end{pmatrix}, Y^2 = Y^{-3} = \begin{pmatrix} -g & G & \frac{1}{2} \\ G & \frac{1}{2} & -g \\ -\frac{1}{2} & g & -G \end{pmatrix}$$

$$Y^3 = Y^{-2} = \begin{pmatrix} -g & G & -\frac{1}{2} \\ G & \frac{1}{2} & g \\ \frac{1}{2} & -g & -G \end{pmatrix}, Y^4 = Y^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & g & -G \\ g & G & \frac{1}{2} \\ G & -\frac{1}{2} & g \end{pmatrix}$$

Further descriptions (including diagrams) of non-crystallographic groups are contained in papers by Nowacki (1933) and A. Niggli (1963) and in the textbooks by P. Niggli (1941, pp. 78-80, 96), Shubnikov & Koptsik (1974), and Vainshtein (1981). For the geometry

\*Note that for orthogonal matrices  $Y^{-1} = Y'$  ( $\tau$  = transposed).

†The number  $\tau = 2G = 2g + 1 = 1.618034$  (Fibonacci number) is the characteristic value of the golden section ( $\tau + 1$ ):  $\tau = \tau : 1$ , i.e.  $\tau(\tau - 1) = 1$ . Furthermore,  $\tau$  is the distance between alternating vertices of a regular pentagon of unit edge length and the distance from centre to vertex of a regular decagon of unit edge length.

## ANNEXE 2:

I) Calcul de l'énergie cinétique:

L'énergie cinétique est donnée par:

$$E_c = -\sum_s N_s A_s^2 \frac{\hbar^2}{2M_s} \int \varphi^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \varphi(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$$

A.1

$\varphi$  ne dépendant que de  $r_1$ , nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned} \nabla_1^2 \varphi(\vec{r}_1) &= \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left( r_1^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r_1} \right) \\ &= -A_s \left( \frac{\pi}{a_s} \right) \frac{1}{r_1} \left[ \sin \frac{\pi r_1}{a_s} + 4b_s \sin \frac{2\pi r_1}{a_s} \right] \end{aligned}$$

A.2

Soit:

$$\begin{aligned} E_c &= \sum_s N_s A_s^2 \frac{\hbar^2}{2M_s} 4\pi \int_0^{a_s} \left[ \left( \sin \frac{\pi r_1}{a_s} + 4b_s \sin \frac{2\pi r_1}{a_s} \right) \left( \sin \frac{\pi r_1}{a_s} + b_s \sin \frac{2\pi r_1}{a_s} \right) \right] dr_1 \\ &= \sum_s N_s A_s^2 \frac{\hbar^2}{2M_s} 4\pi \left[ I_1 + I_2 + I_3 \right] \end{aligned}$$

A.3

$$I_1 = \int_0^{a_s} \sin^2 \frac{\pi r_1}{a_s} dr_1 = \frac{a_s}{2}$$

$$I_2 = 4b_s^2 \int_0^{a_s} \sin^2 \frac{2\pi r_1}{a_s} dr_1 = 4b_s^2 \frac{a_s}{2}$$

$$I_3 = 5b_s \int_0^{a_s} \sin \frac{\pi r_1}{a_s} \sin \frac{2\pi r_1}{a_s} dr_1 = 0$$

A.4

En remplaçant  $A_s$  par sa valeur  $A_s^2 = \frac{\pi}{2a_s^3(1+b_s^2)}$  nous obtenons:

$$E_{\text{cin}}(a_s, b_s) = \sum_s N_s \frac{\hbar}{2 M_s} \left( \frac{\pi}{a_s} \right)^2 \frac{1 + 4b_s^2}{1 + b_s^2}$$

A.5

## II) Calcul de l'énergie potentielle:

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}} &= \int \Psi^* \left[ \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i>j}}^N W(r_{ij}) \right] \Psi \, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ &= \frac{1}{k_{ss'}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint |\varphi_s(\vec{r}_i)|^2 |\varphi_{s'}(\vec{r}_j)|^2 W(r_{ij}) \, d\vec{r}_i \, d\vec{r}_j \end{aligned}$$

A.6

Comme nous l'avons signalé au chapitre II le paramètre  $k_{ss'}$ , vaut 1 si  $s \neq s'$  et vaut deux si  $s = s'$  ceci évitant de compter deux fois la même interaction lorsque nous effectuons une sommation sur deux atomes de même type. De plus ici nous considérons que la fonction  $\Psi$  est normée pour ne pas devoir mettre dans notre expression de l'énergie la constante de normalisation  $A_s$ , cette normalisation étant évidemment prise en compte lors du calcul informatique.

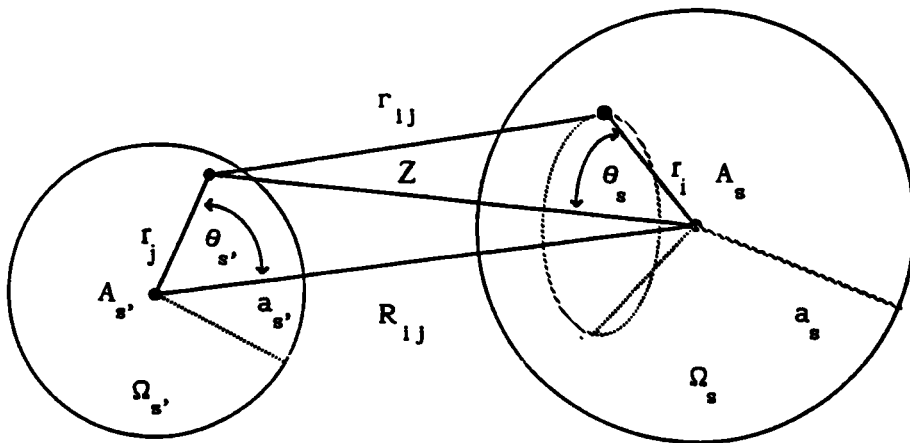


Figure 1: Position des atomes autour de leur site

Notons:

$$V_{ss} = \int_{\Omega_s} \int_{\Omega_s} |\varphi_s(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_s(\vec{r}_j)|^2 W(r_{1j}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_j$$

A. 7

et:

$$V_s(z, a_s) = \int_{\Omega_s} |\varphi_s(\vec{r}_1)|^2 W(r_{1j}) d\vec{r}_1$$

A. 8

$$V_{ss} = \int_{\Omega_s} |\varphi_s(\vec{r}_j)|^2 V_s(z, a_s) d\vec{r}_j$$

A. 9

$$\begin{aligned} V_s(z, a_s) &= \int_0^{a_s} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\varphi_s(\vec{r}_1)|^2 W(r_{1j}) r_1^2 \sin\theta_s \varphi_s d\theta_s d\varphi_s dr_1 \\ &= 2\pi \int_0^{a_s} \int_0^\pi |\varphi_s(\vec{r}_1)|^2 W(r_{1j}) r_1^2 \sin\theta_s d\theta_s dr_1 \end{aligned}$$

A. 10

En effectuant le changement de variable suivant:

$$r_{1j} = (z^2 + r_1^2 - 2zr_1 \cos\theta_s)^{1/2}$$

A. 11

$$V_s(z, a_s) = \frac{2\pi}{z} \int_0^{a_s} r_1 |\varphi_s(\vec{r}_1)|^2 \int_{z-r_1}^{z+r_1} W(r_{1j}) dr_1 dr_1$$

A. 12

Avec  $W(r_{1j}) = r_{1j} W(r_{1j})$



En effectuant un développement limité de  $\int_{z-r_1}^{z+r_1} W(r_{1j}) dr_{1j}$  on obtient:

$$I_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{z-r_1}^{z+r_1} \left[ \frac{\partial^n W(r_{1j})}{\partial r_{1j}^n} \right]_{r_{1j}=z} \frac{(r_{1j}-z)^n}{n!} dr_{1j}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{W^{[n]}(z)}{n!} \left[ \frac{(r_{1j}-z)^{n+1}}{n+1} \right]_{z-r_1}^{z+r_1}$$

A.13

On notera :  $\left[ \frac{\partial^n W(r_{1j})}{\partial r_{1j}^n} \right]_{r_{1j}=z} = W^{[n]}(z).$

$$I_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{W^{[n]}(z)}{(n+1)!} \left[ (r_1)^{n+1} - (-r_1)^{n+1} \right]$$

A.14

Si n impair  $I_1 = 0$  et si n pair  $I_1 = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{W^{[n]}(z)}{(n+1)!} (r_1)^{n+1}$

On peut donc écrire:

$$I_1 = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{W^{[2n]}(z)}{(2n+1)!} (r_1)^{2n+1}$$

A.15

$$\begin{aligned}
V_s(z, a_s) &= \frac{4\pi}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{W^{[2n]}(z)}{(2n+1)!} \int_0^{a_s} (r_1)^{2n+2} |\varphi_s(\vec{r}_1)|^2 dr_1 \\
&= \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{W^{[2n]}(z)}{(2n+1)!} \int (r_1)^{2n} |\varphi_s(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \\
&= \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{W^{[2n]}(z)}{(2n+1)!} \alpha_{2n}(a_s)
\end{aligned}$$

A. 16

$$\text{Avec } \alpha_p(a_s) = \int x^{2p} |\varphi_s(x)|^2 dx$$

$$\begin{aligned}
V_{ss'} &= \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2n}(a_s)}{(2n+1)!} \int_0^{a_s} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} W^{[2n]}(z) |\varphi_s(\vec{r}_j)|^2 r_j^2 \sin\theta_{s'} d\theta_{s'} d\varphi_{s'} dr_j \\
&= \frac{2\pi}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2n}(a_s)}{(2n+1)!} \int_0^{a_s} \int_0^{\pi} W^{[2n]}(z) |\varphi_s(\vec{r}_j)|^2 r_j^2 \sin\theta_{s'} d\theta_{s'} dr_j
\end{aligned}$$

A. 17

$$z = (R_{1j}^2 + r_j^2 - 2R_{1j}r_j \cos\theta_{s'})^{1/2}$$

A. 18

On effectue donc le changement de variable suivant:

$$r_j \sin\theta_{s'} d\theta_{s'} = \frac{1}{R_{1j}} z dz$$

A. 19

Ce qui donne:

$$V_{ss'} = \frac{2\pi}{R_{1j}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2n}(a_s)}{(2n+1)!} \int_0^{a_s} \int_{R_{1j}-r_j}^{R_{1j}+r_j} W^{[2n]}(z) |\varphi_s(\vec{r}_j)|^2 r_j dz dr_j$$

A. 20

Le développement limité au voisinage de  $R_{1j}$  nous donne:

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \int_{R_{1j}-r_j}^{R_{1j}+r_j} \left[ \frac{\partial^m W^{[2n]}(z)}{\partial z^m} \right]_{z=R_{1j}} \frac{(z-R_{1j})^m}{m!} dz \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{W^{[2n+m]}(R_{1j})}{m!(2n+1)!} \left[ \frac{(z-R_{1j})^{m+1}}{(m+1)} \right]_{R_{1j}-r_j}^{R_{1j}+r_j} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{W^{[2n+m]}(R_{1j})}{(m+1)!(2n+1)!} \left[ (r_j)^{m+1} - (-r_j)^{m+1} \right]_{R_{1j}-r_j}^{R_{1j}+r_j}
 \end{aligned}$$

A.21

Si  $n$  impair  $I_2 = 0$  et si  $n$  pair  $I_2 = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{W^{[2n+m]}(R_{1j})}{(m+1)!(2n+1)!} (r_j)^{m+1}$

Et donc:

$$I_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{W^{[2n+2m]}(R_{1j})}{(2n+1)!(2m+1)!} (r_j)^{2m+1}$$

A.22

Finalement nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned}
 V_{ss'} &= \frac{4\pi}{R_{1j}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2n}(a_s) W^{[2(m+n)]}(R_{1j})}{(2n+1)!(2m+1)!} \int_0^{a_s} r_j^{2m+2} |\varphi_s(\vec{r}_j)|^2 dr_j \\
 &= \frac{1}{R_{1j}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2n}(a_s) W^{[2(m+n)]}(R_{1j})}{(2n+1)!(2m+1)!} \int_0^{a_s} r_j^{2m} |\varphi_s(\vec{r}_j)|^2 d\vec{r}_j \\
 &= \frac{1}{R_{1j}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2n}(a_s) \alpha_{2m}(a_{s'}) W^{[2(m+n)]}(R_{1j})}{(2n+1)!(2m+1)!}
 \end{aligned}$$

A. 23

Les équations A.1 et A.18 nous permettent de donner l'expression finale de l'énergie potentielle:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}} &= \frac{1}{k_{ss'}} \sum_{s=1}^2 \sum_{s'=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_{s'}} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{\int_{R_{1j}}^{R_{1j}^{2p}} |\varphi_s(\vec{R}_{1j})|^2 d\vec{R}_{1j} \int_{R_{1j}}^{R_{1j}^{2q}} |\varphi_{s'}(\vec{R}_{1j})|^2 d\vec{R}_{1j}}{R_{1j} (2p+1)!(2q+1)!} \\
 &\quad \frac{\partial^{2(p+q)}(R_{1j} W_s(R_{1j}, x))}{\partial R_{1j}^{2(p+q)}}
 \end{aligned}$$

A. 24

## ANNEXE 3:

## La méthode d'Ewald:

La méthode d'Ewald consiste à calculer l'énergie électrostatique d'un réseau cristallin ionique, dans lequel les ions sont considérés comme des charges ponctuelles. Soient les notations suivantes:

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  les trois vecteurs définissant la maille:

$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  le vecteur caractérisant la maille  $n$ ;  $n_1, n_2, n_3$  sont des entiers quelconques.

$\vec{s}$  (ou  $\vec{t}$ ) = les vecteurs caractérisants la position des ions dans une maille. Ainsi, un ion quelconque est caractérisé par un couple de vecteurs  $(\vec{n}, \vec{s})$ ; sa position étant  $\vec{n} + \vec{s}$ .

$q_s$  = la charge électrique de l'ion  $(\vec{n}, \vec{s})$ , qui ne dépend pas de  $\vec{n}$ .

$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  les trois vecteurs "réciproques" de  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ .

$\vec{h} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$  un vecteur quelconque du réseau réciproque et  $h_1, h_2, h_3$  des entiers quelconques.

$\overline{F(h)} = \sum_{\vec{s}} q_s e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{s}}$  le facteur de structure et  $V$  est le volume d'une

maille.

L'énergie électrostatique d'un réseau ionique est donnée par:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{s}} \sum_{\vec{t}} \frac{q_s q_t}{4\pi\epsilon_0 |\vec{n} + \vec{s} - \vec{t}|}$$

A.1

Cette série en  $\vec{n}$  ne converge que lentement, le but de la méthode d'Ewald est de la remplacer par des séries plus rapidement convergentes.

Ewald<sup>(1)</sup> commence par calculer le potentiel électronique  $\varphi(\vec{x})$  en un point quelconque  $\vec{x}$  n'appartenant pas au réseau.

$$\varphi(\vec{x}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{s}} \frac{q_s}{4\pi\epsilon_0 |\vec{n} + \vec{s} - \vec{x}|}$$

A.2

D'après l'égalité suivante:

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-r^2 \epsilon^2} d\epsilon$$

A.3

La relation A.2 devient

$$\varphi(\vec{x}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-|\vec{n} + \vec{s} - \vec{x}|^2 \epsilon^2} d\epsilon$$

A.4

Nous pouvons séparer la relation A.4 en deux parties:

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{x}) &= \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^H e^{-|\vec{n} + \vec{s} - \vec{x}|^2 \epsilon^2} d\epsilon \\ &+ \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_H^{+\infty} e^{-|\vec{n} + \vec{s} - \vec{x}|^2 \epsilon^2} d\epsilon \end{aligned}$$

A.5

Avec H un paramètre arbitraire, ayant pour dimension l'inverse d'une longueur.

Si on échange la somme et l'intégrale dans le premier membre de la relation A.5 et si on pose  $\lambda = |\vec{n} + \vec{s} - \vec{x}| \epsilon$  dans le second membre on obtient:

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{x}) = & \int_0^H \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_s \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{h}} e^{-|\vec{h}+\vec{s}-\vec{x}|^2 \epsilon^2} \right) d\epsilon \\ & + \sum_{\vec{h}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s}{|\vec{h}+\vec{s}-\vec{x}|} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{|\vec{h}+\vec{s}-\vec{x}|H}^{+\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda \end{aligned}$$

A.6

D'après la formule de la transformation de la fonction thêta et la formule de la fonction d'erreur.

$$\sum_{\vec{h}} e^{-|\vec{h}+\vec{s}-\vec{x}|^2 \epsilon^2} = \sum_{\vec{h}} \frac{1}{V} \frac{\pi^{3/2}}{\epsilon^3} e^{-\frac{\pi}{\epsilon^2} \vec{h}^2 + 2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{x}-\vec{s})}$$

A.7

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{H'}^{+\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda = 1 - \chi(H')$$

A.8

avec

$$\chi(H') = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{H'} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

A.9

et

$$H' = |\vec{h}+\vec{s}-\vec{x}|H$$

A.10

La relation A.6 devient:

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{x}) = & \int_0^H \left( \frac{2\pi}{V\epsilon^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{h}} \overline{F(h)} e^{-\frac{\pi^2 h^2}{\epsilon^2} + 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}} \right) d\epsilon \\ & + \sum_{\vec{h}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s}{|\vec{h}+\vec{s}-\vec{x}|} (1 - \chi(H')) \end{aligned}$$

A.11

Le terme correspondant à  $\vec{h} = \vec{0}$  peut être enlevé, puisqu'il est nul.

$$\overline{F(0)} = \sum_{\vec{s}} q_s = 0$$

A. 12

Neutralité du réseau cristallin.

La relation A.11 s'écrit comme suit:

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{x}) = & \int_0^H \left( \frac{2\pi}{V\epsilon^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{h} \neq \vec{0}} \overline{F(h)} e^{-\frac{\pi^2 h^2}{\epsilon^2} + 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}} \right) d\epsilon \\ & + \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s}{|\vec{n} + \vec{s} - \vec{x}|} (1 - \chi(H')) \end{aligned}$$

A. 13

Si on pose  $\frac{1}{\epsilon^2} = -u$ , on obtient la relation suivante:

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{x}) = & \frac{2\pi}{V} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{h} \neq \vec{0}} \overline{F(h)} e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}} \int_{-\infty}^{-1/H^2} e^{+\pi^2 h^2 u} \frac{du}{2} \\ & + \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s (1 - \chi(H'))}{|\vec{n} + \vec{s} - \vec{x}|} \end{aligned}$$

A. 14



$$\varphi(\vec{x}) = \frac{1}{V\pi} \sum_{\vec{h} \neq \vec{0}} \overline{F(h)} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-\frac{\pi^2 h^2}{H^2} + 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}}}{h^2} + \sum_{\vec{h}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s (1 - \chi(H'))}{|\vec{h} + \vec{s} - \vec{x}|}$$

A.15

H est choisi de telle sorte que les deux séries convergent rapidement et en même temps. Ewald calcule ensuite le potentiel  $\varphi_t(\vec{x})$  en  $\vec{x}$  créé par toutes les charges sauf celle qui se trouve en  $\vec{t}$ :

$$\varphi_t(\vec{x}) = \varphi(\vec{x}) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_t}{|\vec{t} - \vec{x}|}$$

$$\varphi_t(\vec{x}) = \varphi(\vec{x}) - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-|\vec{t} - \vec{x}|^2 \epsilon^2} d\epsilon$$

$$\varphi_t(\vec{x}) = \varphi(\vec{x}) - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\pi}} \int_0^H e^{-|\vec{t} - \vec{x}|^2 \epsilon^2} d\epsilon - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\pi}} \int_H^{+\infty} e^{-|\vec{t} - \vec{x}|^2 \epsilon^2} d\epsilon$$

$$\varphi_t(\vec{x}) = \varphi(\vec{x}) - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\pi}} \frac{1}{|\vec{t} - \vec{x}|} \int_0^{|\vec{t} - \vec{x}|_H} e^{-\lambda^2} d\lambda - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\pi}} \frac{1}{|\vec{t} - \vec{x}|} \int_{|\vec{t} - \vec{x}|_H}^{+\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

$$\varphi_t(\vec{x}) = \varphi(\vec{x}) - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\pi}} \frac{1}{|\vec{t} - \vec{x}|} \int_0^{|\vec{t} - \vec{x}|_H} e^{-\lambda^2} d\lambda - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{t} - \vec{x}|} (1 - \chi(H''))$$

A.16

avec:

$$\chi(h'') = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{H''} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

A.17

et

$$H'' = |\vec{r} - \vec{x}|H$$

A. 18

d'où lorsque  $\vec{x}$  tend vers  $\vec{r}$ :

$$\begin{aligned} \varphi_t(\vec{r}) = & \frac{1}{V\pi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{h} \neq \vec{0}} \overline{F(h)} \frac{e^{-\frac{\pi^2 h^2}{H^2} + 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}}}{h^2} \\ & + \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s (1 - \chi(H'))}{|\vec{n} + \vec{s} - \vec{r}|} - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0} \frac{2H}{\sqrt{\pi}} \end{aligned}$$

A. 19

avec  $\vec{n} + \vec{s} \neq \vec{r}$

$\varphi_t(\vec{r})$  s'écrit donc comme la somme de deux potentiels électrostatiques  $\varphi_t^{(1)}(\vec{r})$  et  $\varphi_t^{(2)}(\vec{r})$ .

$$\varphi_t^{(1)}(\vec{r}) = \frac{1}{V\pi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{h} \neq \vec{0}} \overline{F(h)} \frac{e^{-\frac{\pi^2 h^2}{H^2} + 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}}}{h^2} - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{x}|} \frac{2H}{\sqrt{\pi}}$$

A. 20

et

$$\varphi_t^{(2)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{s}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s (1 - \chi(H'))}{|\vec{n} + \vec{s} - \vec{r}|}$$

A. 21

avec  $\vec{n} + \vec{s} \neq \vec{r}$

Ewald interprète  $\varphi_t^{(1)}(\vec{r})$  comme un potentiel résultant des sites ioniques dont la distribution de charge est Gaussienne normalisée à l'unité et de même signe que la charge réelle (cf Figure A1) et  $\varphi_t^{(2)}(\vec{r})$  comme un potentiel résultant des sites ioniques dont une distribution de charge est Gaussienne normalisée à l'unité et de signe opposé à la charge réelle plus une autre distribution de charge qui est celle de Dirac (cf Figure A2).



Figure A1: Distribution de charge qui donne naissance à  $\varphi_t^{(1)}(\vec{r})$

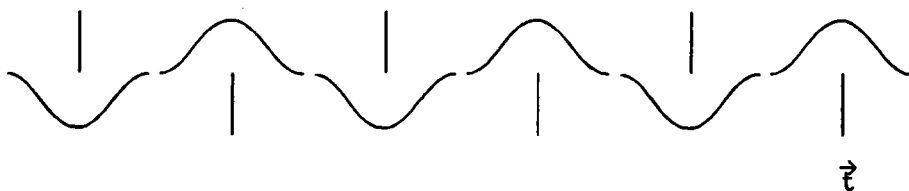


Figure A2: Distribution de charge qui donne naissance à  $\varphi_t^{(2)}(\vec{r})$

$\varphi_t^{(1)}(\vec{r})$  s'écrit sous la forme suivante:

$$\varphi_t^{(1)}(\vec{r}) = \varphi_{a,t}^{(1)}(\vec{r}) - \varphi_{b,t}^{(2)}(\vec{r})$$

A. 22

$\varphi_{a,t}^{(1)}(\vec{r})$ : le potentiel dû à la distribution de charge de tous les sites du cristal.

$\varphi_{b,t}^{(2)}(\vec{r})$ : le potentiel dû à la distribution de charge du site de référence  $(\vec{r})$

$\varphi_a^{(1)}(\vec{x})$  et  $\psi_a^{(1)}(\vec{x})$  sont périodiques en  $\vec{n}$ , la période est celle du réseau cristallin. Donc  $\varphi_a^{(1)}(\vec{x})$  et  $\psi_a^{(1)}(\vec{x})$  admettent des développements en séries de Fourier.

$$\varphi_a^{(1)}(\vec{x}) = \sum_{\vec{h}} c_h e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{x}}$$

A. 23

$$\psi_a^{(1)}(\vec{x}) = \sum_{\vec{h}} \varphi_h e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{x}}$$

A. 24

D'après l'équation de Poisson on a:

$$\nabla^2 \varphi_a^{(1)}(\vec{x}) = - \frac{1}{\epsilon_0} \psi_a^{(1)}(\vec{x})$$

A. 25

$$h^2 (2\pi)^2 \sum_{\vec{h}} c_h e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{x}} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{\vec{h}} \varphi_h e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{x}}$$

A. 26

$$c_h = \frac{\varphi_h}{(2\pi)^2 \varepsilon_0 h^2}$$

A.27

La densité de charge en  $\vec{x}$  du site  $\vec{n}$ , associé à  $\Psi^{(1)}(\vec{x})$ , est donné par:

$$\Psi^{(1)}(\vec{x}-\vec{n}) = q_n \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon(\vec{x}-\vec{n})^2}$$

A.28

avec:

$$\left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon(\vec{x}-\vec{n})^2} \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow \infty} \delta(\vec{x}-\vec{n})$$

A.29

$\varepsilon$  est choisie pour satisfaire deux conditions:

- la convergence rapide et en même temps des deux séries;
- la neutralité électrique de la maille n. C'est à dire l'élimination de la superposition des densités de charge de deux mailles différentes.

La densité de charge en  $\vec{x}$  de tous les sites du cristal est:

$$\Psi^{(1)}(\vec{x}) = \sum_{\vec{n}} \Psi^{(1)}(\vec{x}-\vec{n})$$

A.30

$$\Psi^{(1)}(\vec{x}) = \sum_{\vec{n}} q_n \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon(\vec{x}-\vec{n})^2}$$

A.31

$$\Psi^{(1)}(\vec{x}) = \sum_{\vec{h}} \varphi_h e^{2i\pi\vec{h} \cdot \vec{x}}$$

A.32

avec:

$$\varphi_h = \frac{1}{V} \int_{\text{cellule}} \sum_{\vec{n}} q_n \left( \frac{\epsilon}{\pi} \right)^{3/2} e^{\epsilon(\vec{x} \cdot \vec{n})^2 - 2i\pi \vec{h} \cdot \vec{x}} d\vec{x}$$

A. 33

On pose:

$$\vec{\zeta} = \vec{x} - \vec{n}$$

$$\overline{F(h)} = \sum_{\vec{n}} q_n e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{n}}$$

$$\vec{r} = \epsilon^{1/2} \vec{\zeta} + i\pi \frac{\vec{h}}{\epsilon^{1/2}} \quad \text{donc } d\vec{r} = \epsilon^{3/2} d\vec{\zeta}$$

$$\varphi_h = \frac{1}{V} \left( \frac{1}{\pi} \right)^{3/2} \overline{F(h)} e^{-\pi^2 h^2 / \epsilon} \int_{\text{espace}} e^{-r^2} d\vec{r}$$

A. 34

$$\int_{\text{espace}} e^{-r^2} d\vec{r} = \pi^{3/2}$$

A. 35

$$\varphi_h = \frac{1}{V} \overline{F(h)} e^{-\pi^2 h^2 / \epsilon}$$

A. 36

Le potentiel  $\varphi_a^{(1)}(\vec{x})$  s'écrit:

$$\varphi_a^{(1)}(\vec{x}) = \sum_{\vec{h} \neq \vec{0}} \frac{\overline{F(h)} e^{-\pi^2 h^2 / \epsilon}}{V(2\pi)^2 \epsilon_0 h^2} e^{2i\pi \vec{h} \cdot \vec{x}}$$

A. 37

La neutralité du réseau évite la divergence du potentiel électrostatique  $\varphi_a^{(1)}(\vec{x})$  car le terme correspondant à  $\vec{h} = \vec{0}$  est enlevé.

Après passage à la limite de  $\vec{x}$  vers  $\vec{\ell}$  on aura:

$$\varphi_{a,t}^{(1)}(\vec{\ell}) = \sum_{\vec{h} \neq \vec{0}} \frac{\overline{F(h)} e^{-\pi^2 h^2 / \epsilon}}{V(2\pi)^2 \epsilon_0 h^2} e^{2i\pi \vec{h} \cdot \vec{\ell}}$$

A. 38

Le potentiel  $\varphi_{b,t}^{(1)}(\vec{\ell})$  s'écrit:

$$\varphi_{b,t}^{(1)}(\vec{\ell}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\text{espace}} \frac{\Psi^{(1)}(\vec{x}-\vec{\ell})}{|\vec{x}-\vec{\ell}|} d\vec{x}$$

A. 39

avec:

$$\Psi^{(1)}(\vec{x}-\vec{\ell}) = q_t \left( \frac{\epsilon}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\epsilon(\vec{x}-\vec{\ell})^2}$$

En posant  $\vec{x}' = \vec{x}-\vec{\ell}$ :

$$\varphi_{b,t}^{(1)}(\vec{\ell}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_t \left( \frac{\epsilon}{\pi} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty |\vec{x}'| e^{-\epsilon x'^2} d|\vec{x}'|$$

A. 40

On pose:

$$\epsilon x'^2 = \zeta \quad \text{soit} \quad d\zeta = 2\epsilon x' dx'$$

soit:

$$\varphi_{b,t}^{(1)}(\vec{\ell}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_t \left( \frac{\epsilon}{\pi} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty e^{-\zeta} \frac{1}{2\epsilon} d\zeta$$

A. 41

$$\varphi_{b,t}^{(1)}(\vec{\ell}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} 2q_t \left( \frac{\epsilon}{\pi} \right)^{1/2}$$

A. 42

En conclusion  $\varphi_t^{(1)}(\vec{t})$  s'écrit:

$$\varphi_t^{(1)}(\vec{t}) = \frac{1}{V\pi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{h} \neq \vec{0}} \overline{F(h)} \frac{e^{-\frac{\pi^2 h^2}{\epsilon} + 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{t}}}{h^2} - \frac{q_t}{4\pi\epsilon_0} 2 \left( \frac{\epsilon}{\pi} \right)^{1/2}$$

A.43

$\varphi_t^{(1)}(\vec{t})$  est bien la première série rencontrée précédemment avec  $e^{1/2} = H$ . Le potentiel créé par le site  $\vec{n}$  en  $\vec{t}$ , associé à  $\Psi^{(2)}$  est donné par:

$$\varphi_t^{(2)}(\vec{t}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{n} \neq \vec{t}} \frac{q_n}{|\vec{n}-\vec{t}|} \left( 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{\epsilon^{1/2} |\vec{n}-\vec{t}|} e^{-\lambda^2} d\lambda \right)$$

A.44

$\varphi_t^{(2)}(\vec{t})$  est bien la deuxième série rencontrée précédemment avec  $e^{1/2} = H$  et  $\vec{s} = \vec{0}$  (cas d'une maille simple).

L'énergie électrostatique du réseau cristallin est donc:

$$E = 1/2 \sum_{\vec{t}} q_t \varphi_t(\vec{t})$$

A.45

avec  $H' = |\vec{n} + \vec{s} - \vec{t}| H$

$$E = \frac{1}{2\pi V} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{h} \neq \vec{0}} \frac{|F(h)|^2 e^{-\frac{\pi^2 h^2}{\epsilon}}}{h^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{H}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{t}} q_t^2$$

$$+ 1/2 \sum_{\vec{n}, \vec{n} + \vec{s} \neq \vec{t}} \sum_{\vec{s}} \sum_{\vec{t}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s q_t}{|\vec{n} + \vec{s} - \vec{t}|} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{|\vec{n} + \vec{s} - \vec{t}| H} e^{-\lambda^2} d\lambda \right)$$

A.46



BIBLIOGRAPHIE:

ANNEXE 1

*International tables for crystallography* volume A, edited by Theo Hahn, second revised edition, published by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London, 1989

ANNEXE 2

N. Bernardes, *Nuovo Cimento* XI N°5, (1959), 628

ANNEXE 3

1) P.P. Ewald, *Ann. Physik* 64, (1921), 253