



HAL
open science

Etude des propriétés dynamiques et élastiques des composés d'insertion du graphite

Laurent Lang

► **To cite this version:**

Laurent Lang. Etude des propriétés dynamiques et élastiques des composés d'insertion du graphite. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1992. Français. NNT : 1992METZ021S . tel-01775982

HAL Id: tel-01775982

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775982>

Submitted on 24 Apr 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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : "GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE"

Presentée par

LANG Laurent

**ETUDE DES PROPRIETES DYNAMIQUES
ET ELASTIQUES
DES COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE**

Le 26 septembre 1992, devant la commission de jury :

M. J.B. Donnet, Professeur émérite à l'école supérieure de chimie de Mulhouse, Président

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

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

M. R. Kleim Professeur à l'université de Metz

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

VB 77773

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19920625
Cote	S/M ₃ 92/21
Loc	Magasin

A Sandrine

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 épouse et muse Sandrine pour son amour, sa patience et son aide constante tout au long de la gestation de cet ouvrage.

Je remercie également mes parents et beaux-parents grâce à qui j'ai pu parvenir à ce stade car sans leur amour je n'y serai certainement jamais parvenu.

Merci au professeur Charlier de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir fait entière confiance au cours de toute ces années où il m'a dirigé de manière éclairée.

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

Merci à monsieur Donnet, professeur émérite à l'école supérieure de chimie de Mulhouse, président de la société chimique de France et de la société industrielle de Mulhouse, de m'avoir fait le grand honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse et ce malgré ses nombreuses occupations.

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 Kleim, professeur, de m'avoir fait l'honneur de bien vouloir participer à mon jury.

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 Bassery, professeur à l'IUT mesures physiques de Lille I, de m'avoir poussé à continuer après mon DUT.

Merci à monsieur Kugel, professeur, pour son aide lors des fructueuses discussions que nous avons pu avoir.

Merci à Patrice pour les nombreuses et intéressantes discussions que nous avons pu avoir, merci également pour sa disponibilité et son amitié.

Merci à monsieur François Royer pour son amitié et son aide depuis de nombreuses années.

Merci à mesdames Pierrot et Bourdonné pour leur aide lors de la phase finale de la rédaction de cette thèse.

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

Sommaire

INTRODUCTION	1
Chapitre I : <u>DYNAMIQUE CRISTALLINE</u>	
I-Définition générale	1
1) Les équations du mouvement	1
a) Position d'un atome	1
b) Energie cinétique du cristal	2
c) Energie potentielle du cristal	2
d) Les équations du mouvement	3
2) Propriétés de symétrie des constantes de force atomiques	4
a) Translation du cristal	5
b) Rotation du cristal	6
3) Expression des constantes de forces dans le cas de forces centrales	8
II-Propriétés de la matrice dynamique	12
1) La matrice dynamique	12
a) Définition	12
b) Hermiticité de la matrice dynamique	14
2) La matrice dynamique modifiée	15

Propriétés dynamiques des CIG

III-Le modèle de De Launay	17
1) Les forces centrales	17
2) Les forces angulaires	18
3) Les forces non-centrales	19
4) Expression de la matrice dynamique dans le modèle de De Launay	19

Chapitre II : LA CHALEUR SPECIFIQUE

I-Le modèle de Dulong-Petit	1
II-Le modèle d'Einstein	2
III-Le modèle de Debye	3
1) Calcul de $g(\nu)$ pour un cristal isotrope	4
2) Expression de E	6
3) Cas du cristal anisotrope	7

Chapitre III : ELASTICITE

I-Le tenseur des contraintes et des déformations	1
1) Définition-Propriétés	1
a) Les contraintes	1
b) Les déformations	3
2) Relations entre déformations et contraintes	4
II-Le tenseur des constantes d'élasticité	5
1) Relation entre les tenseurs $[s_{ijkl}]$ et $[C_{ijkl}]$	5
2) Simplification des tenseurs $[s_{ijkl}]$ et $[C_{ijkl}]$	5

Chapitre IV : ETUDE DYNAMIQUE DU GRAPHITE

I-Structure du graphite	1
1) Le réseau direct	1
a) Structure du graphite pur	1
b) Structure bidimensionnelle du graphite	1
c) La maille du graphite	4
d) Structure du graphite rhomboédrique	6
2) Le réseau réciproque du graphite	7
a) Définition	7
b) Le réseau réciproque	7
c) La zone de Brillouin du graphite	10
α) Définition	10
β) Construction de la première zone de Brillouin du graphite	11
II-Le modèle dynamique du graphite	15
1) Définition du modèle	15
2) Position des atomes	16
a) Sous-réseau <i>A</i>	16
b) Sous-réseau <i>B</i>	17
c) Sous-réseau <i>C</i>	18
d) Sous-réseau <i>D</i>	19
3) Calcul des éléments de la matrice dynamique	19

III) Résultats	22
1) Les constantes de force	23
2) Les courbes de dispersion de phonons	22
3) La chaleur spécifique du graphite	28
a) Développement en T^3 de C_v aux très basses températures ($T < 6K$)	28
b) Développement de C_v aux températures intermédiaires ($T \in [7, 160] K$)	29
4) Calcul des constantes d'élasticité du graphite	34
a) Simplification du tenseur $[C_{ij}]$	34
b) calcul des équations du mouvement dans le cas d'un cristal élastique	35
α) Direction [100]	
β) Direction [001]	
IV) Conclusions	40
Chapitre V : <u>DYNAMIQUE DES C. I. G.</u>	
I-Présentation des C. I. G.	1
1) Structure des C. I. G.	1
2) Fabrication des C. I. G.	3
II-Etude des composés à base de lithium	4
1) Introduction	4
2) Etude du LiC_6	5

Propriétés dynamiques des CIG

a) Structure	5
b) Le modèle dynamique du LiC_6	8
c) Calcul de la matrice dynamique	9
α) Interactions carbone-carbone	9
i) Sous-réseau centré sur l'atome A	9
ii) Sous-réseau centré sur l'atome B	10
iii) Matrice dynamique $D_{cc}(\vec{k})$	11
β) Interactions carbone-inséré	14
i) Position des atomes de carbone par rapport au lithium	14
ii) Matrice dynamique $D_{ci}(\vec{k})$	15
d) Courbes de dispersion de phonons du LiC_6	18
α) Paramètres du modèle	18
β) Résultats	18
e) Chaleur spécifique et température de Debye	22
α) Développement en T^3 de C_v aux très basses températures ($T < 6\text{K}$)	22
β) Développement de C_v aux températures intermédiaires ($T \in [7, 100] \text{ K}$)	24
f) Constantes d'élasticité de LiC_6	24
α) Direction [100]	25
β) Direction [001]	26

Propriétés dynamiques des CIG

2) Etude du LiC_2	27
a) Structure	27
b) Le modèle dynamique du LiC_2	29
c) Calcul de la matrice dynamique	30
α) Interactions carbone-carbone	30
i) Sous-réseau centré sur l'atome A	30
ii) Sous-réseau centré sur l'atome B	31
iii) Matrice dynamique $D_{cc}(\vec{k})$	31
β) Interactions carbone-inséré	33
i) Position des atomes de carbone par rapport au lithium	33
ii) Matrice dynamique $D_{ci}(\vec{k})$	34
d) Courbes de dispersion de phonons du LiC_2	36
α) Paramètres du modèle	36
β) Résultats	36
e) Chaleur spécifique et température de Debye	40
α) Développement en T^3 de C_v aux très basses températures ($T < 6\text{K}$)	40
β) Développement de C_v aux températures intermédiaires ($T \in [7, 100] \text{ K}$)	42
f) Constantes d'élasticité de LiC_2	42
α) Direction [100]	42
β) Direction [001]	43

Propriétés dynamiques des CIG

3) Conclusions	45
III-Etude dynamique des composés à structure MC_6 2 sites	47
1) Introduction	47
2) Structure	47
3) Le modèle dynamique de la structure MC_6 2 sites	51
4) Calcul de la matrice dynamique	52
a) Interactions carbone-carbone	52
α) Sous-réseau centré sur l'atome A	52
β) Sous-réseau centré sur l'atome B	53
γ) Matrice dynamique $D_{cc}(\vec{k})$	53
b) Interactions carbone-inséré	55
α) position des atomes de carbone par rapport à l'atome inséré M_1	55
β) position des atomes de carbone par rapport à l'atome inséré M_2	56
γ) Matrice dynamique $D_{ci}(\vec{k})$	57
5) Courbes de dispersion de phonons des composés MC_6 2 sites	66
a) Paramètres du modèle	66
b) Résultats	66
6) Chaleur spécifique et température de Debye	73
a) Développement en T^3 de C_v aux très basses températures ($T < 6K$)	73
b) Développement de C_v aux températures intermédiaires ($T \in [7, 100] K$)	75

Propriétés dynamiques des CIG

7) Constantes d'élasticité des MC_6 deux sites	77
a) Direction [100]	77
b) Direction [001]	78
8) Conclusions	
IV-Etude de la dynamique des composés de type MC_8	81
1) Introduction	81
2) Etude de la structure MC_8	81
a) Structure	81
b) Le modèle dynamique de la structure MC_8 3 sites	85
c) Calcul de la matrice dynamique	85
α) Matrice d'interaction carbone-carbone	85
β) Matrice d'interaction carbone-inséré	87
d) Courbes de dispersion de phonons des composés MC_8	88
α) Paramètres du modèle	88
β) Résultats	88
e) Chaleur spécifique et température de Debye	95
α) Développement en T^3 de C_v aux très basses températures ($T < 6K$)	95
β) Développement de C_v aux températures intermédiaires ($T \in [7, 100] K$)	97
f) Constantes d'élasticité de LiC_6	97
α) Direction [100]	97
β) Direction [001]	98

Propriétés dynamiques des CIG

3) Conclusions	100
----------------	-----

Chapitre VI : ETUDE DES COMPOSES A BASE DE POTASSIUM

I-Introduction	1
II-Structure des composés	1
III-Le modèle dynamique des composés à base de potassium	4
IV-Calcul de la matrice dynamique	4
1) Matrice d'interaction carbone-carbone	5
2) Matrice d'interaction carbone-inséré	6
a) Position des atomes de carbone par rapport aux atomes insérés	6
b) Matrice dynamique $D_{cl}(\vec{k})$	8
V-Courbes de dispersion des composés KC_n	8
1) Paramètres du modèle	8
2) Résultats	9
3) Chaleur spécifique et température de Debye	13
VI-Calcul de la température critique du composé KC_2	15
1) Définition	15
2) Etude des composés	15
VII-Conclusion	17
CONCLUSION GENERALE	i
ANNEXE : Groupes de symétrie des C. I. G.	

Introduction

Cette étude se situe dans le cadre d'un projet du laboratoire sur l'étude des propriétés des composés d'insertion du graphite (C.I.G.) et notamment des propriétés électroniques, dynamiques et supraconductrices de ces composés. Ce projet est actuellement mené par quatre personnes M. Charlier directeur du laboratoire, M^{me} Doyen-Lang pour les propriétés électroniques et notamment le calcul du transfert de charge dans les C.I.G., M. Heyd pour la modélisation des propriétés supraconductrices, et enfin moi-même pour le calcul des propriétés dynamiques et élastiques de ces mêmes matériaux.

Dans cette thèse nous nous sommes efforcés d'être le plus pédagogique possible ce qui nous a obligé à écrire tout d'abord trois chapitres qui présentent, j'espère de manière la plus complète possible, la théorie nécessaire à la compréhension de la suite de la thèse.

Le chapitre I traite tout d'abord de la théorie générale de la dynamique des cristaux puis présente le modèle de De Launay utilisé dans notre étude. Le chapitre II traite des différents modèles de chaleur spécifique depuis le plus simple établi par Dulong et Petit jusqu'au modèle d'Einstein et de Debye, nous présentons également dans ce chapitre la méthode de calcul de la chaleur spécifique dans le cas de cristaux anisotropes. Le chapitre III présente quant à lui l'élasticité des milieux anisotropes de manière générale.

Ces chapitres pourront sembler trop développés voire superflus au lecteur spécialiste du domaine, nous les prions de bien vouloir nous en excuser.

Le graphite, support des composés d'insertion, est un matériau très intéressant en effet, du fait de sa structure composée de plans faiblement liés entre eux, il possède un caractère fortement anisotrope et de ce fait peut être considéré comme quasi bidimensionnel. Du fait de son importance dans les différents composés et afin de bien asseoir la méthode de calcul, nous avons donc décidé de lui consacrer entièrement le chapitre IV. En effet le graphite a été étudié de manière intensive au cours des années comprises entre 1960 et 1980 du fait de ses propriétés particulières, ce qui nous permet d'avoir un grand nombre de résultats qui nous ont permis de vérifier la validité de nos calculs théoriques.

Dans ce chapitre nous avons essayé d'approximer au mieux les branches de dispersion de phonons des matériaux en les comparant aux résultats expérimentaux de la littérature. Ces fréquences de vibrations nous ont ensuite permis de calculer un certain nombre d'autres quantités intéressantes notamment la chaleur spécifique du graphite qui présente un caractère bidimensionnel très marqué pour des températures comprises entre 7 et 160 K (ce caractère avait déjà été mis en évidence de manière expérimentale), la température de Debye et les constantes d'élasticité du matériau.

Nous avons ensuite étudié dans le chapitre V la dynamique des composés d'insertion du graphite. Le plan de ce chapitre est comparable à celui du graphite. Après une présentation générale des C.I.G. nous avons étudié ceux-ci par famille :

- tout d'abord les composés à base de lithium (LiC_6 et LiC_2) afin de voir s'il y avait une forte variation au niveau des propriétés de ce matériau (car le LiC_6 n'est pas supraconducteur alors que le LiC_2 l'est);

- ensuite les composés à structure MC_6 2 sites (M représentant l'atome inséré M=Ca, Sr, Ba, Sm, Eu ou Yb). Etant donné le peu d'informations que nous avons sur ces composés nous avons été obligés de supposer que ces matériaux ne différaient que par les distances carbone-carbone dans le plan et interplanaires ainsi que par la masse des atomes insérés;

- nous avons enfin étudié les composés à structure MC_8 (M=K, Rb ou Cs)

Dans toute cette étude sur les C.I.G. nous avons calculé les constantes d'élasticité, les températures de Debye ainsi que les chaleurs spécifiques des différents matériaux. Nous avons également essayé de mettre en évidence le caractère bi ou tridimensionnel de ces matériaux par approximation de la chaleur spécifique par une loi de la forme βT^n pour des températures comprises entre 7 et 100 K.

Dans le chapitre VI nous étudions les C.I.G. à base de potassium (KC_2 , KC_3 et KC_6 auxquels nous rajoutons KC_8 dont les courbes de dispersion ont été calculées dans le chapitre précédent) composés supraconducteurs et nous essayons de calculer la température critique du KC_2 , dans le cadre de la théorie BCS modifiée par McMillan, ce composé n'ayant pas encore été synthétisé de manière suffisante.

Afin d'être complet dans cette introduction il est à noter que compte tenu du caractère fortement covalent des plans de graphène constituant le graphite ainsi que de la complexité des matrices nous avons choisi ici de négliger les interactions coulombiennes et de nous limiter aux interactions courte portée. Cette approximation ne voulant en aucun cas dire que les atomes insérés ne sont pas ionisés.

Chapitre I : DYNAMIQUE CRISTALLINEI-Définition générale1) Les équations du mouvementa) Position d'un atome

Dans un cristal on peut repérer n'importe quel atome à l'aide de deux vecteurs :

- \vec{R}_n qui représente la position de la n^{ème} maille par rapport à une origine notée O, choisie dans le cristal.
- \vec{R}_s qui représente la position de l'atome de type s dans une maille par rapport à l'origine de cette maille.

Et donc la position de l'atome ns s'écrit :

$$\vec{R}_{ns} = \vec{R}_n + \vec{R}_s \quad (\text{I-1})$$

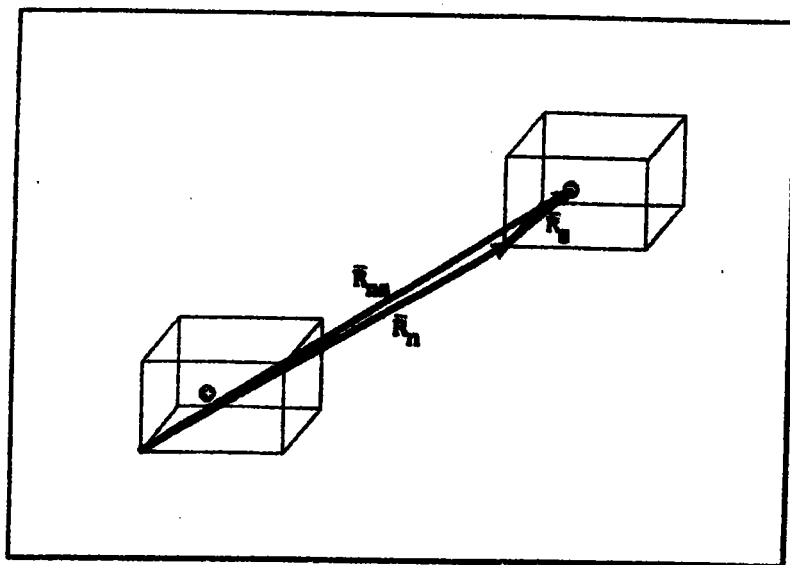


Figure I-1 : position de l'atome ns

b) Energie cinétique du cristal

Sous l'effet de différentes contraintes (agitation thermique, contraintes mécaniques, excitation sonore etc...) les atomes d'un cristal se mettent à vibrer.

On peut définir le vecteur \vec{u}_{ns} qui représente le déplacement de l'atome ns par rapport à sa position d'équilibre \vec{R}_{ns} . Soit :

$$\vec{u}_{ns} = \vec{R}'_{ns} - \vec{R}_{ns} \quad (I-2)$$

où \vec{R}'_{ns} représente la position de l'atome ns à un instant t quelconque. Dans ce cas on peut écrire l'énergie cinétique du cristal en fonction de ces vecteurs déplacements sous la forme :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{nsi} m_s \dot{u}_{nsi}^2 \quad (I-3)$$

m_s est la masse des atomes de type s et u_{nsi} la composante du vecteur \vec{u}_{ns} dans la direction i (i=x, y ou z).

c) Energie potentielle du cristal

Un cristal quelconque possède une énergie potentielle due aux interactions entre les atomes du cristal. Cette énergie potentielle peut être développée suivant les puissances successives du déplacement \vec{u}_{ns} ce qui nous donne :

$$W = W_0 + \sum_{nsi} \frac{\partial W}{\partial u_{nsi}} u_{nsi} + \frac{1}{2} \sum_{nsi} \sum_{n's'j} \frac{\partial^2 W}{\partial u_{nsi} \partial u_{n's'j}} u_{nsi} u_{n's'j} + \sum_{k=1}^{\infty} W_k \quad (I-4)$$

Avec :

$$W_k = \frac{1}{k!} \sum_{n_1 s_1 i_1} \dots \sum_{n_k s_k i_k} \frac{\partial^k W}{\partial u_{n_1 s_1 i_1} \dots \partial u_{n_k s_k i_k}} u_{n_1 s_1 i_1} \dots u_{n_k s_k i_k} \quad (I-5)$$

Dans le cadre de l'approximation harmonique (on se limite aux termes d'ordre 2) cette expression peut se réécrire :

$$W = W_0 + \sum_{n s i} W_{n s i} u_{n s i} + \frac{1}{2} \sum_{n s i} \sum_{n' s' j} W_{n n' s s' i j} u_{n s i} u_{n' s' j} \quad (I-6)$$

$$\text{avec : } W_{n s i} = \frac{\partial W}{\partial u_{n s i}} \quad (I-7)$$

$$\text{et : } W_{n n' s s' i j} = \frac{\partial^2 W}{\partial u_{n s i} \partial u_{n' s' j}} \quad (I-8)$$

Le cristal est en équilibre ce qui nous donne :

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} W = \vec{0} \quad (I-9)$$

Soit pour chacune des coordonnées :

$$\frac{\partial W}{\partial u_{n s i}} = W_{n s i} = 0 \quad (I-10)$$

Ce qui nous donne :

$$W = W_0 + \frac{1}{2} \sum_{n s i} \sum_{n' s' j} W_{n n' s s' i j} u_{n s i} u_{n' s' j} \quad (I-11)$$

d) Les équations du mouvement.

A partir des expressions précédentes (énergies cinétique et potentielle) on peut écrire le lagrangien du cristal :

$$\mathcal{L} = T - W$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{nsi} m_s \dot{u}_{nsi}^2 - W_0 - \frac{1}{2} \sum_{nsi} \sum_{n's'j} W_{nn'ss'ij} u_{nsi} u_{n's'j} \quad (I-12)$$

Les équations du mouvement dans le cristal nous sont alors données par la résolution de l'équation de Lagrange pour chaque particule :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}_{nsi}} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_{nsi}} = 0 \quad (I-13)$$

Soit

$$\frac{d}{dt} \left(m_s \dot{u}_{nsi} \right) + \frac{1}{2} \sum_{n's'j} W_{nn'ss'ij} u_{n's'j} = 0 \quad (I-14)$$

$$m_s \ddot{u}_{nsi} = - \frac{1}{2} \sum_{n's'j} W_{nn'ss'ij} u_{n's'j} \quad (I-15)$$

Ce système de $3N$ équations différentielles couplées permet par la résolution de celui-ci de connaître les vibrations du réseau. On peut également écrire :

$$m_s \ddot{u}_{nsi} = F_{nsi} = - \frac{\partial W}{\partial u_{nsi}} \quad (I-16)$$

Remarquons que $W_{nn'ss'ij}$ représente la composante dans la direction i de la force agissant sur l'atome $n's'$ lorsque l'atome ns est déplacé d'une distance unité dans la direction i . Ces coefficients sont appelés constantes de force atomiques.

2) Propriétés de symétrie des constantes de force atomiques

L'énergie potentielle étant une fonction scalaire du point elle doit donc être invariante sous l'effet d'une translation ou d'une rotation d'ensemble du cristal.

a) Translation du cristal.

Le cristal étant à l'équilibre l'énergie potentielle de celui ci nous est donnée par la relation :

$$W = W_0 + \frac{1}{2} \sum_{n's'} \sum_{n''s''} W_{nn''ss''ij} u_{n's'} u_{n''s''} \quad (I-17)$$

Par suite d'une translation \vec{T} de l'ensemble du cristal l'énergie potentielle s'écrit :

$$W = W_0 + \frac{1}{2} \sum_{n's'} \sum_{n''s''} W_{nn''ss''ij} T_i T_j \quad (I-18)$$

Or W doit être invariante quelle que soit la translation. Cette condition nous impose :

$$\sum_{n's'} \sum_{n''s''} W_{nn''ss''ij} = 0 \quad (I-19)$$

Une condition plus restrictive peut être obtenue en écrivant l'invariance de la force \vec{F}_{ns} sous l'effet de cette translation :

$$F_{n's'} = - \frac{1}{2} \sum_{n''s''} W_{nn''ss''ij} u_{n''s''} \quad (I-20)$$

Si on effectue une translation de l'ensemble du cristal T le déplacement de l'atome $n's'$ dans la direction j devient :

$$u'_{n's'} = u_{n's'} + T_j \quad (I-21)$$

Soit :

$$F_{n's'} = - \frac{1}{2} \sum_{n''s''} W_{nn''ss''ij} (u_{n''s''} + T_j) \quad (I-22)$$

Par identification :

$$\sum_{n's'j} W_{nn'ss'1j} T_j = 0 \quad (I-23)$$

Et ce, quelle que soit la translation \vec{T} :

$$\sum_{n's'j} W_{nn'ss'1j} = 0 \quad (I-24)$$

b) Rotation du cristal

Reprenons l'expression générale de l'énergie potentielle :

$$W = W_0 + \frac{1}{2} \sum_{nsi} \sum_{n's'j} W_{nn'ss'1j} u_{nsi} u_{n's'j} \quad (I-25)$$

Sous l'effet d'une rotation de vitesse angulaire $\vec{\omega}$ le vecteur vitesse instantanée nous est donné par la relation :

$$\vec{v} = \vec{\omega} \wedge \vec{r} \quad (I-26)$$

Les coordonnées d'un produit vectoriel peuvent s'écrire à l'aide du tenseur de Lévi-Civita :

$$\left(\vec{A} \wedge \vec{B} \right)^i = \epsilon^i_{jk} A^j B^k \quad (I-27)$$

Le tenseur de Lévi-Civita ϵ étant défini par :

$$\begin{cases} \epsilon^1_{23} = \epsilon^2_{31} = \epsilon^3_{12} = 1 \\ \epsilon^1_{32} = \epsilon^2_{13} = \epsilon^3_{21} = -1 \\ \epsilon^i_{jk} = 0 \text{ dans tout les autres cas} \end{cases} \quad (I-28)$$

On définit alors le tenseur C :

$$C_{\mathbf{k}}^{\mathbf{i}} = \varepsilon_{\mathbf{jk}}^{\mathbf{i}} A^{\mathbf{j}} \quad (\text{I-29})$$

Et donc la relation entre vitesse angulaire et linéaire se réécrit à l'aide de ces notation :

$$\mathbf{v}^{\mathbf{i}} = \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r} \right)^{\mathbf{i}} = \Omega_{\mathbf{k}}^{\mathbf{i}} r^{\mathbf{k}} \quad (\text{I-30})$$

Le tenseur Ω s'écrivant :

$$\Omega_{\mathbf{k}}^{\mathbf{i}} = \varepsilon_{\mathbf{jk}}^{\mathbf{i}} \omega^{\mathbf{j}} \quad (\text{I-31})$$

Propriétés du tensor Ω

Le tenseur Ω étant défini à l'aide de la relation (I-15) il est facile de montrer qu'il est antisymétrique. En effet $\Omega_{\mathbf{k}}^{\mathbf{i}} = \varepsilon_{\mathbf{jk}}^{\mathbf{i}} \omega^{\mathbf{j}}$ et $\Omega_{\mathbf{i}}^{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{j1}}^{\mathbf{k}} \omega^{\mathbf{j}}$ et donc si i, j et k forment une permutation circulaire des indices 1, 2 et 3, k, j et i ne peuvent en former une et réciproquement.

$$\forall i, j \text{ et } k \quad \varepsilon_{\mathbf{jk}}^{\mathbf{i}} = -\varepsilon_{\mathbf{j1}}^{\mathbf{k}} \quad (\text{I-32})$$

Et donc :

$$\Omega_{\mathbf{k}}^{\mathbf{i}} = -\Omega_{\mathbf{i}}^{\mathbf{k}} \quad (\text{I-33})$$

Or dans le cas d'une rotation infinitésimale on peut assimiler le tenseur ω de rotation au tenseur vitesse angulaire Ω . Ceci nous permet d'écrire :

$$u^{\mathbf{nsi}} = \omega_{\mathbf{k}}^{\mathbf{i}} r^{\mathbf{nsk}} \quad (\text{I-34})$$

L'énergie potentielle du cristal sous l'effet d'une rotation s'écrit donc (au premier ordre en ω) :

$$W = W_0 + W_{\mathbf{nsi}} \omega_{\mathbf{j}}^{\mathbf{i}} r^{\mathbf{nsj}} \quad (\text{I-35})$$

Quant à la composante de la force appliquée sur l'atome ns dans la direction i elle s'écrit :

$$F_{nsi} = -W_{nsi} - W_{nn'ss'ij} \omega_k^j r^{n's'k} \quad (\text{I-36})$$

Or les composantes d'une force se transforment sous l'effet d'une rotation comme les composantes d'un vecteur :

$$F_{nsi} = \left(\delta_i^j + \omega_i^j \right) F_{nsj} = - \left(\delta_i^j + \omega_i^j \right) W_{nsj} \quad (\text{I-37})$$

En égalant les deux relations précédentes on obtient :

$$W_{nsi} + W_{nn'ss'ij} \omega_k^j r^{nsk} = W_{nsi} + \omega_i^j W_{nsj} \quad (\text{I-38})$$

Soit :

$$W_{nn'ss'ij} \omega_k^j r^{nsk} = \omega_i^j W_{nsj} \quad (\text{I-39})$$

Si on égale de part et d'autre de cette relation les coefficients qui correspondent au même élément du tenseur ω on peut alors écrire :

$$W_{nn'ss'ij} r^{nsk} - W_{nn'ss'ik} r^{nsj} = \delta_{ij} W_{nsk} - \delta_{ik} W_{nsj} \quad (\text{I-40})$$

3) Expression des constantes de force dans le cas de forces centrales

Dans le cas de forces centrales l'interaction entre deux atomes dépend non seulement de la distance qui existe entre eux mais également du type des atomes. Ceci nous permet d'écrire l'énergie potentielle du cristal sous la forme :

$$U_s = \frac{1}{2} \sum_{ns} \sum_{n's'} U_{ss'} \left(\left| \vec{r}_{ns} - \vec{r}_{n's'} \right| \right) \quad (\text{I-41})$$

avec

$$\vec{r}_{ns} = \vec{R}_{ns} - \vec{u}_{ns} \quad (I-42)$$

La notation \sum' voulant dire que l'on exclut le cas $ns=n's'$. Pour la suite on notera $r_{nsn's'} = \|\vec{r}_{ns} - \vec{r}_{n's'}\|$ la distance séparant l'atome ns de l'atome $n's'$:

$$r_{nsn's'} = \sqrt{|\vec{R}_{nsn's'}|^2 + 2 \vec{R}_{nsn's'} \cdot \vec{u}_{nsn's'} + |\vec{u}_{nsn's'}|^2} \quad (I-43)$$

De même que précédemment l'énergie potentielle peut être développée en série de Taylor suivant les puissances de $u_{nsn's'j}$:

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2} \sum_{ns} \sum'_{n's'} \omega_{ss'}(r) \Big|_{r=R_{nsn's'}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ns} \sum'_{n's'} \frac{\partial \omega_{ss'}(r)}{\partial x_1} \Big|_{r=R_{nsn's'}} u_{nsn's'1} \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{ns} \sum'_{n's'} \frac{\partial^2 \omega_{ss'}(r)}{\partial x_1 \partial x_j} \Big|_{r=R_{nsn's'}} u_{nsn's'1} u_{nsn's'j} \end{aligned} \quad (I-44)$$

$$\text{On pose : } \omega_{nsn's'} = \frac{\partial \omega_{ss'}(r)}{\partial x_1} \Big|_{r=R_{nsn's'}} \quad (I-45)$$

$$\omega_{nsn's'j} = \frac{\partial^2 \omega_{ss'}(r)}{\partial x_1 \partial x_j} \Big|_{r=R_{nsn's'}} \quad (I-46)$$

Expression de $\omega_{nsn's'j}$

$$\text{Il faut tout d'abord calculer } \frac{\partial}{\partial x_1} : \frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial r}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r} \quad (I-47)$$

$$\text{Or } r = \sqrt{|x_1 x_1^i|} \quad (I-48)$$

Ce qui nous donne :

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{x_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (\text{I-49}).$$

De la même manière on peut calculer :

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_j} = \frac{\delta_{ij}}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{x_1 x_j}{r^3} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{x_1 x_j}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \quad (\text{I-50})$$

Et les termes de développement du potentiel peuvent donc s'écrire :

$$w_{nsin's'j} = \frac{\delta_{ij}}{r} w'_{ss'}(r) + \frac{x_1 x_j}{r^3} \left(w''_{ss'}(r) - \frac{1}{r} w'_{ss'}(r) \right) \Big|_{r=R_{ns'}} \quad (\text{I-51})$$

$$\text{avec : } w'_{ss'}(r) = \frac{\partial w_{ss'}(r)}{\partial r} \quad \text{et} \quad w''_{ss'}(r) = \frac{\partial^2 w_{ss'}(r)}{\partial r^2} \quad (\text{I-52})$$

Relation entre $w_{nsin's'j}$ et $w_{nn's's'ij}$

Le terme du deuxième ordre en $u_{nsn's'i}$ s'écrit d'après la relation (I-44) :

$$w_2 = + \frac{1}{4} \sum_{ns} \sum_{n's'} w_{nsin's'j} u_{nsn's'i} u_{nsn's'j} \quad (\text{I-53})$$

$$= + \frac{1}{4} \sum_{ns} \sum_{n's} w_{nsin's'j} \left(u_{nsi} u_{nsj} + u_{n's'i} u_{n's'j} - u_{nsi} u_{n's'j} - u_{n's'i} u_{nsi} \right) \quad (\text{I-54})$$

La sommation s'effectuant sur tous les atomes du cristal on peut donc écrire :

$$\sum_{ns} \sum_{n's'}' \omega_{nsin's',j} u_{nsi} u_{nsj} = \sum_{ns} \sum_{n's'}' \omega_{nsin's',j} u_{n's',i} u_{n's',j} \quad (I-55)$$

De même :

$$\sum_{ns} \sum_{n's'}' \omega_{nsin's',j} u_{n's',i} u_{nsj} = \sum_{ns} \sum_{n's'}' \omega_{nsin's',j} u_{nsi} u_{n's',j} \quad (I-56)$$

Ce qui nous donne pour ω_2 :

$$\omega_2 = \frac{1}{2} \sum_{ns} \sum_{n's'}' \omega_{nsin's',j} \left(u_{nsi} u_{nsj} - u_{nsi} u_{n's',j} \right) \quad (I-57)$$

On peut alors identifier ce terme avec le terme d'ordre deux donné par la relation (I-7) qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \omega_2 &= \frac{1}{2} \sum_{nsi} \sum_{n's',j} W_{nn'ss',ij} u_{nsi} u_{n's',j} \\ &= \frac{1}{2} \left(\sum_{nsi} \sum_{n's',j} W_{nn'ss',ij} u_{nsi} u_{n's',j} + \sum W_{nns'sij} u_{nsi} u_{nsj} \right) \end{aligned} \quad (I-58)$$

Par identification on obtient donc :

$$\boxed{W_{nn'ss',ij} = -\omega_{nsin's',j}} \quad (I-59)$$

D'autre part :

$$\frac{1}{2} \sum_{nsij} W_{nns'sij} u_{nsi} u_{nsj} = \frac{1}{2} \sum_{nsi} \sum_{n's',j} \omega_{nsin's',j} u_{nsi} u_{nsj} \quad (I-60)$$

ce qui donne finalement :

$$W_{nn's's'j} = \sum_{n's'} u_{ns} \sin's'j \quad (\text{I-61})$$

II- Propriétés de la matrice dynamique

1) La matrice dynamique

a) définition

On a vu que les équations du mouvement formaient un système de $3N$ équations différentielles couplées. Ce système admet des solutions de la forme :

$$u_{nsl} = \frac{1}{\sqrt{m_s}} u_{sl} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} \quad (\text{II-1})$$

Ce qui nous donne

$$\begin{aligned} \ddot{u}_{nsl} &= \frac{d^2}{dt^2} \left[\frac{1}{\sqrt{m_s}} u_{sl} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} \right] \\ &= -\omega^2 \frac{1}{\sqrt{m_s}} u_{sl} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} \\ &= -\omega^2 u_{nsl} \end{aligned} \quad (\text{II-2})$$

Les équations du mouvement prennent donc la forme :

$$-m_s \omega^2 u_{nsl} = - \sum_{n's'j} W_{nn's's'j} u_{n's'j} \quad (\text{II-3})$$

Ce qui s'écrit également sous la forme :

$$\sum_{n',s',j} W_{nn'ss'ij} u_{nsi} - m_s \omega^2 u_{nsi} = 0 \quad (\text{II-4})$$

Soit en reprenant l'expression de u_{nsi} pour la maille origine :

$$\sum_{n',s',j} W_{on'ss'ij} \frac{1}{\sqrt{m_{s'}}} u_{s',j} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{n'} - \omega t)} - m_s \omega^2 \frac{1}{\sqrt{m_s}} u_{si} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_o - \omega t)} = 0 \quad (\text{II-5})$$

Soit encore :

$$\sum_{n',s',j} W_{on'ss'ij} \frac{1}{\sqrt{m_{s'}}} u_{s',j} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{n'} - \omega t)} - \omega^2 u_{si} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_o - \omega t)} = 0 \quad (\text{II-6})$$

Ce qui donne finalement en multipliant de part et d'autre par $e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{R}_o - \omega t)}$:

$$\sum_{n',s',j} W_{on'ss'ij} \frac{1}{\sqrt{m_{s'}}} u_{s',j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{n'} - \vec{R}_o)} - \omega^2 u_{si} = 0 \quad (\text{II-7})$$

On définit alors la matrice dynamique :

$$D_{ss'ij}(\vec{k}) = \sum_{n'} W_{on'ss'ij} \frac{1}{\sqrt{m_{s'}}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{n'} - \vec{R}_o)} \quad (\text{II-8})$$

Et l'équation (II-7) se réécrit :

$$\sum_{s',j} D_{ss'ij}(\vec{k}) u_{s',j} - \omega^2 u_{si} = 0 \quad (\text{II-9})$$

Ce système admet des solutions non triviales si et seulement si le déterminant suivant est nul :

$$| D(\vec{k}) - \omega^2 \mathbf{I} | = 0 \quad (\text{II-10})$$

I étant la matrice unité.

La résolution de ce déterminant va nous donner les $3N$ valeurs propres de la matrice dynamique que l'on note $\omega_1^2(\vec{k})$. Et l'on peut donc réécrire l'équation (II-9) de la manière suivante :

$$D(\vec{k}) \vec{u}^1(\vec{k}) - \omega_1^2(\vec{k}) \vec{u}^1(\vec{k}) = \vec{0} \quad (\text{II-11})$$

Où $\vec{u}_1^1(\vec{k})$ est le vecteur propre associé à la valeur propre $\omega_1^2(\vec{k})$

b) Hermiticité de la matrice dynamique :

$$\text{On sait que : } D_{ss'lj}(\vec{k}) = \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{m_s m_{s'}}} W_{on'ss'lj} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_o)}$$

$$\text{Or } W_{on'ss'lj} = \frac{\partial^2 W}{\partial u_{nsi} \partial u_{n's'j}} = W_{n'os'sjl} \quad (\text{II-12})$$

Ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} D_{ss'lj}(\vec{k}) &= \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{m_s m_{s'}}} W_{n'os'sjl} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_o)} \\ &= \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{m_s m_{s'}}} W_{n'ns'sjl} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_o - \vec{R}_n)} \\ &= D_{s's'jl}^*(\vec{k}) \end{aligned} \quad (\text{II-13})$$

La matrice $D(\vec{k})$ est donc hermitique, ce qui impose que ses valeurs propres sont réelles. Quant à ses vecteurs propres ils vérifient les relations d'orthogonalité et de fermeture :

$$\sum_{s1} u_{s1}^1(\vec{k}) u_{s1}^{1'}(\vec{k}) = \delta_{11'} \quad (\text{II-14})$$

$$\sum_1 u_{s1}^1(\vec{k}) u_{s'j}^1(\vec{k}) = \delta_{1j} \delta_{ss'} \quad (\text{II-15})$$

2) La matrice dynamique modifiée

A partir de la matrice dynamique on définit la matrice dynamique modifiée par :

$$C_{ss',ij}(\vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} D_{ss',ij}(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad (\text{II-16})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{m_s m_{s'}}} \sum_{n'} W_{nn'ss',ij} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{n's'os}} \quad (\text{II-17})$$

Or comme $D_{ss',ij}(\vec{k}) = D_{s'sji}^*(\vec{k})$ on peut écrire de même :

$$\begin{aligned} C_{s'sji}(\vec{k}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} D_{s'sji}(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} D_{ss',ji}^*(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \\ &= C_{ss',ji}^*(\vec{k}) \end{aligned} \quad (\text{II-18})$$

La matrice dynamique modifiée est donc elle aussi hermitique.

L'équation aux valeurs propres (II-11) se réécrit pour la matrice $C(\vec{k})$:

$$\sum_{s',j} C_{ss',ij}(\vec{k}) w_{s',j}^1(\vec{k}) - \omega_1^2(\vec{k}) w_{si}^1(\vec{k}) = 0 \quad (\text{II-19})$$

Les vecteurs $\vec{w}^1(\vec{k})$ se déduisent des vecteurs $\vec{u}^1(\vec{k})$ par la relation suivante :

$$w_{si}^1(\vec{k}) = u_{si}^1(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad (\text{II-20})$$

En effet en remplaçant les expressions de $C_{ss',1j}(\vec{k})$ (II-16) et de $w_{s1}^1(\vec{k})$ dans la relation (II-19) on obtient :

$$\sum_{s',j} C_{ss',1j}(\vec{k}) w_{s',j}^1(\vec{k}) - \omega_1^2(\vec{k}) w_{s1}^1(\vec{k}) =$$

$$\sum_{s',j} D_{ss',1j}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{s'} - \vec{R}_s)} u_{s',j}^1(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} - \omega_1^2(\vec{k}) u_{s1}^1 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} =$$

$$\sum_{s',j} D_{ss',1j}(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} u_{s',j}^1(\vec{k}) - \omega_1^2(\vec{k}) u_{s1}^1 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} =$$

$$\left(\sum_{s',j} D_{ss',1j}(\vec{k}) u_{s',j}^1(\vec{k}) - \omega_1^2(\vec{k}) u_{s1}^1 \right) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} = 0 \quad (\text{II-21})$$

On multiplie alors de part et d'autre $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$ et on obtient :

$$\sum_{s',j} D_{ss',1j}(\vec{k}) u_{s',j}^1(\vec{k}) - \omega_1^2(\vec{k}) u_{s1}^1 = 0 \quad (\text{II-22})$$

La matrice dynamique modifiée admet donc les mêmes valeurs propres que la matrice dynamique.

Ses vecteurs propres obéissent également aux relations d'orthogonalité et de fermeture :

$$\sum_{s1} w_{s1}^1(\vec{k}) w_{s1}^{1'}(\vec{k}) = \delta_{11'} \quad (\text{II-23})$$

$$\sum_1 w_{s1}^1(\vec{k}) w_{s',j}^{1'}(\vec{k}) = \delta_{ss'} \delta_{1j} \quad (\text{II-24})$$

III-Le modèle de De Launay

Lors de ses calculs de dynamique cristalline, De Launay a mis au point un modèle qui utilise deux types de forces :

- Les forces centrales : la force ne dépend que de l'allongement de la distance qui sépare deux atomes voisins dans un cristal par rapport à la distance d'équilibre.

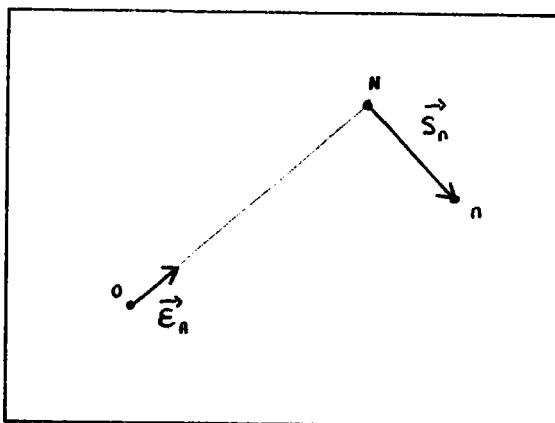
- Les forces angulaires : ce type de force dépend de l'angle que fait la ligne joignant deux atomes voisins dans un cristal avec celle qui les joint lorsqu'ils se trouvent tous deux dans leurs positions d'équilibre.

1) Les forces centrales(ou radiales)

Ce type de force qui ne dépend que de la variation de la distance qui sépare deux atomes s'écrit :

$$\vec{u}_n^c = \left[\vec{\epsilon}_n \cdot \left(\vec{s}_0 - \vec{s}_n \right) \right] \vec{\epsilon}_n \quad (\text{III-1})$$

Les différents vecteurs étant définis de la manière suivante :



Les points O et N sont les positions de l'atome origine 0 et de l'atome n. \vec{s}_n étant le déplacement de l'atome n autour de sa position d'équilibre.

Figure I-2 : Définition des déplacements

La force créée par un tel déplacement peut s'écrire :

$$\vec{F}_n^c = -\alpha \vec{u}_n^c = -\alpha \left[\vec{\epsilon}_n \cdot \left(\vec{s}_0 - \vec{s}_n \right) \right] \vec{\epsilon}_n \quad (\text{III-2})$$

Ceci est l'expression microscopique de la loi de Hooke (la force engendrée par un déplacement est proportionnelle à ce déplacement).

Si on appelle a_n, b_n et c_n les cosinus directeurs du vecteur $\vec{\epsilon}_n$ on peut écrire les différentes coordonnées de cette force :

$$\begin{cases} F_x^c = -\alpha a_n \left[a_n (u_0 - u_n) + b_n (v_0 - v_n) + c_n (w_0 - w_n) \right] \\ F_y^c = -\alpha b_n \left[a_n (u_0 - u_n) + b_n (v_0 - v_n) + c_n (w_0 - w_n) \right] \\ F_z^c = -\alpha c_n \left[a_n (u_0 - u_n) + b_n (v_0 - v_n) + c_n (w_0 - w_n) \right] \end{cases} \quad (\text{III-3})$$

$$\text{avec } \vec{s}_0 = \begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \\ w_0 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{s}_n = \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \\ w_n \end{pmatrix}$$

2) Les forces angulaires

Ce type de force dépend du changement de direction de la ligne joignant deux voisins. Ce déplacement s'écrit :

$$\vec{u}_n^a = \left[\vec{\epsilon}_n \wedge \left(\vec{s}_0 - \vec{s}_n \right) \right] \wedge \vec{\epsilon}_n \quad (\text{III-4})$$

$$\begin{aligned} &= \left[\left(\vec{s}_0 - \vec{s}_n \right) \vec{\epsilon}_n \cdot \vec{\epsilon}_n - \left[\vec{\epsilon}_n \cdot \left(\vec{s}_0 - \vec{s}_n \right) \right] \vec{\epsilon}_n \right] \\ &= \left[\vec{s}_0 - \vec{s}_n - \left[\vec{\epsilon}_n \cdot \left(\vec{s}_0 - \vec{s}_n \right) \right] \vec{\epsilon}_n \right] \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

De même que pour les forces centrales on peut calculer la force créée par ce déplacement à l'aide de la loi de Hooke :

$$\vec{F}_n^a = -\alpha' \vec{u}_n^a = -\alpha' \left[\vec{s}_0 - \vec{s}_n - \left[\vec{\epsilon}_n \cdot \left(\vec{s}_0 - \vec{s}_n \right) \right] \vec{\epsilon}_n \right] \quad (\text{III-6})$$

Soit pour les coordonnées :

$$\begin{cases} F_x^a = \alpha' \frac{1}{r_n} \left[(a_n^z - 1)(u_0 - u_n) + b_n^v (v_0 - v_n) + c_n^w (w_0 - w_n) \right] \\ F_y^a = \alpha' \frac{1}{r_n} \left[a_n^y (u_0 - u_n) + (b_n^z - 1)(v_0 - v_n) + c_n^w (w_0 - w_n) \right] \\ F_z^a = \alpha' \frac{1}{r_n} \left[a_n^y (u_0 - u_n) + b_n^z (v_0 - v_n) + (c_n^z - 1)(w_0 - w_n) \right] \end{cases} \quad (\text{III-7})$$

3) Les forces non-centrales

On peut alors définir les forces non-centrales comme la somme des forces centrales et des forces angulaires :

$$\vec{F}_n = \vec{F}_n^c + \vec{F}_n^a \quad (\text{III-8})$$

Soit :

$$\vec{F}_n = -\alpha' \left(\vec{s}_0 - \vec{s}_n \right) - (\alpha - \alpha') \left[\vec{\varepsilon}_n \cdot \left(\vec{s}_0 - \vec{s}_n \right) \vec{\varepsilon}_n \right] \quad (\text{III-9})$$

Les constantes de force α' et α qui entrent dans cette relation dépendent du type et de l'éloignement (premier, deuxième ou troisième voisin) de l'atome considéré.

$$\begin{cases} F_x = -\alpha' (u_0 - u_n) - (\alpha - \alpha') a_n \left[a_n (u_0 - u_n) + b_n (v_0 - v_n) + c_n (w_0 - w_n) \right] \\ F_y = -\alpha' (v_0 - v_n) - (\alpha - \alpha') b_n \left[a_n (u_0 - u_n) + b_n (v_0 - v_n) + c_n (w_0 - w_n) \right] \\ F_z = -\alpha' (w_0 - w_n) - (\alpha - \alpha') c_n \left[a_n (u_0 - u_n) + b_n (v_0 - v_n) + c_n (w_0 - w_n) \right] \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

4) Expression de la matrice dynamique dans le modèle de De Launay

Afin de pouvoir résoudre les équations du mouvement par diagonalisation de la matrice dynamique il convient tout d'abord d'exprimer les vecteurs déplacement \vec{u}_{ns} à l'aide des conditions aux limites de Born-Von Karman. L'expression de ces vecteurs est :

$$\vec{u}_{ns} = \vec{A}_s e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}_{ns})} \quad (\text{III-11})$$

\vec{A}_s représentant l'intensité du vecteur \vec{u}_{ns} et \vec{r}_{ns} le vecteur position de l'atome ns considéré. L'intensité \vec{A}_s dépend du type des atomes considérés.

Les équations du mouvement pour chaque particule vont donc s'écrire :

$$m_s \frac{d^2 u_{0s1}}{dt^2} = \sum_{n\mu s'} (\vec{F}_{sns'\mu})_1 = -m_s \omega_s^2 u_{0s1} \quad (\text{III-12})$$

avec :

$$\vec{F}_{sns'\mu} = -\alpha'_\mu (\vec{u}_{0s} - \vec{u}_{ns}) - (\alpha_\mu - \alpha'_\mu) \left[\vec{\varepsilon}_n \cdot (\vec{u}_{0s} - \vec{u}_{ns}) \vec{\varepsilon}_n \right] \quad (\text{III-13})$$

l'indice μ représente le voisinage considéré (premier, deuxième voisin).

Ces équations du mouvement nous donnent donc un système de $3n$ équations à $3n$ inconnues. Ces inconnues étant les composantes des vecteurs intensité.

Pour chacune des $3n$ équations le second membre étant nul, le système n'admettra de solutions non triviales que si le déterminant de la matrice M représentant le système est nul. Cette matrice (qui est une expression des équations du mouvement) peut donc s'écrire sous la forme :

$$M = A - M \omega^2 I \quad (\text{III-14})$$

On voit donc que la matrice A écrite ci dessus représente la matrice dynamique exprimée dans le cadre du modèle de De Launay.

Bibliographie

- 1) A. A. MARADUDIN, E. W. MONTROLL, G. H. WEISS et I. P. IPATOVA
Sol. State Phys., Sup. 3, (1971), 1
 - 2) M. BORN et K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Ed. Oxford
Clarendon Press, (1954)
 - 3) J. De Launay, *Sol. State Phys.*, 2, (1956), 219
-

Chapitre II : LA CHALEUR SPECIFIQUE.

Il existe de nombreux modèles de chaleur spécifique qui rendent plus ou moins bien compte du comportement de celle-ci en fonction de la température. Les modèles ici répertoriés sont les trois plus utilisés à savoir par ordre chronologique :

- Le modèle de Dulong-Petit⁽¹⁾ (1819)
- Le modèle d'Einstein⁽²⁾ (1907)
- Le modèle de Debye⁽³⁾ (1912)

I-Le modèle de Dulong-Petit

Ce modèle est basé sur une observation : le produit chaleur spécifique-masse atomique ne dépend pratiquement pas du corps considéré. Une explication théorique du modèle de Dulong-Petit a été donnée en 1893 par Richarz⁽⁴⁾. Le modèle de Dulong-Petit donne comme valeur de la chaleur spécifique à volume constant C_v pour un gaz parfait composé de N particules $3R/2$ où R est la constante des gaz parfaits. Cette valeur de C_v provient du principe d'équirépartition de l'énergie énoncé par Maxwell.

L' énergie cinétique d'un atome de notre gaz s'écrit :

$$E_{ci} = \frac{M}{2} c^2 = \frac{M}{2} \left(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 \right) \quad (I-1)$$

M étant la masse de l'atome et c_1, c_2 et c_3 les composantes de la vitesse \vec{c} . Le principe d'équirépartition nous donne :

$$\frac{M}{2} c_1^2 = \frac{M}{2} c_2^2 = \frac{M}{2} c_3^2 = \frac{k_B}{2} T \quad (I-2)$$

$k_B = \frac{R}{N}$ étant la constante de Boltzman.

$$\text{Soit : } E = N E_{ci} = \frac{3}{2} RT \quad (\text{I-3})$$

$$\text{Et donc : } C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} R \quad (\text{I-4})$$

Si on tient compte également de l'énergie potentielle des différents atomes du gaz on obtient :

$$C_v = 3R \quad (\text{I-5})$$

II-Le modèle d'Einstein.

Lorsque les chaleurs spécifiques de certains corps ont été mesurées il a été remarqué que certains éléments tels que le Carbone ou le Silicium possèdent une chaleur spécifique très inférieure à celle prédite par le modèle de Dulong-Petit. Einstein met au point en 1907 un modèle qui part du postulat suivant : tous les atomes d'un gaz ou d'un cristal vibrent à la même fréquence ν .

Et donc l'énergie de ces atomes (représentés par des oscillateurs harmoniques) peut s'écrire :

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/k_B T}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T}} \quad (\text{II-1})$$

Cette expression nous permettant d'exprimer E :

$$E = 3N \bar{\epsilon} = \frac{3N h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (\text{II-2})$$

Et donc $C_v = \frac{\partial E}{\partial T}$ s'écrit :

$$C_v = 3R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{\left(e^{h\nu/k_B T} - 1 \right)^2} = 3R x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (\text{II-3})$$

Pour les très basses températures :

$$\text{Si } T \rightarrow 0 \quad x \rightarrow \infty \quad \text{et donc } \lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0 \quad (\text{II-4})$$

Pour les hautes températures :

Si $T \rightarrow \infty$ $e^x \rightarrow 1+x$ et donc :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} 3R x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = 3R \quad (\text{II-5})$$

Pour les hautes températures on retrouve la valeur de la chaleur spécifique du modèle de Dulong-Petit.

III-Le modèle de Debye.

Le modèle de Debye diffère du précédent par le fait que l'on ne considère plus que tous les atomes vibrent à la même fréquence. Ceci nous donne comme expression pour l'énergie :

$$E = \sum_{i=1}^n \frac{n_i h\nu_i}{e^{h\nu_i/k_B T} - 1} \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^n n_i = 3N \quad (\text{III-1})$$

n_i représente le nombre de modes de vibration dont la fréquence est comprise entre ν_i et $\nu_i + \Delta\nu$, et N le nombre d'atomes dans le cristal ou le gaz considéré.

Le nombre total de fréquences à prendre en compte dans le calcul de cette somme étant très grand (de l'ordre de 10^{23}) on peut considérer que l'on se trouve dans un cas continu et donc :

$$E = \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu g(\nu)}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu \quad (\text{III-2})$$

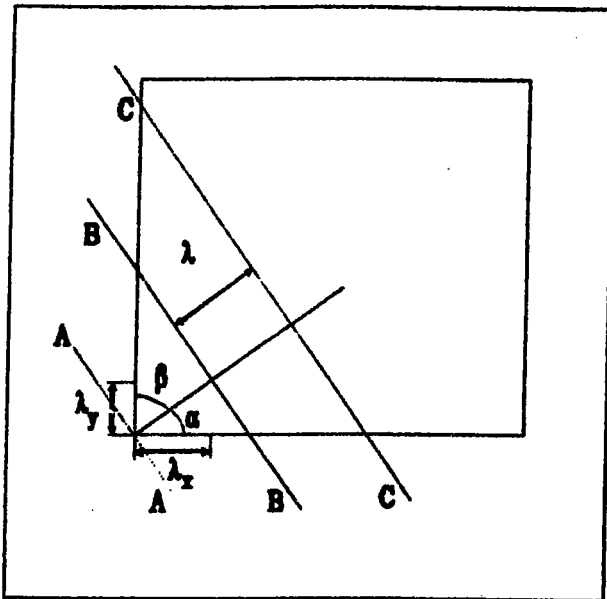
ν_D (fréquence de Debye) étant définie par la relation suivante :

$$3N = \int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu \quad (\text{III-3})$$

1) Calcul de $g(\nu)$ pour un cristal isotrope

Pour approximer l'expression de $g(\nu)$ on considère que notre cristal se trouve contenu dans une boîte carrée d'arête L . Cette boîte peut contenir un certain nombre d'ondes stationnaires de fréquence inférieure à ν_D .

Ces ondes doivent vérifier certaines conditions de manière à comporter des noeuds à la surface de la boîte.



AA BB et CC
représentant
le front d'onde

Figure II-1 : relation sur les
vecteurs d'onde

On a (voir figure II-1) :

$$\begin{cases} \lambda_x = \lambda \cos \alpha \\ \lambda_y = \lambda \cos \beta \\ \lambda_z = \lambda \cos \gamma \end{cases} \quad (\text{III-4})$$

Les coordonnées du vecteur d'onde sont définies par la relation $k_i = 1/\lambda_i$ ($i = x, y$ ou z). La condition sur les ondes stationnaires impose que :

$$L = \frac{n_1 \lambda_1}{2} \implies n_1 = 2Lk_1 \quad n_1 \text{ étant un entier} \quad (\text{III-5})$$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 4L^2 k^2 \quad (\text{III-6})$$

Or dans un milieu tridimensionnel isotrope il correspond à chaque vecteur d'onde \vec{k} une vibration longitudinale et deux vibrations transverses définies par les relations :

$$k_L = \frac{\nu}{U_L} \quad \text{et} \quad k_T = \frac{\nu}{U_T} \quad (\text{III-7})$$

Et donc la relation (III-6) se réécrit pour une vibration longitudinale :

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 4L^2 \frac{\nu^2}{U_L^2} \quad (\text{III-8})$$

L'ensemble des états (valeurs que peuvent prendre les n_i) est donc contenu dans un huitième de sphère (n_x, n_y et n_z étant positif on ne tient donc compte que du huitième de sphère positif) de rayon $2L\nu/U_L$. Et donc on peut écrire en considérant les trois vibrations (U_L et les deux U_T) :

$$3N = \frac{4\pi}{3} L^3 \nu^3 \left(\frac{1}{U_L^2} + \frac{2}{U_T^2} \right) \quad (\text{III-9})$$

De même on peut représenter $g(\nu)$ par la coquille sphérique dont les états sont tels que la fréquence soit comprise entre ν et $\nu+d\nu$. Ce qui nous donne :

$$g(\nu) d\nu = 4\pi V \nu^2 \left(\frac{1}{U_L^2} + \frac{2}{U_T^2} \right) d\nu \quad (\text{III-10})$$

Avec $V=L^3$ volume de notre cube. En introduisant ν_D dans cette équation à l'aide de la relation (III-16) on obtient finalement :

$$g(\nu) d\nu = \frac{9N}{\nu_D^3} \nu^2 d\nu \quad (\text{III-11})$$

2) Expression de E

On réécrit alors E :

$$E = \frac{9Nh}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu \quad (\text{III-12})$$

Soit en posant $\theta_D = h\nu_D/k_B$ (température de Debye) et $x = h\nu/k_B T$

$$E = \frac{9RT^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{III-13})$$

A haute température :

Si T devient très grand alors x devient petit et l'expression de E se simplifie en :

$$E = \frac{9RT^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = 3R T \quad (\text{III-14})$$

Et donc on retrouve également le modèle de Dulong-Petit pour le développement à haute température.

A basse température :

A très basse température on peut remplacer la borne supérieure de notre intégrale par $+\infty$ et donc :

$$E = \frac{9RT^4}{\theta_D^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{3\pi^4 RT^4}{5\theta_D^3} \quad (\text{III-15})$$

$$\text{Soit : } C_V = \frac{12\pi^4 R}{5\theta_D^3} T^3 \quad (\text{III-16})$$

Cette zone est appelée région en T^3 de la chaleur spécifique.

Aux températures intermédiaires :

On trouve :

$$C_v = \frac{12\pi^4 R}{5\theta_D^3} T^3 - \frac{9R\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} - 36R \log \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - 108 R \frac{T}{\theta_D} \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 + \frac{2T}{n\theta_D} + \frac{2T^2}{n^2\theta_D^2} \right] \frac{e^{-n\theta_D/T}}{n^2} \quad (\text{III-16})$$

Dans l'ensemble de ces calculs la valeur de θ_D dépend du corps étudié :

- pour le carbone dans la structure diamant $\theta_D = 1860\text{K}$
- pour le lithium $\theta_D = 400\text{K}$

3) Cas du cristal anisotrope

Dans ce cas il faut pouvoir trouver une expression (qu'elle soit analytique ou numérique) de la densité d'états $g(\nu)$ ce qui permettra de calculer la relation suivante :

$$C_v = k_B \int_0^{\nu_{\max}} \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T} g(\nu)}{\left(e^{h\nu/k_B T} - 1 \right)^2} d\nu \quad (\text{III-17})$$

Dans notre étude ce calcul se fera à l'aide des branches de dispersion de phonons qui permettent d'approximer la densité d'état et donc dans une certaine mesure de vérifier la validité du modèle utilisé.

Comparaison des modeles de D'Einstein et de Debye

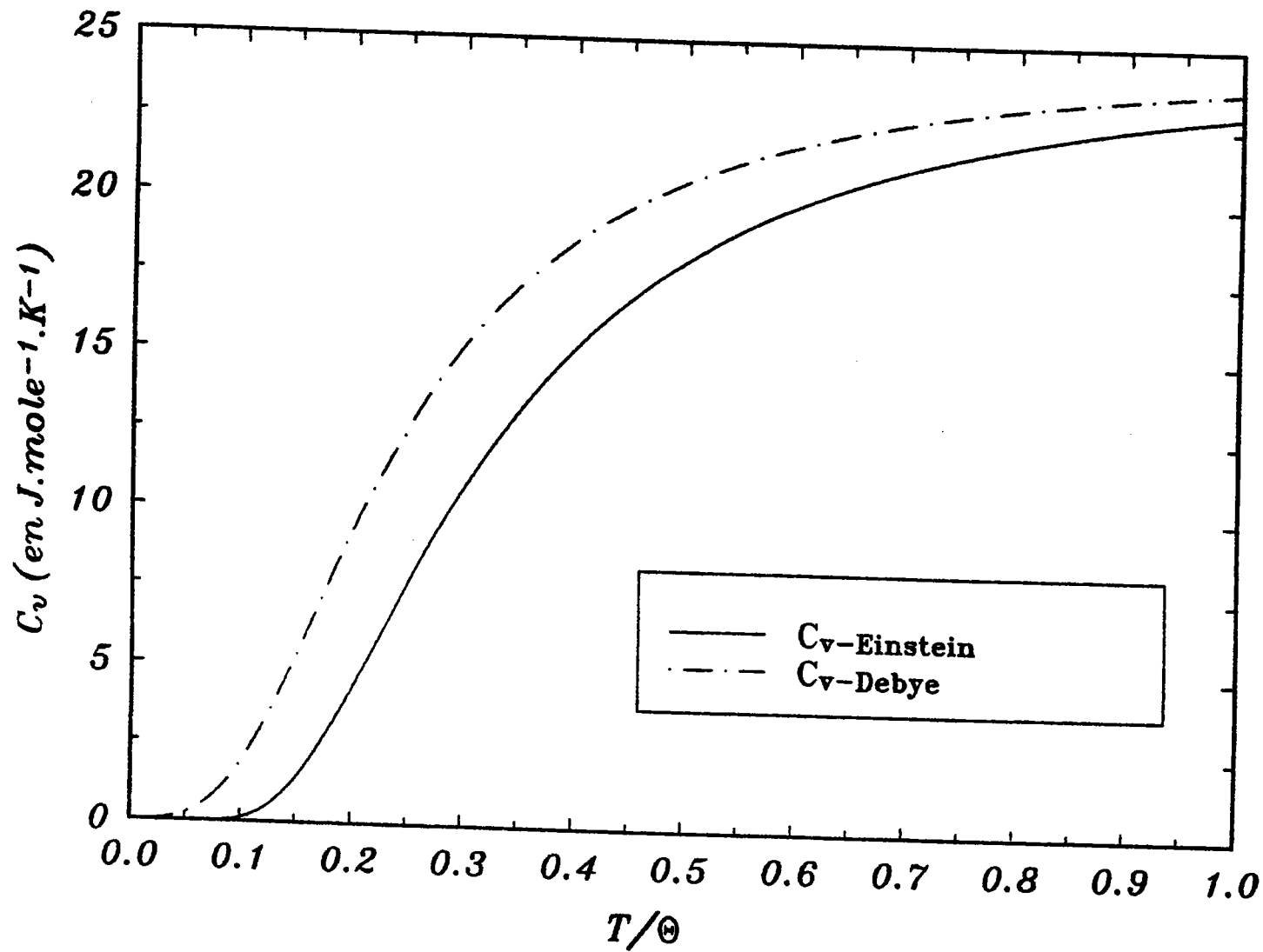


Figure II-2 : Comparaison des différents modeles de chaleur spécifique

Bibliographie

- ¹ P.L.Dulong et A.T.Petit, *Ann. Chim. et Phys.*, 10-2, (1819), 395
 - ² A. Einstein, *Ann. Physik*, 22, (1907), 800
 - ³ P. Debye, *Ann. Physik*, 39, (1912), 789
 - ⁴ F. Richarz, *Ann. Physik*, 48, (1893), 708
Ann. Physik, 67, (1899), 702
-

Chapitre III : ELASTICITEI-Le tenseur des contraintes et des déformations1) Définition-propriétésa) Les contraintes

Un corps soumis à des forces extérieures se déforme. Considérons un cube unité dont les faces sont parallèles aux axes Ox_1, Ox_2 et Ox_3 . Les forces sont transmises à chacune des faces du cube.

On appelle σ_{ij} la force par unité de surface ou contrainte parallèle à l'axe i et s'appliquant sur la face perpendiculaire à l'axe j (voir figure III-1).

- Si $i=j$ On parlera de contraintes normales
- Si $i \neq j$ les σ_{ij} sont appelés contraintes tangentielles

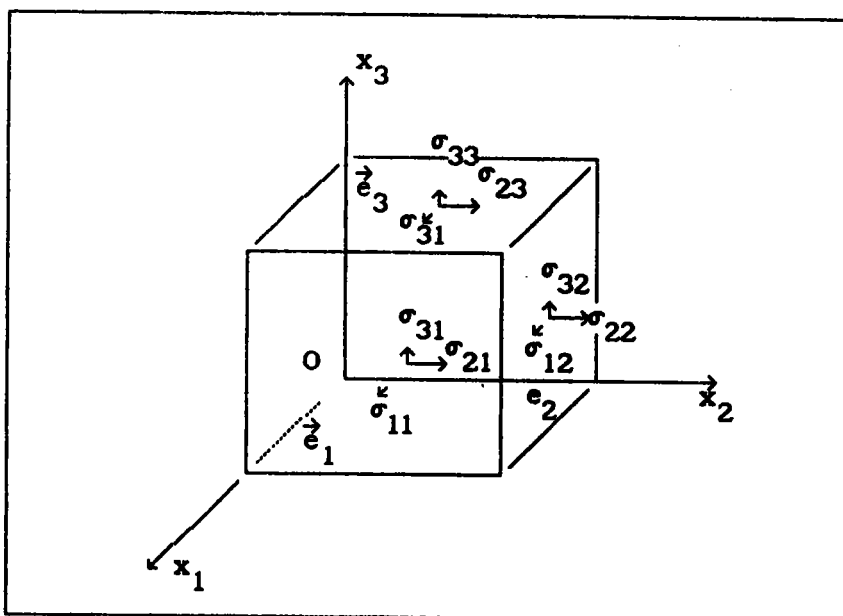


Figure III-1 : Définition des contraintes

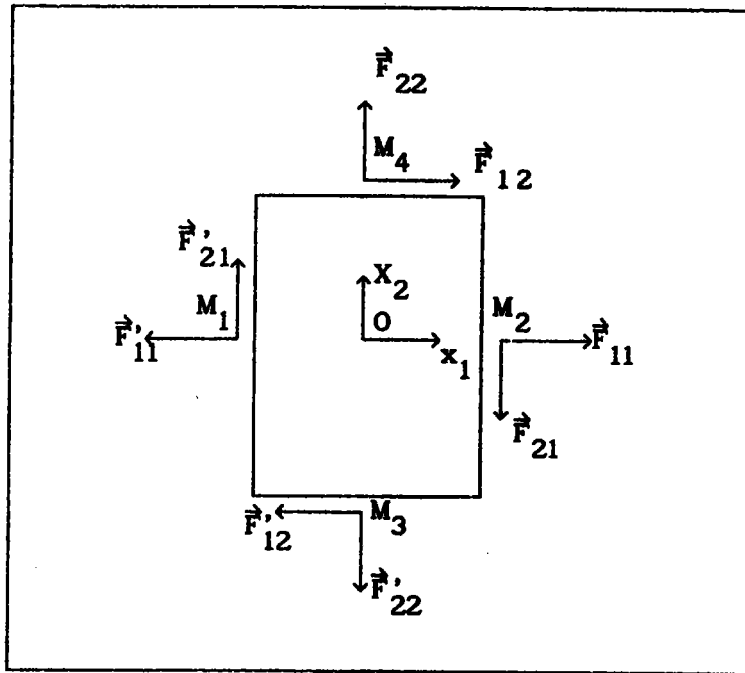


Figure III-2 : Symétrie du tenseur des contraintes \$[\sigma_{ij}]\$

Afin que le corps soit en équilibre et qu'il n'y ait pas de moments résultants il faut que :

$$\begin{cases} \sigma_{12} = \sigma_{21} \\ \sigma_{13} = \sigma_{31} \\ \sigma_{32} = \sigma_{23} \end{cases} \quad (I-1)$$

En effet démontrons, par exemple, que \$\sigma_{12} = \sigma_{21}\$: Il faut que :

$$\sum_{1j} M_{/o}(F_{1j}) = \vec{0}. \quad (I-2)$$

Faisons la somme des moments par rapport au point O centre du cube.

$$\sum_{1j} M_{/o}(F_{1j}) = \vec{OM}_1 \wedge \vec{F}'_{21} + \vec{OM}_2 \wedge \vec{F}_{21} + \vec{OM}_3 \wedge \vec{F}'_{12} + \vec{OM}_4 \wedge \vec{F}_{12} \quad (I-3)$$

On obtient donc :

$$\left(\sum_{1j} \overrightarrow{M}_{/0}(\vec{F}_{1j}) \right)_z = 1/2 \sigma_{21} dx_1 dx_2 dx_3 + 1/2 \sigma_{21} dx_1 dx_2 dx_3 - 1/2 \sigma_{12} dx_1 dx_2 dx_3 - 1/2 \sigma_{12} dx_1 dx_2 dx_3 \quad (I-3)$$

$$\text{Et donc : } \sigma_{12} dx_1 dx_2 dx_3 = \sigma_{21} dx_1 dx_2 dx_3$$

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} \quad (I-4)$$

b) Les déformations.

L'application des contraintes au cube élémentaire de la figure 1 modifie les vecteurs \vec{e}_1, \vec{e}_2 et \vec{e}_3 . Notons \vec{e}'_1, \vec{e}'_2 et \vec{e}'_3 les vecteurs déformés :

$$\begin{cases} \vec{e}'_1 = (1 + e_{xx}) \vec{e}_1 + e_{xy} \vec{e}_2 + e_{xz} \vec{e}_3 \\ \vec{e}'_2 = e_{yx} \vec{e}_1 + (1 + e_{yy}) \vec{e}_2 + e_{yz} \vec{e}_3 \\ \vec{e}'_3 = e_{zx} \vec{e}_1 + e_{zy} \vec{e}_2 + (1 + e_{zz}) \vec{e}_3 \end{cases} \quad (I-5)$$

On peut montrer que les vecteurs déformés ne sont plus forcément de longueur unité, par exemple :

$$\vec{e}'_1 \cdot \vec{e}'_1 = 1 + 2e_{xx} + e_{xx}^2 + e_{xy}^2 + e_{xz}^2 \quad (I-6)$$

Si x, y, z sont les coordonnées d'un point M du solide avant l'application des contraintes et x', y', z' les coordonnées du même point après déformation du cristal. On peut écrire :

$$\text{Soit } \overrightarrow{OM}' = x\vec{e}'_1 + y\vec{e}'_2 + z\vec{e}'_3 \quad (I-7)$$

$$\text{ou encore : } \overrightarrow{OM}' = x'\vec{e}_1 + y'\vec{e}_2 + z'\vec{e}_3 \quad (I-8)$$

L'équation (I-5) nous donne :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{MM'} = & (xe_{xx} + ye_{yx} + ze_{zx}) \vec{e}_1 \\ & + (xe_{xy} + ye_{yy} + ze_{zy}) \vec{e}_2 \\ & + (xe_{xz} + ye_{yz} + ze_{zz}) \vec{e}_3 \end{aligned} \quad (I-9)$$

Ce qui nous permet d'écrire d'après les vecteurs position :

$$\left\{ \begin{array}{lll} e_{xx} = \frac{\partial x'}{\partial x} & e_{xy} = \frac{\partial y'}{\partial x} & e_{xz} = \frac{\partial z'}{\partial x} \\ e_{yx} = \frac{\partial x'}{\partial y} & e_{yy} = \frac{\partial y'}{\partial y} & e_{yz} = \frac{\partial z'}{\partial y} \\ e_{zx} = \frac{\partial x'}{\partial z} & e_{zy} = \frac{\partial y'}{\partial z} & e_{zz} = \frac{\partial z'}{\partial z} \end{array} \right. \quad (I-10)$$

Tout tenseur pouvant être décomposé en la somme de deux tenseurs l'un symétrique l'autre antisymétrique. On peut écrire :

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij} \quad (I-11)$$

$$\text{Avec : } \varepsilon_{ij} = 1/2 (e_{ij} + e_{ji}) = \varepsilon_{ji} \quad (I-12)$$

$$\omega_{ij} = 1/2 (e_{ij} - e_{ji}) = -\omega_{ji} \quad (I-13)$$

Le tenseur ε_{ij} représentant une déformation pure et le tenseur ω_{ij} une rotation pure .

Et donc le tenseur des déformation $[\varepsilon_{ij}]$ est un tenseur symétrique :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (I-14)$$

2) Relation entre déformations et contraintes

La loi de Hooke (loi expérimentale) permet d'établir que pour des déformations suffisamment petites il existe une relation de proportionnalité de type tensorielle entre celles-ci et les contraintes appliquées au matériau. C'est à dire que l'on peut écrire :

$$\varepsilon_{ij} = s_{ij}^{kl} \sigma_{kl} \quad (\text{I-15})$$

Et réciproquement:

$$\sigma_{ij} = c_{ij}^{kl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I-16})$$

II-Le tenseur des constantes d'élasticité

1) Relation entre les tenseurs $[s_{ijkl}]$ et $[c_{ijkl}]$

Compte tenu des relations (I-15) et (I-16) On peut écrire :

$$\sigma_{ij} = c_{ij}^{kl} s_{kl}^{mn} \sigma_{mn} \quad (\text{II-1})$$

Et donc :

$$c_{ij}^{kl} s_{kl}^{mn} = \delta_i^m \delta_j^n \quad (\text{II-2})$$

2) Simplification des tenseurs $[s_{ijkl}]$ et $[c_{ijkl}]$

Si l'on applique une contrainte uniaxiale ,par exemple selon l'axe Ox_3 , on a :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= s_{1133} \sigma_{33} \\ \varepsilon_{22} &= s_{2233} \sigma_{33} \\ \varepsilon_{33} &= s_{3333} \sigma_{33} \\ \varepsilon_{21} &= s_{2133} \sigma_{33} \\ \varepsilon_{12} &= s_{1233} \sigma_{33} \end{aligned}$$

Or on sait que le tenseur des déformations est symétrique $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ ce qui implique donc :

$$s_{1233} = s_{2133} \quad (\text{II-3})$$

Qui peut facilement se généraliser pour aboutir à :

$$s_{ijkl} = s_{jilk} \quad (\text{II-4})$$

De plus quelles que soient les contraintes appliquées au matériau on a :

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} = & s_{1111} \sigma_{11} + s_{1112} \sigma_{12} + s_{1113} \sigma_{11} \\ & + s_{1121} \sigma_{21} + s_{1122} \sigma_{22} + s_{1123} \sigma_{23} \\ & + s_{1131} \sigma_{31} + s_{1132} \sigma_{32} + s_{1133} \sigma_{33} \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

Compte tenu de la symétrie du tenseur des déformations on peut écrire :

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} = & s_{1111} \sigma_{11} + (s_{1112} + s_{1121}) \sigma_{12} + s_{1122} \sigma_{22} \\ & + (s_{1113} + s_{1131}) \sigma_{31} + (s_{1132} + s_{1123}) \sigma_{23} + s_{1133} \sigma_{33} \end{aligned} \quad (\text{II-6})$$

On voit qu'on ne peut séparer les termes s_{ijkl} et s_{ijlk} . On choisira donc arbitrairement :

$$s_{ijkl} = s_{ijlk} \quad (\text{II-7})$$

De même on a :

$$c_{ijkl} = c_{ijlk} \quad (\text{II-8})$$

$$c_{ijkl} = c_{jilk} \quad (\text{II-9})$$

Et donc sur les 81 composantes des tenseurs $[s_{ijkl}]$ et $[c_{ijkl}]$ il n'y a donc que 36 composantes indépendantes dans le cas du cristal le plus général.

Notation : afin de simplifier l'écriture des différents tenseurs nous utiliserons pour la suite des notations à un seul indice pour $[\epsilon]$ et $[\sigma]$ et à deux indices pour $[s]$ et $[c]$:

- 11 ou xx : 1
- 22 ou yy : 2
- 33 ou zz : 3
- 32,23 ou yz,zy : 4
- 13,31 ou xz,zx : 5
- 12,21 ou xy,yx : 6

$$\text{Le tenseur } [\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \text{ devient } [\sigma_i] = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (\text{II-10})$$

de même pour $[\epsilon_{ij}]$

Afin de trouver des relations simples entre le tenseur des déformations et le tenseur des contraintes, nous poserons pour la suite:

$$\begin{cases} \epsilon_1 = \epsilon_{11} & \epsilon_2 = \epsilon_{22} & \epsilon_3 = \epsilon_{33} \\ \epsilon_4 = 1/2 \epsilon_{23} & \epsilon_5 = 1/2 \epsilon_{13} & \epsilon_6 = 1/2 \epsilon_{12} \end{cases} \quad (\text{II-11})$$

$$\text{Et } \begin{cases} s_{ijkl} = s_{mn} & \text{si } m \text{ et } n \in [1,3] \\ s_{ijkl} = 2s_{mn} & \text{si } m \text{ ou } n \in [4,6] \text{ l'autre étant} \\ & \text{compris entre 1 et 3} \\ s_{ijkl} = 4s_{mn} & \text{si } m \text{ et } n \in [4,6] \end{cases} \quad (\text{II-12})$$

Compte tenu de ces notations on obtient :

$$\forall i \epsilon_i = s_i^j \sigma_j \quad (\text{II-13})$$

$$\text{De même on a : } \forall i \sigma_i = C_i^j \epsilon_j \quad (\text{II-14})$$

Les tenseurs $[s_{ij}]$ et $[C_{ij}]$ peuvent donc être représentés par des tenseurs d'ordre deux agissant dans un espace à 6 dimensions :

$$[s_{ij}] = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{II-15})$$

On a une écriture similaire pour le tenseur $[C_{ij}]$.

On peut encore réduire le nombre de coefficients entrant dans l'écriture du tenseur. En effet la densité d'énergie U est une fonction quadratique des déformations si les forces appliquées obéissent à la loi de Hooke (Voir par analogie avec l'énergie d'un ressort comprimé $\frac{1}{2} kx^2$):

$$U = \frac{1}{2} \tilde{C}^{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (\text{II-16})$$

Si on calcule σ_i on obtient :

$$\sigma_i = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_i} = \tilde{C}_i^j \varepsilon_j + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^6 (\tilde{C}_i^j + \tilde{C}_j^i) \varepsilon_j \quad (\text{II-17})$$

Or on a vu précédemment que :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_i^j \varepsilon_j \quad (\text{II-18})$$

$$\text{Ce qui donne : } c_{ij} = \frac{1}{2} (\tilde{C}_{ij} + \tilde{C}_{ji}) \quad (\text{II-19})$$

$$\text{Et donc } c_{ij} = c_{ji} = \frac{1}{2} (\tilde{C}_{ij} + \tilde{C}_{ji}) \quad (\text{II-20})$$

Le tenseur $[c_{ij}]$ est donc symétrique et le nombre de composantes indépendantes du tenseur se réduit de 36 à 21.

Bibliographie

- 1) J.F.Nye, *Physical Properties of crystal*, in Oxford Science Publication Clarendon Press (1985)
 - 2) M.BORN et K.HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Ed. Oxford Clarendon Press, (1954)
-

Chapitre IV : ETUDE DYNAMIQUE DU GRAPHITEI-Structure du graphite⁽¹⁾1) Le réseau direct

Le cristal de graphite se compose d'une alternance de plans à structure hexagonale appelés plans de graphène. 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 de plans non-équivalents notés *ABAB* pour le graphite hexagonal et *ABCd* pour le graphite rhomboédrique.

a) Structure du graphite pur (hexagonal)

La structure du graphite a été déterminée par Bernal⁽²⁾ et par Mauguin⁽³⁾.

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 Δ , par rapport à sa voisine immédiate, égale à la distance carbone-carbone premiers voisins. L'ensemble du cristal est une succession alternée des 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⁽⁴⁾.

Chaque couche est dotée d'une très forte cohésion interne (par contre la cohésion entre les couches est très faible).

b) Structure bidimensionnelle du graphène

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 $a_1 = a_2 = a = 1.420\sqrt{3} \text{ \AA} = 2.46 \text{ \AA}$.

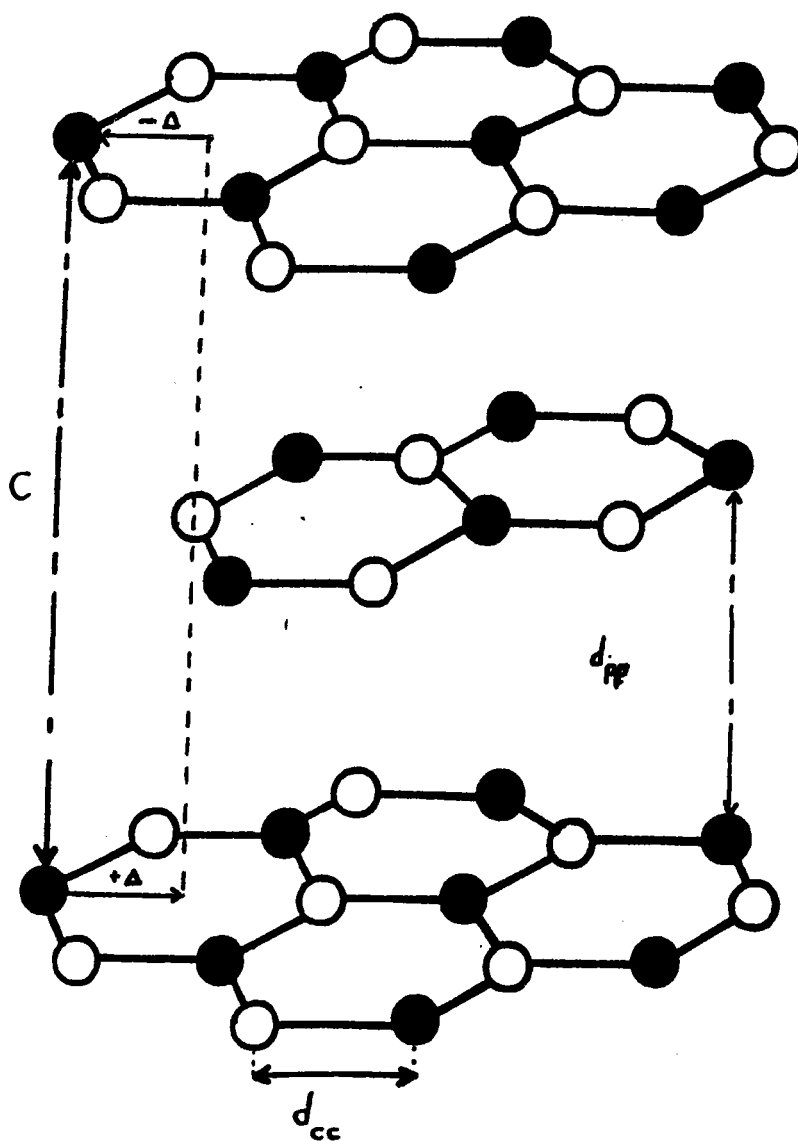


Figure 1 : Structure tridimensionnelle graphite ABAB

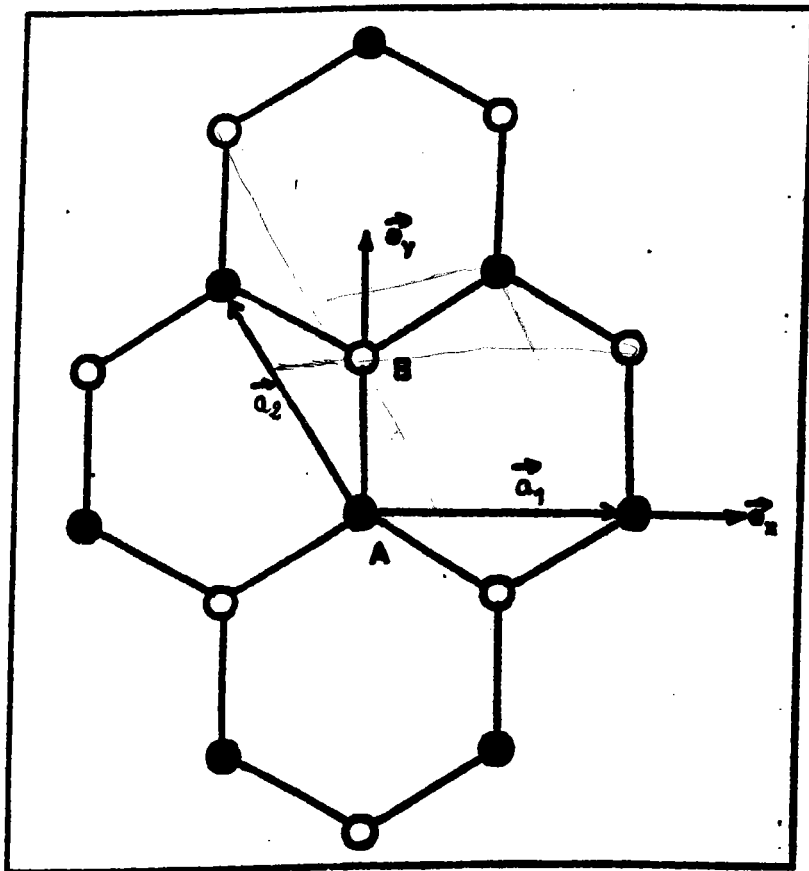


Figure 2 : Cellule élémentaire plane du graphène

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

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \end{pmatrix} \quad (\text{I.1})$$

quant aux atomes A et B du motif, leurs coordonnées sont (exprimées dans le repère hexagonal $(O, \vec{a}_1, \vec{a}_2)$):

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

c) La maille du graphite

La cellule tridimensionnelle est définie à l'aide de la structure bidimensionnelle du graphène et par un troisième vecteur noté \vec{a}_3 et tel que $\|\vec{a}_3\| = 2 d_{pp} = 6.70 \text{ \AA}$ (Figure 3) d_{pp} étant la distance qui sépare deux plans de graphène successifs. La maille du graphite est donc batie à l'aide des trois vecteurs \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 définis de la façon suivante:

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

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) sont respectivement γ , α et β avec :

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \text{et} \quad \gamma = 120^\circ \quad (\text{I-4})$$

Compte tenu de la non-équivalence entre deux plans successifs le motif de la maille contient quatre atomes A , B , C et D dont les coordonnées sont :

$$A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/4 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 1/4 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 3/4 \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 3/4 \end{pmatrix} \quad (\text{I-5})$$

Ces coordonnées correspondent aux notations $2c \bar{6}m2$ et $2b \bar{6}m2$ du groupe de symétrie $P6_3/mmc$ des tables de Wyckoff (Annexe I).

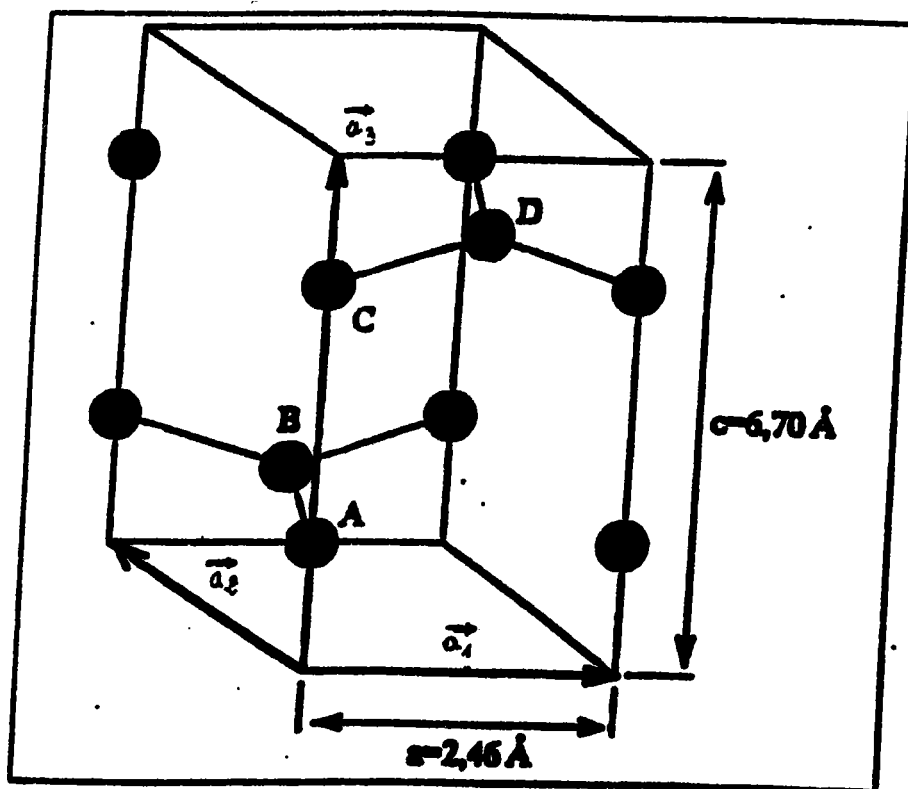


Figure 3 : Cellule tridimensionnelle du graphite ABAB

d) Structure du graphite rhomboédrique

Le graphite rhomboédrique se distingue du graphite hexagonal par sa séquence $A B C A$ (Figure 4) ce qui nous donne un paramètre $c = 3d_{pp}$. Dans cette forme, l'empilement se fait avec répétition de translations Δ 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.

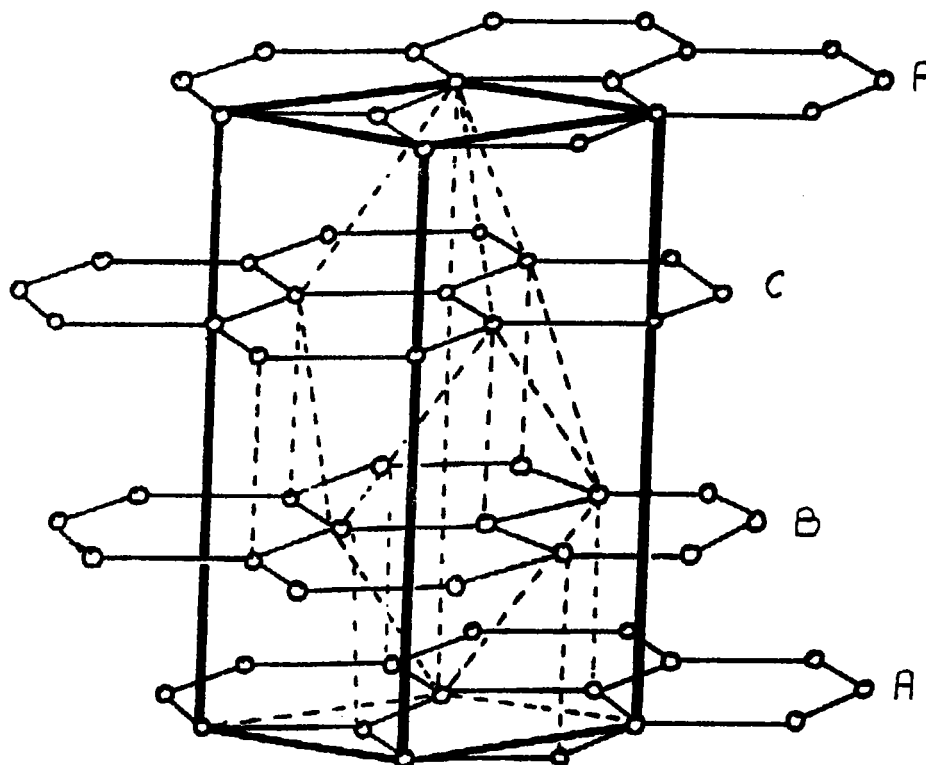


Figure 4 : Structure tridimensionnelle du graphite $ABCA$

2) Le réseau réciproque du graphitea) Définition

Afin de pouvoir calculer les branches de dispersion de phonons d'un matériau il est important de définir la notion de réseau réciproque. En effet cette notion est intimement liée à la définition du vecteur d'onde \vec{k} .

De même que le réseau direct, le réseau réciproque est un ensemble de points ou noeuds qui possède des propriétés de symétrie, lesquelles sont liées à celles du réseau direct. La position des noeuds du réseau réciproque est définie comme pour le réseau direct par trois translations élémentaires non coplanaires qui sont les vecteurs de base du réseau réciproque. La position d'un noeud quelconque du réseau réciproque nous est donnée par la relation :

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \quad (\text{I-6})$$

où k_1, k_2 et k_3 sont des entiers. Les vecteurs \vec{b}_1, \vec{b}_2 et \vec{b}_3 sont quant à eux liés aux vecteurs du réseau direct par la relation :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v_a} \vec{a}_j \wedge \vec{a}_k \quad (\text{I-7})$$

Les indices i, j et k formant une permutation circulaire de 1, 2 et 3

$v_a = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ étant le volume de la maille élémentaire du réseau direct.

b) le réseau réciproque du graphite

A l'aide de l'écriture des vecteurs du réseau direct dans une base orthonormée (relation I-3) il est facile de calculer les vecteurs du réseau réciproque :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v_a} \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{v_a} \begin{pmatrix} ac\sqrt{3}/2 \\ ac/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I-8})$$

Le volume de la maille élémentaire du graphite est :

$$v_a = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) = \begin{vmatrix} a & -a/2 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}a/2 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (I-9)$$

et donc :

$$\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} 2\pi/a \\ 2\pi/\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix} \quad (I-10)$$

On peut calculer de même :

$$\vec{b}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ -4\pi/\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix} \quad (I-11)$$

et :

$$\vec{b}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\pi/c \end{pmatrix} \quad (I-12)$$

Les modules de \vec{b}_1 et de \vec{b}_2 sont identiques, l'angle formé entre eux est de $\frac{\pi}{3}$ tandis que l'angle formé entre \vec{b}_1 et \vec{b}_3 d'une part et \vec{b}_2 et \vec{b}_3 d'autre part vaut $\frac{\pi}{2}$. Le réseau réciproque du graphite est donc également un réseau de type hexagonal. A partir d'une origine Γ choisie dans le cristal on peut donc bâtir le réseau réciproque (voir figure 5).

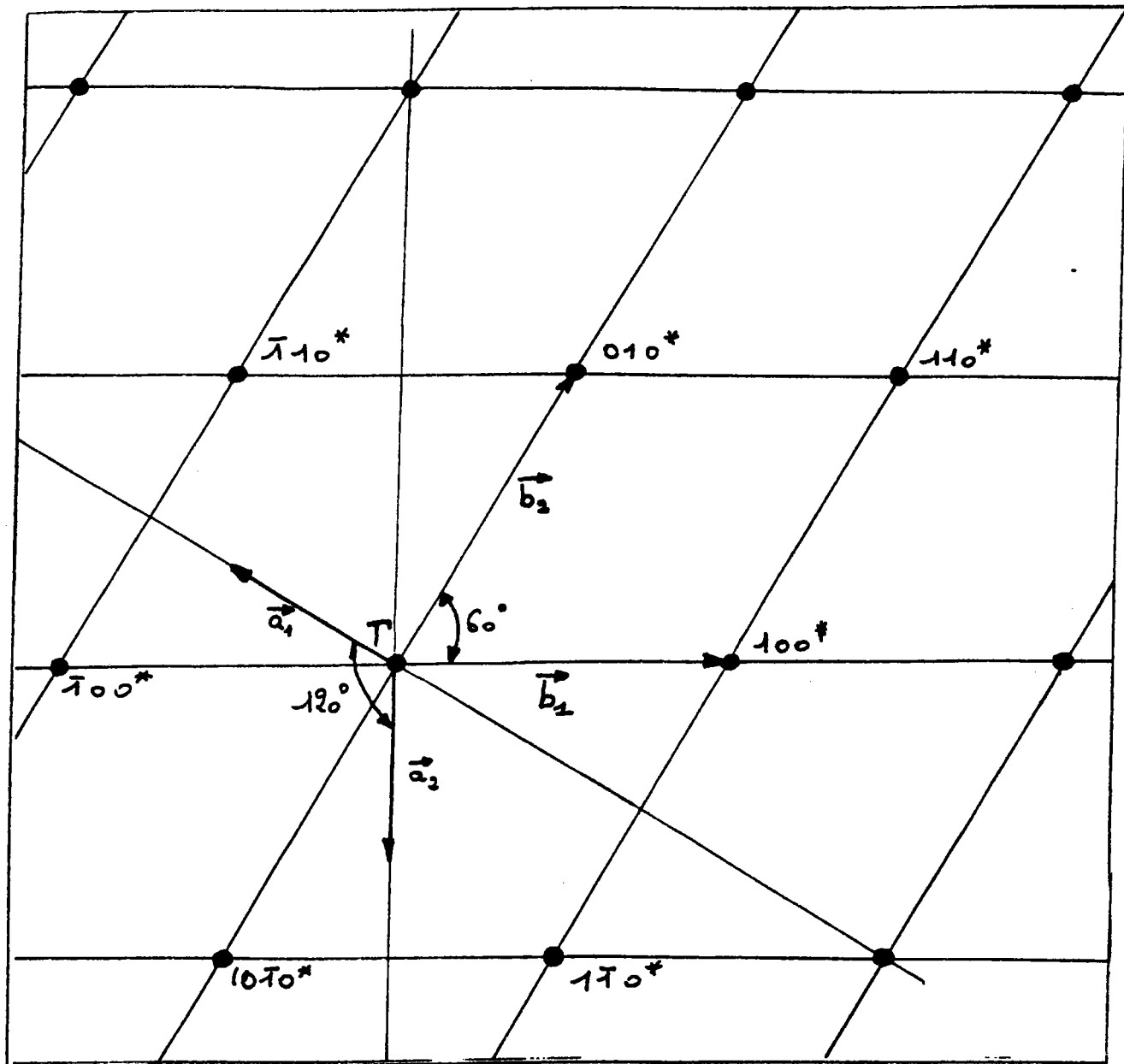


FIGURE 5 : Le réseau réciproque hexagonal

c) La zone de Brillouin du graphiteα) Définition

Le cristal étant périodique ses fonctions d'onde peuvent être décomposées en fonctions d'onde de Bloch :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{I-13})$$

la fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ étant définie avec la même périodicité que le cristal. Soit \vec{l} un vecteur du réseau direct :

$$\vec{l} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (\text{I-14})$$

avec n_1 , n_2 et n_3 entiers

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{l}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{l}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}+\vec{l})} \quad (\text{I-15})$$

$$= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}+\vec{l})} \quad (\text{I-16})$$

On peut écrire d'autre part le vecteur \vec{k} sous la forme :

$$\vec{k} = \vec{K} + \vec{k}' \quad (\text{I-17})$$

Où \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque et \vec{k}' un élément de la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque :

$$\vec{K} = K_1 \vec{b}_1 + K_2 \vec{b}_2 + K_3 \vec{b}_3 \quad (\text{I-18})$$

avec K_1 , K_2 et K_3 entiers, et

$$\vec{k}' = k'_1 \vec{b}_1 + k'_2 \vec{b}_2 + k'_3 \vec{b}_3 \quad (\text{I-19})$$

avec k'_1 , k'_2 et $k'_3 \in \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$

Compte tenu des relations entre vecteurs des réseaux réciproque et direct :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (\text{I-20})$$

on peut réécrire la relation (I-16) sous la forme :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}+1) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{1}} \quad (\text{I-21})$$

Et donc on peut remarquer que l'étude des branches de dispersion de phonons dans un cristal peut se limiter aux vecteurs éléments de cette cellule appelée également première zone de Brillouin du cristal.

β) Construction de la première zone de Brillouin du graphite

Cette zone se construit dans le réseau réciproque à partir de l'origine Γ choisie précédemment. Elle se construit en traçant les médiatrices des segments liant le point Γ à ses noeuds voisins (voir figure 6 et 7). La première zone de Brillouin du graphite est donc un prisme hexagonal (figure 8) de côté $2\pi/\sqrt{3}a$ et de hauteur $2\pi/c$. Son volume vaut :

$$v_{\text{ZB}} = (\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3) = \frac{8\pi^3}{v_a} \quad (\text{I-22})$$

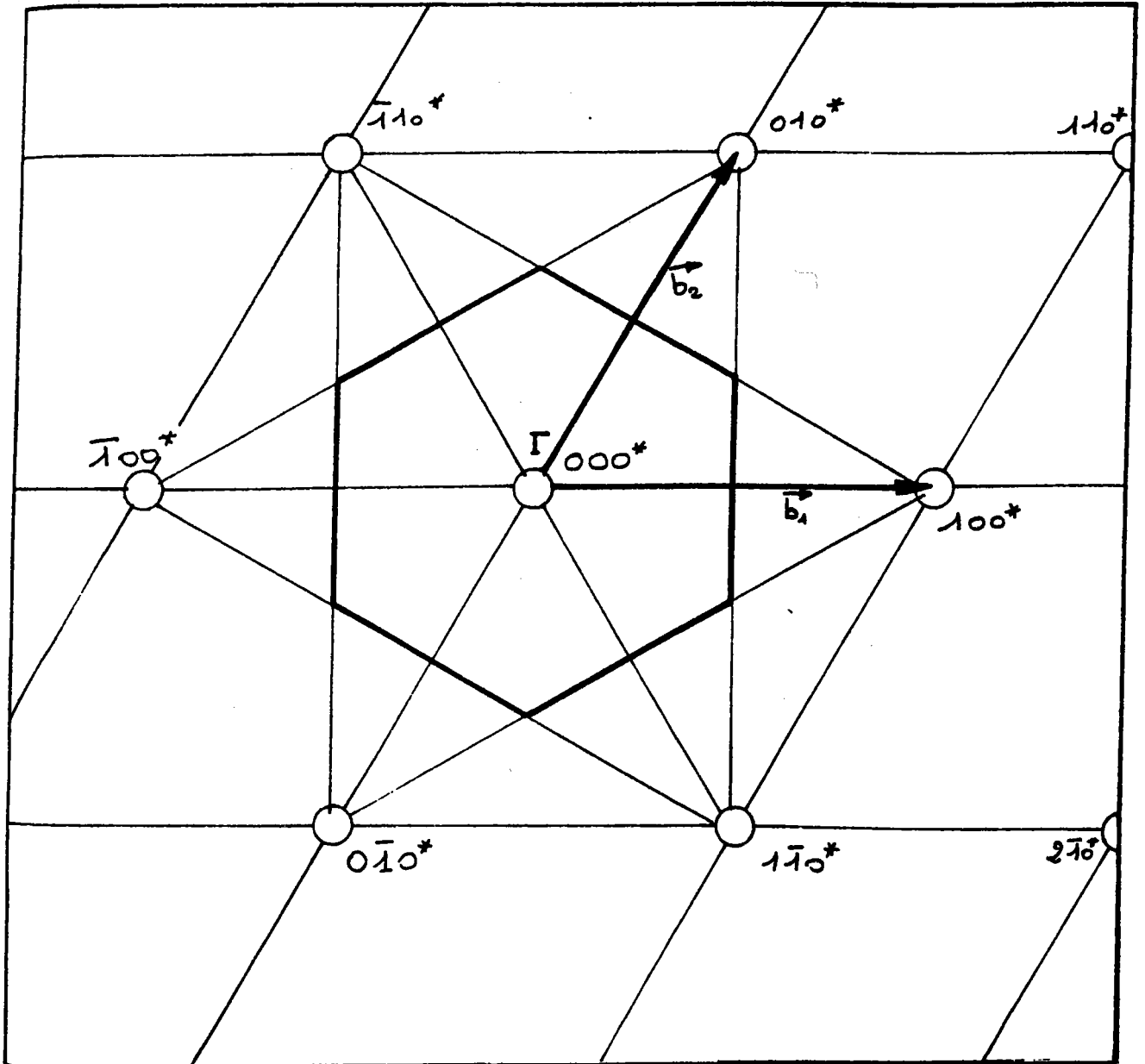


Figure 6 : Construction de la première zone de Brillouin dans le plan (\vec{b}_1, \vec{b}_2)

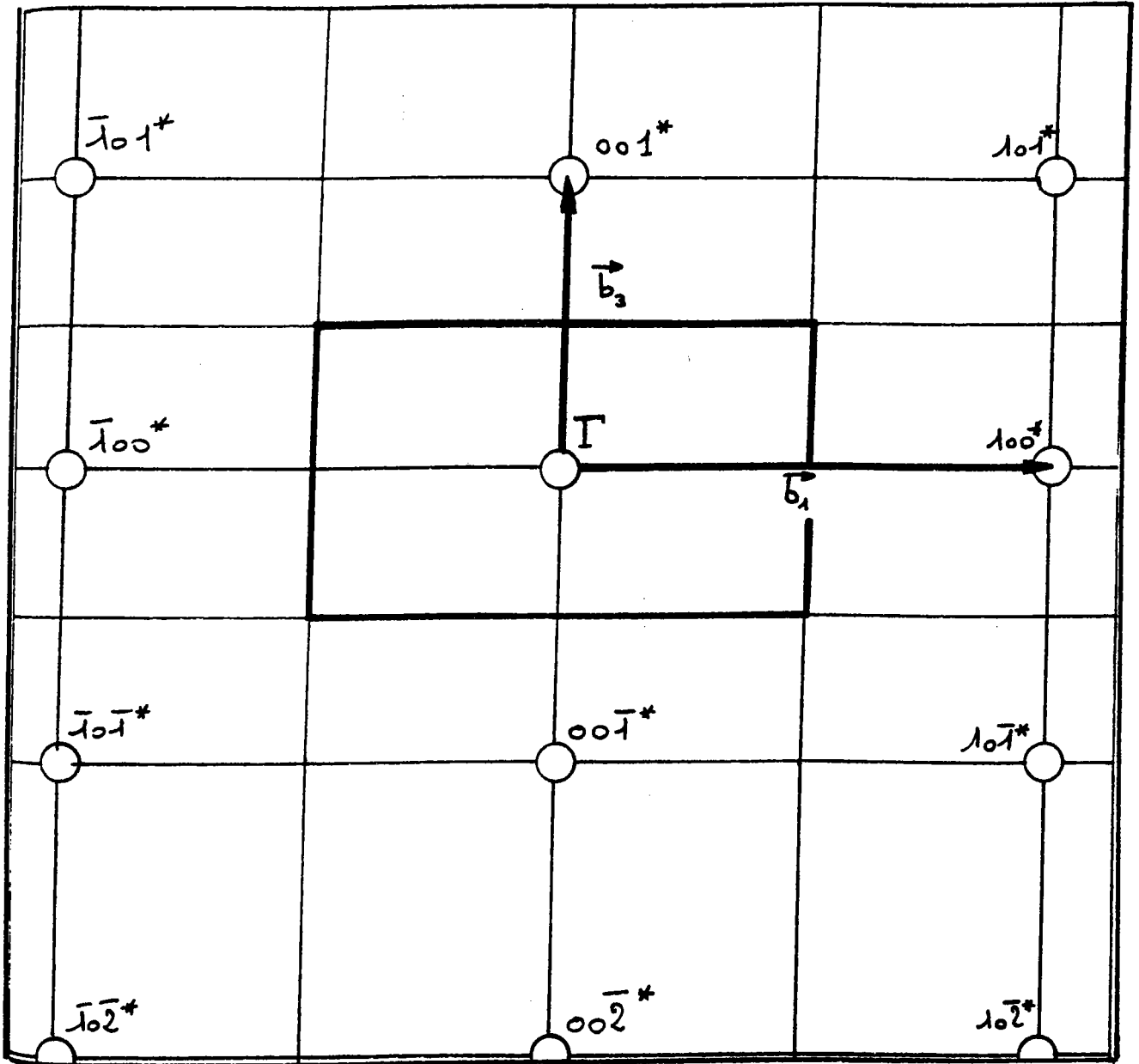


Figure 7 : Construction de la première zone de Brillouin dans le plan (\vec{b}_1, \vec{b}_3)

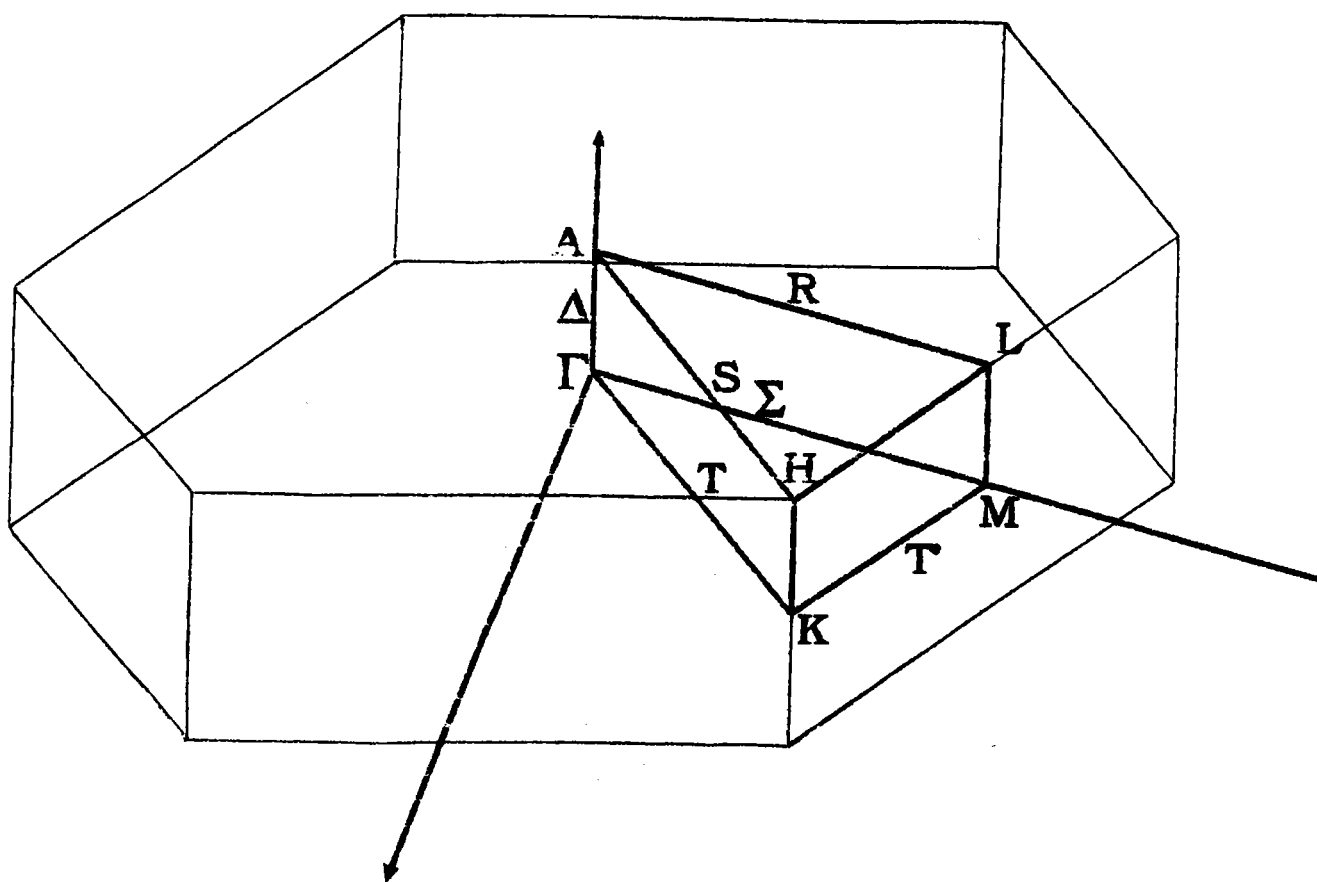


Figure 8 : la zone de Brillouin du graphite

II-La matrice dynamique du graphite.

1) Définition du modèle.

Afin de calculer les équations du mouvement dans un cristal qui comprend un motif composé de N atomes, on considère ce cristal comme la somme de N sous-réseaux (de même symétrie que la maille primitive, et à motif composé uniquement de l'atome considéré).

On évalue ensuite les interactions qui existent entre les atomes d'un même sous-réseau ainsi que les interactions avec les sous-réseaux avoisinants. De plus on considère que tous les atomes d'un même sous-réseau vibrent avec la même intensité et que celle-ci dépend de l'atome considéré (indépendance des intensités de vibration de deux atomes appartenants à des sous-réseaux distincts).

Dans le cas qui nous intéresse (le graphite) le motif est composé de quatre atomes de carbone A_0 , B_0 , C_0 et D_0 (Voir section précédente). On va donc considérer quatre sous-réseaux, chacun centré sur l'un des atomes précités. Dans le cadre de cette étude nous nous limiterons aux interactions entre seconds voisins dans le plan et premiers voisins dans la direction entre plans. De plus on considérera qu'il s'exerce des forces non-centrales uniquement sur les premiers voisins. Ce qui revient donc à considérer cinq constantes de force :

- α_1 et α'_1 : pour les interactions entre premiers voisins
dans le plan
 - α_2 : pour les interactions entre seconds voisins
dans le plan
 - α_3 et α'_3 : pour les interactions entre premiers voisins
entre plans
-

Les amplitudes de vibration des différents atomes seront repérées par la lettre de l'atome sur lequel est bâti le sous réseau (\vec{A} pour le sous-réseau construit sur l'atome A_0 etc...)

2) Position des atomes.

a) Sous-Réseau A

Un atome de type A comporte (voir symétrie hexagonale) trois premiers voisins (Atomes de type B) et six seconds voisins (de type A) dans le plan ainsi que deux premiers voisins (de type C) entre plans

Type	Atome	Constantes	Coordonnées	Cosinus Directeurs
P.V.D.P. ¹	Type B	α_1 et α'_1	$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0	$\frac{1}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
			$\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$\frac{1}{2}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
			$-\frac{2}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	-1 0 0
S.V.D.P. ²	Type A	α_2	1 0 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
			1 1 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
			0 1 0	0 1 0
			-1 0 0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
			-1 -1 0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
			0 -1 0	0 -1 0
P.V.E.P. ³	Type C	α_3 et α'_3	0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 1
			0 0 $-\frac{1}{2}$	0 0 -1

Table 1 : Positions des atomes dans le sous-réseau A

¹ Premiers Voisins Dans le Plan

² Seconds Voisins Dans Le Plan

³ Premiers Voisins Entre Plans

b) Sous-Réseau B

Un atome de type *B* ne comporte quant à lui que (voir symétrie hexagonale) trois premiers voisins (atomes de type *A*) et six seconds voisins (de type *B*) dans le plan.

Type	Atome	Constantes	Coordonnées			Cosinus Directeurs		
P.V.D.P.	Type <i>A</i>	α_1 et α_1'	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	1	0	0
			$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
			$-\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
S.V.D.P.	Type <i>B</i>	α_2	1	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
			1	1	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
			0	1	0	0	1	0
			-1	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
			-1	-1	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
			0	-1	0	0	-1	0

Table 2 : Positions des atomes dans le sous-réseau *B*

c) Sous-Réseau C

Un atome de type C comporte (voir symétrie hexagonale) trois premiers voisins (Atomes de type D) et six seconds voisins (de type C) dans le plan ainsi que deux premiers voisins (de type A) entre plans.

Type	Atome	Constantes	Coordonnées	Cosinus Directeurs
P.V.D.P.	Type D	α_1 et α'_1	$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0	1 0 0
			$-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0	$-\frac{1}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
			$-\frac{1}{3}$ $-\frac{2}{3}$ 0	$-\frac{1}{2}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
S.V.D.P.	Type C	α_2	1 0 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
			1 1 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
			0 1 0	0 1 0
			-1 0 0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
			-1 -1 0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
			0 -1 0	0 -1 0
P.V.E.P.	Type A	α_3 et α'_3	0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 1
			0 0 $-\frac{1}{2}$	0 0 -1

Table 3 : Positions des atomes dans le sous-réseau C

d) Sous-Réseau D

Un atome de type *D* ne comporte quant à lui que (voir symétrie hexagonale) trois premiers voisins (Atomes de type *C*) et six seconds voisins (de type *D*) dans le plan.

Type	Atome	Constantes	Coordonnées	Cosinus Directeurs
P.V.D.P.	Type <i>C</i>	α_1 et α'_1	$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0	$\frac{1}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
			$\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$\frac{1}{2}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
			$-\frac{2}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	-1 0 0
S.V.D.P.	Type <i>D</i>	α_2	1 0 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
			1 1 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
			0 1 0	0 1 0
			-1 0 0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
			-1 -1 0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
			0 -1 0	0 -1 0

Table 4 : Positions des atomes dans le sous-réseau *D*

3) Calcul des éléments de la matrice dynamique

A l'aide de ces différentes positions on peut maintenant calculer les équations différentielles du mouvement. Dans notre cas ces équations vont être représentées par un système de 12 équations différentielles couplées (3 directions possibles et quatre atomes par maille primitive).

Ce système d'équations sans second membre admet une solution non triviale que si le déterminant du système est nul. Le calcul des fréquences de vibration va donc revenir à calculer le déterminant du système et à le résoudre pour chaque vecteur \vec{k} élément de la zone de Brillouin (voir ChI-II) :

$$| D(\vec{k}) - m_c \omega^2 \mathbb{1} | = 0 \quad (\text{III-1})$$

Compte tenu des positions des différents atomes ainsi que de leurs voisinages respectifs à savoir :

- l'atome A et l'atome C ont le même voisinage (3 atomes premiers voisins dans le plan (atomes de type D pour l'atome A , D pour C), six seconds voisins dans le plan (de type A pour A , C pour C) et deux premiers voisins entre plans (C pour A et A pour C));

- l'atome B et l'atome D ont également le même voisinage (3 atomes premiers voisins dans le plan (A pour B et C pour D) et six atomes seconds voisins dans le plan (B pour B et D pour D)); en effet du fait du décalage entre les plans de type A et de type B , les atomes de type B et D se trouvent au centre des hexagones supérieurs et inférieurs.

La matrice $D(\vec{k})$ s'écrit donc :

$$D(\vec{k}) = \begin{pmatrix} A & C^* & E & 0 \\ C & B & 0 & 0 \\ E & 0 & A & C \\ 0 & 0 & C^* & B \end{pmatrix} \quad (\text{III-2})$$

La matrice A représente les interactions entre les atomes de type A et

eux-mêmes (ou de type *C* avec eux même); la matrice *B* les interactions entre les atomes *B* ou *D* avec eux-mêmes et la matrice *C* les interactions entre atomes *A* et *B* ou *B* et *D* (compte tenu de l'écriture des éléments de la matrice dynamique (relation III-12 du chapitre I). On peut remarquer que la matrice représentant l'interaction entre *B* et *A* est la matrice conjuguée de celle représentant l'interaction entre *A* et *B* ce qui respecte bien l'hermiticité de la matrice dynamique (relation II-18 du chapitre I)). Et enfin la matrice *E* représente les interactions entre atomes *A* et *C* ou *C* et *A* (cette matrice étant réelle).

Compte tenu des positions relatives des différents atomes les composantes des matrices *A*, *B*, *C* et *E* s'écrivent :

$$A_{11}(\vec{k}) = \frac{3}{2}(\alpha_1 + \alpha'_1) + 2\alpha'_3 + 3\alpha_2 \left\{ 1 - \frac{1}{2}[\cos 2\pi k_1 + \cos 2\pi(k_1 + k_2)] \right\}$$

$$A_{12}(\vec{k}) = A_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_2 \left[\cos 2\pi(k_1 + k_2) - \cos 2\pi k_1 \right]$$

$$A_{13}(\vec{k}) = A_{31}(\vec{k}) = 0$$

$$A_{22}(\vec{k}) = \frac{3}{2}(\alpha_1 + \alpha'_1) + 2\alpha'_3 + 3\alpha_2 \left\{ 1 - 2\cos 2\pi k_2 - \frac{1}{2}[\cos 2\pi k_1 + \cos 2\pi(k_1 + k_2)] \right\}$$

$$A_{23}(\vec{k}) = A_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$A_{33}(\vec{k}) = 3\alpha'_1 + 2\alpha_3$$

$$B_{11}(\vec{k}) = \frac{3}{2}(\alpha_1 + \alpha'_1) + 3\alpha_2 \left\{ 1 - \frac{1}{2}[\cos 2\pi k_1 + \cos 2\pi(k_1 + k_2)] \right\}$$

$$B_{12}(\vec{k}) = A_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_2 \left[\cos 2\pi(k_1 + k_2) - \cos 2\pi k_1 \right]$$

$$B_{13}(\vec{k}) = A_{31}(\vec{k}) = 0$$

$$B_{22}(\vec{k}) = \frac{3}{2}(\alpha_1 + \alpha'_1) + 3\alpha_2 \left\{ 1 - 2\cos 2\pi k_2 - \frac{1}{2}[\cos 2\pi k_1 + \cos 2\pi(k_1 + k_2)] \right\}$$

$$B_{23}(\vec{k}) = A_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$B_{33}(\vec{k}) = 3\alpha'_1$$

$$C_{11}(\vec{k}) = -\frac{\alpha_1 + 3\alpha'_1}{4} \left(e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 + 2k_2)} + e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 - k_2)} \right) - \alpha_1 e^{\frac{2\pi i}{3}(2k_1 + k_2)}$$

$$C_{12}(\vec{k}) = C_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}}{4} \left(\alpha_1 - \alpha'_1 \right) \left(e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 - k_2)} - e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 + 2k_2)} \right)$$

$$C_{13}(\vec{k}) = C_{31}(\vec{k}) = 0$$

$$C_{22}(\vec{k}) = -\frac{\alpha'_1 + 3\alpha_1}{4} \left(e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 + 2k_2)} + e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 - k_2)} \right) - \alpha'_1 e^{\frac{2\pi i}{3}(2k_1 + k_2)}$$

$$C_{23}(\vec{k}) = C_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$C_{33}(\vec{k}) = -\alpha'_1 \left(e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 + 2k_2)} + e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 - k_2)} + e^{\frac{2\pi i}{3}(2k_1 + k_2)} \right)$$

$$E_{11}(\vec{k}) = E_{22}(\vec{k}) = -2\alpha'_3 \cos \pi k_3$$

$$E_{33}(\vec{k}) = -2\alpha_3 \cos \pi k_3$$

$$E_{ij}(\vec{k}) = 0 \quad \text{si } i \neq j$$

III-Résultats

1) Les constantes de force

Les courbes de dispersion ont été calculées dans les directions de haute symétrie suivantes (voir courbe III-1) :

- [100] du point Γ au point M (direction Σ)

- [001] du point Γ au point A (direction Δ)

- [110] du point Γ au point M (direction T puis T')

Les paramètres entrant dans la construction du potentiel d'interaction à deux corps ont été calculés à l'aide des données expérimentales suivantes :

- les fréquences de vibration en centre de zone de Brillouin
- les fréquences de vibration en bord de zone de Brillouin (points A et M)

De plus du fait , d'une part du caractère fortement covalent des liaisons planaires du graphite ainsi que d'autre part de l'absence d'ionisation des atomes de carbone nous avons décidé de ne considérer que la partie élastique de la matrice dynamique et donc de négliger la partie coulombienne.

Les constantes de forces obtenues grâce à ce modèle sont (exprimées en N.m^{-1}) :

α_1	α'_1	α_2	α_3	α'_3
505.1	84.4	73.7	5.92	0.72

Table 5 : Constantes de force atomiques

A l'aide de ces constantes on obtient les courbes de dispersion de phonons tracées sur la figure 9.

2) Les courbes de dispersion de phonons

Ce modèle nous permet d'obtenir les fréquences suivantes :

Fréquences THz	Expérimentale	Nicholson - Bacon ⁽⁹⁾	Mani - Ramani ⁽¹⁰⁾	Gupta and Al. ⁽¹¹⁾	Nos valeurs
$\nu_{TO}(\Gamma)$	47.64 ^(5,6)	47.25	47.28	46.3	47.26
	47.25 ^(5,6)	47.25‡	47.25‡	46.3	47.24‡
	1.5 ⁽⁷⁾	1.26‡	1.35‡	1.3	1.35
$\nu_{LO}(\Gamma)$	26.04 ⁽⁸⁾	42.21	19.32	24.2	25.58
	—	42.21	19.32	24.2	25.58
	—	42.15	18.90	23.7	25.27
	—	42.15	18.90	23.7	25.27
	3.81 ⁽⁷⁾	3.81‡	3.78‡	3.9	3.81‡
	—	—	—	1.3	1.35
$\nu_{TO}(A)$	—	47.25	47.25‡	46.1	47.25
$\nu_{LO}(A)$	—	42.18	41.91	23.7	25.42
$\nu_{LA}(A)$	2.70 ⁽⁷⁾	2.70	2.70‡	2.7	2.72‡
$\nu_{TA}(A)$	0.99 ⁽⁷⁾	0.90	0.99‡	0.84	0.97‡
$\nu_{TA}(M)$	14.19 ⁽⁷⁾	14.28‡	14.19‡	16.1	14.59‡

‡ valeurs expérimentales choisies pour calculer les constantes de force

Table 6 : fréquences de vibration des phonons

On peut voir dans cette table que l'ensemble des fréquences calculées à l'aide de notre modèle sont très proches de celles trouvées expérimentalement (et notamment pour la fréquence de 26.04 THz, fréquence pour laquelle seul les travaux de Gupta et Al. concordent avec l'expérience, et ce bien que cette fréquence n'ait pas été choisie pour calculer les constantes de force).

Il faut souligner que cette fréquence de 26.04 THz en centre de zone n'a été mesurée qu'en 1977 par Solin et Al. ⁽⁸⁾ et que l'ensemble des modèles bâtis avant cette date n'on pu de fait en tenir compte. Ceci explique la grande disparité des valeurs trouvées en centre de zone pour cette branche LO.

A l'aide de la matrice dynamique calculée précédemment on peut calculer la densité d'état de phonons en diagonalisant celle-ci en un grand nombre de points, éléments de la partie irréductible de la première zone de Brillouin (1/24 de celle-ci) limitée par les plans :

$$k_1 \geq 0, k_1 \leq \frac{1}{2} \quad (\text{III-3})$$

$$k_2 \leq k_1, k_2 \geq 0 \quad (\text{III-4})$$

$$k_3 \geq 0 \text{ et } k_3 \leq \frac{1}{2} \quad (\text{III-5})$$

$$2k_1 + k_2 \leq 1 \quad (\text{III-6})$$

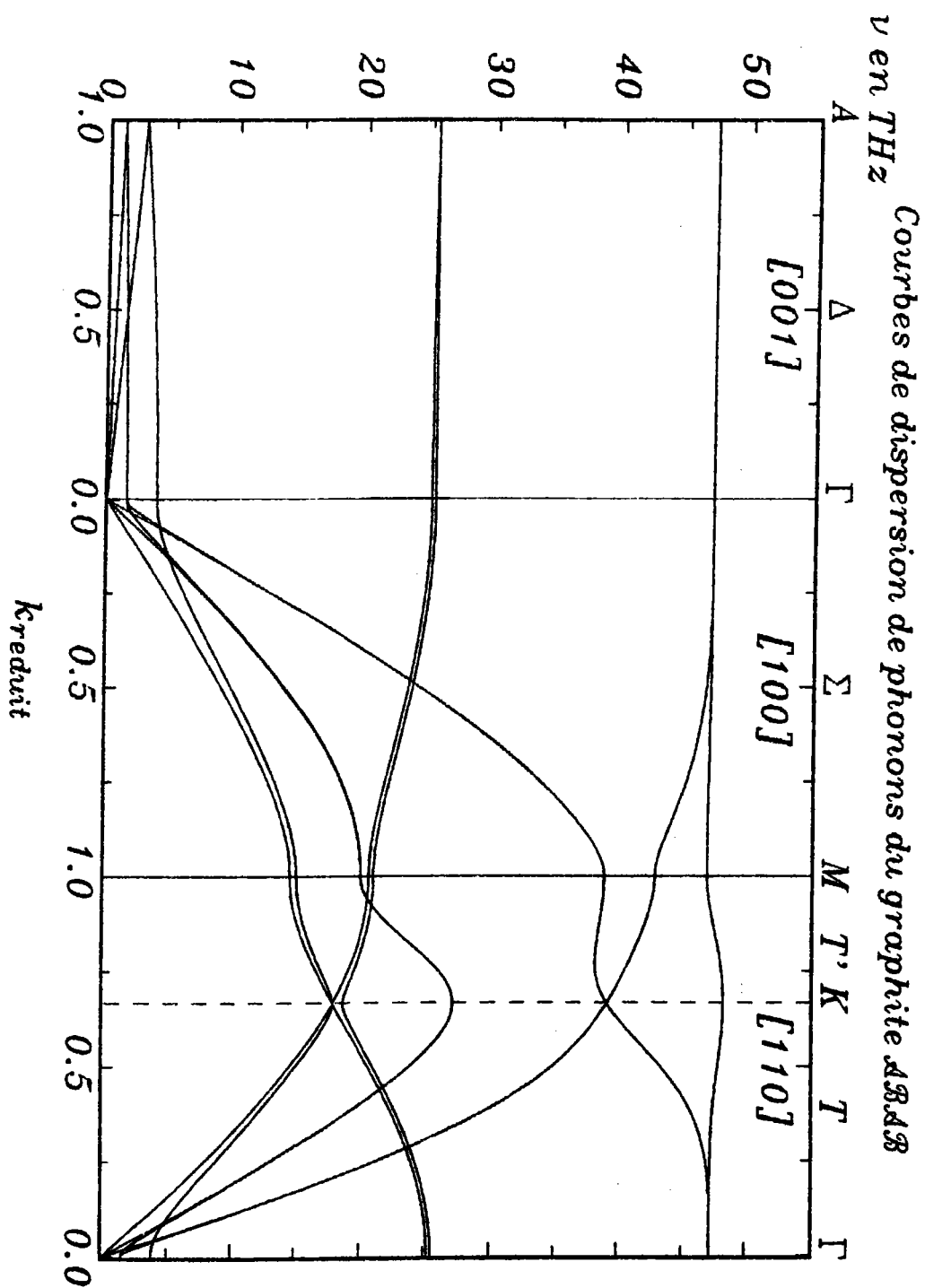


FIGURE 9 : Courbes de dispersion de phonons du graphite $ABAB$

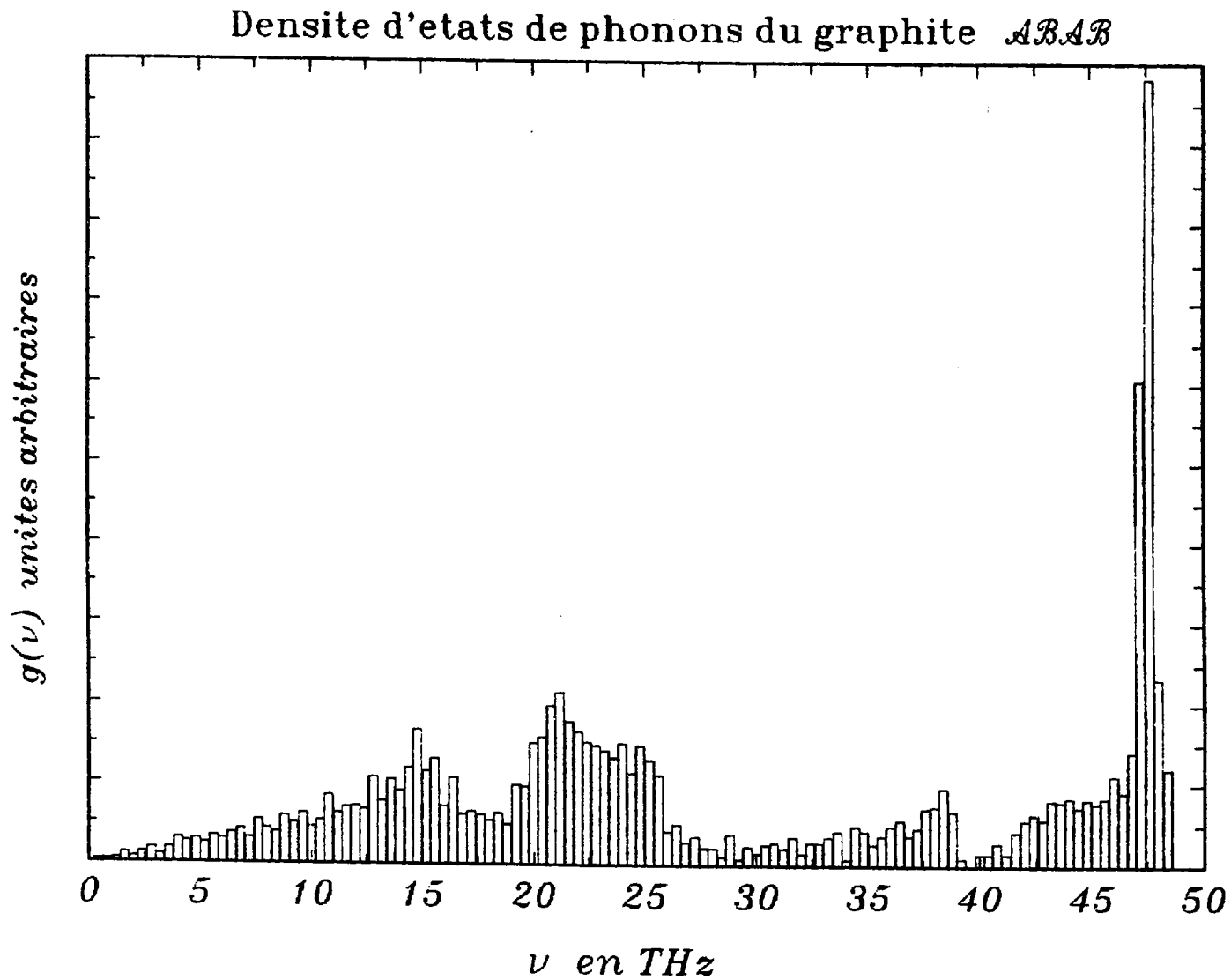


FIGURE 10 : Densité d'états de phonons du graphite *ABAB*

3) La chaleur spécifique du graphite

A l'aide de la densité d'états précédemment obtenue on peut en utilisant la relation (III-17) du chapitre II calculer la chaleur spécifique du graphite (voir figure 11) :

$$C_v = k_B \int_0^{\nu_{\max}} \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T} g(\nu)}{\left(e^{h\nu/k_B T} - 1 \right)^2} d\nu \quad (\text{III-7})$$

$$= k_B \sum_{\nu_1} \left(\frac{h\nu_1}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu_1/k_B T} g(\nu_1)}{\left(e^{h\nu_1/k_B T} - 1 \right)^2} \Delta\nu \quad (\text{III-8})$$

La chaleur spécifique ainsi obtenue est comparée avec les valeurs expérimentales et théoriques obtenues par De Sorbo et Tyler⁽¹⁷⁾, Spencer⁽¹⁸⁾, Krumhansl et Brooks⁽¹⁹⁾, ainsi que par Young et Koppel⁽²⁰⁾. L'accord entre ces valeurs (dérivées de la mesure de C_p) est bon. A l'aide de cette chaleur spécifique nous pouvons, par comparaison avec le modèle de Debye, essayer d'estimer la température de Debye.

a) Développement en T^3 de C_v aux très basses températures ($T < 6K$)

Du fait de la loi de variation de la chaleur spécifique au voisinage du zéro absolu nous pouvons, par développement en T^3 , estimer la température de Debye θ_D du graphite. La loi obtenue (pour un développement compris entre 1 et 6 K) est le suivant :

$$C_v = \gamma T^3 + \alpha T \quad (\text{III-9})$$

$$\begin{aligned} \text{avec :} \quad \gamma &= 2.521 \cdot 10^{-5} \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-4} \\ \alpha &= 3.478 \cdot 10^{-4} \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \end{aligned} \quad (\text{III-10})$$

le coefficient γ étant relié à la température de Debye par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{1}{\theta_D^3} \right) \quad (\text{III-11})$$

On obtient une température de Debye pour le graphite de 423K qui est très proche de celle calculée par Van der Hoeven et Keesom⁽¹²⁾ ou Mizutani et al.⁽¹³⁾ :

Modèle	γ (J.mole ⁻¹ .K ⁻⁴)	θ_D (K)
Van der Hoeven	2.77 10 ⁻⁵	413
Mizutani	2.6 10 ⁻⁵	421
Nos valeurs	2.521 10 ⁻⁵	423.6

Table 7 : Valeurs de θ_D

b) Développement de C_V aux températures intermédiaires ($T \in [7,160]$ K)

Etant donné le caractère fortement anisotrope du graphite (qui peut déjà se remarquer en observant que les valeurs relatives des constantes de force premiers voisins pour des atomes se trouvant dans le même plan ou dans deux plans successifs $\alpha_1 = 505.1 \text{ N.m}^{-1}$ et $\alpha_3 = 5.92 \text{ N.m}^{-1}$ sont dans un rapport de près de 100) la chaleur spécifique ne devrait plus suivre aux températures intermédiaires une loi de variation en T^3 (comme dans les cristaux quasi-isotropes de type cubique) mais une loi en T^2 qui tendrait à prouver le caractère quasi-bidimensionnel du graphite. Cette dépendance a été montrée expérimentalement par De Sorbo et Tyler ainsi que par Gurney⁽²¹⁾.

Afin de mettre en évidence ce type de variation nous avons approximé la chaleur spécifique C_V pour des valeurs de la température variant entre 6 et 160 K par une loi de la forme :

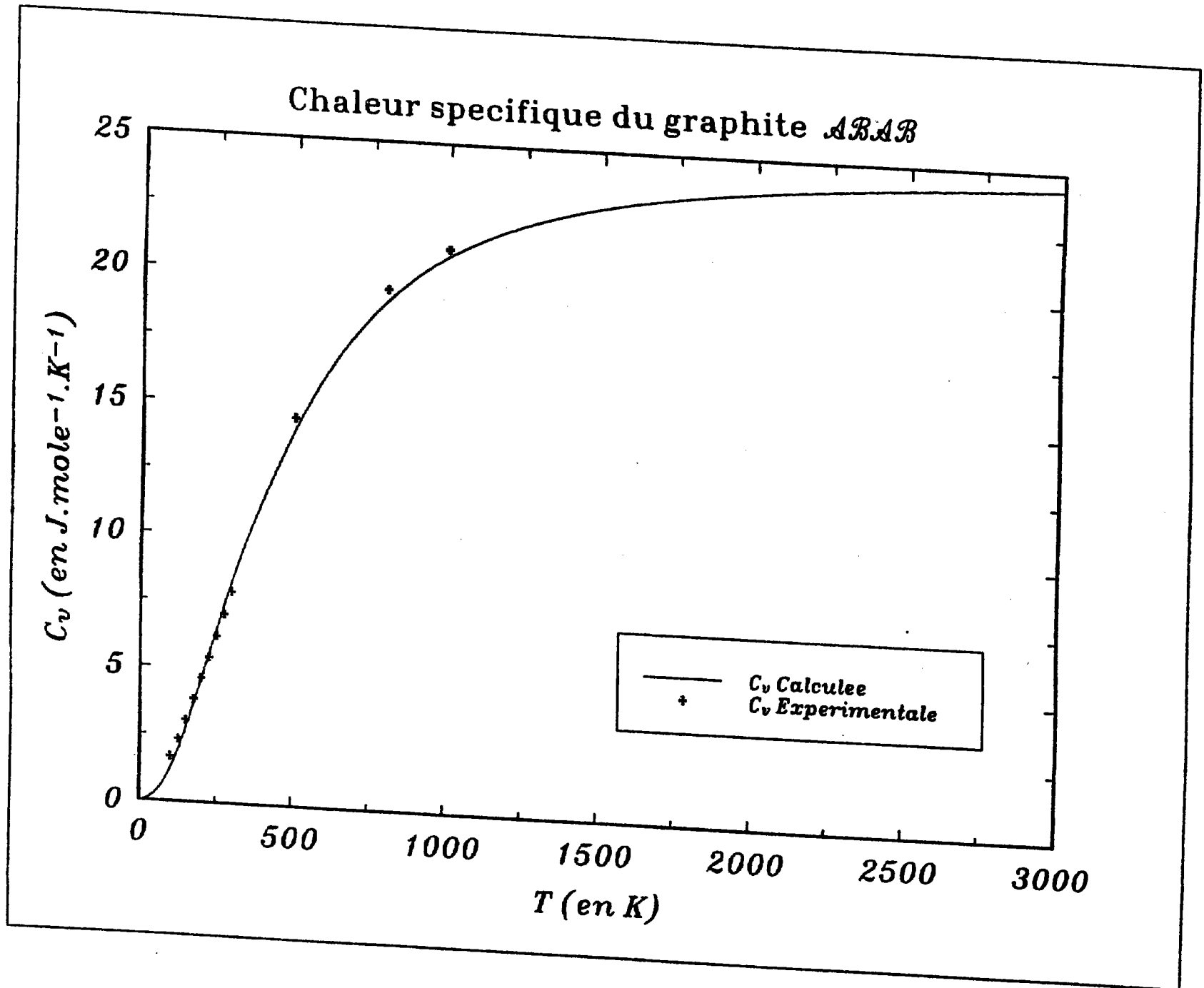
$$C_V = \beta T^n \quad (\text{III-12})$$

Les valeurs trouvées pour ces coefficients sont :

$$n = 2.01$$

$$\beta = 1.15046.10^{-4} \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-3.01} \quad (\text{III-13})$$

On peut observer que l'approximation obtenue à l'aide de cette loi (voir figure 14) est très bonne. Cet exposant très proche de deux tend à montrer le caractère très anisotrope et bidimensionnel du graphite.



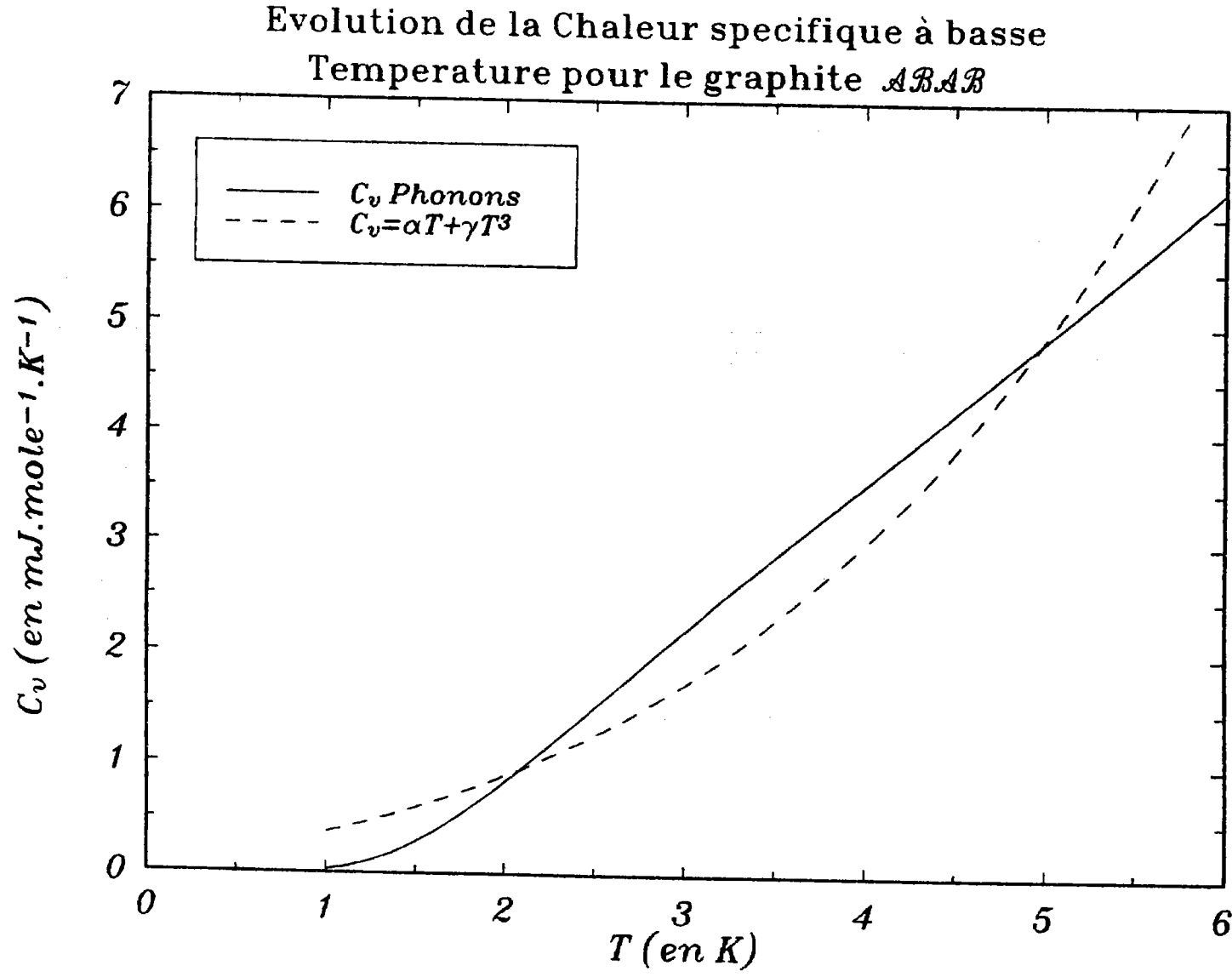
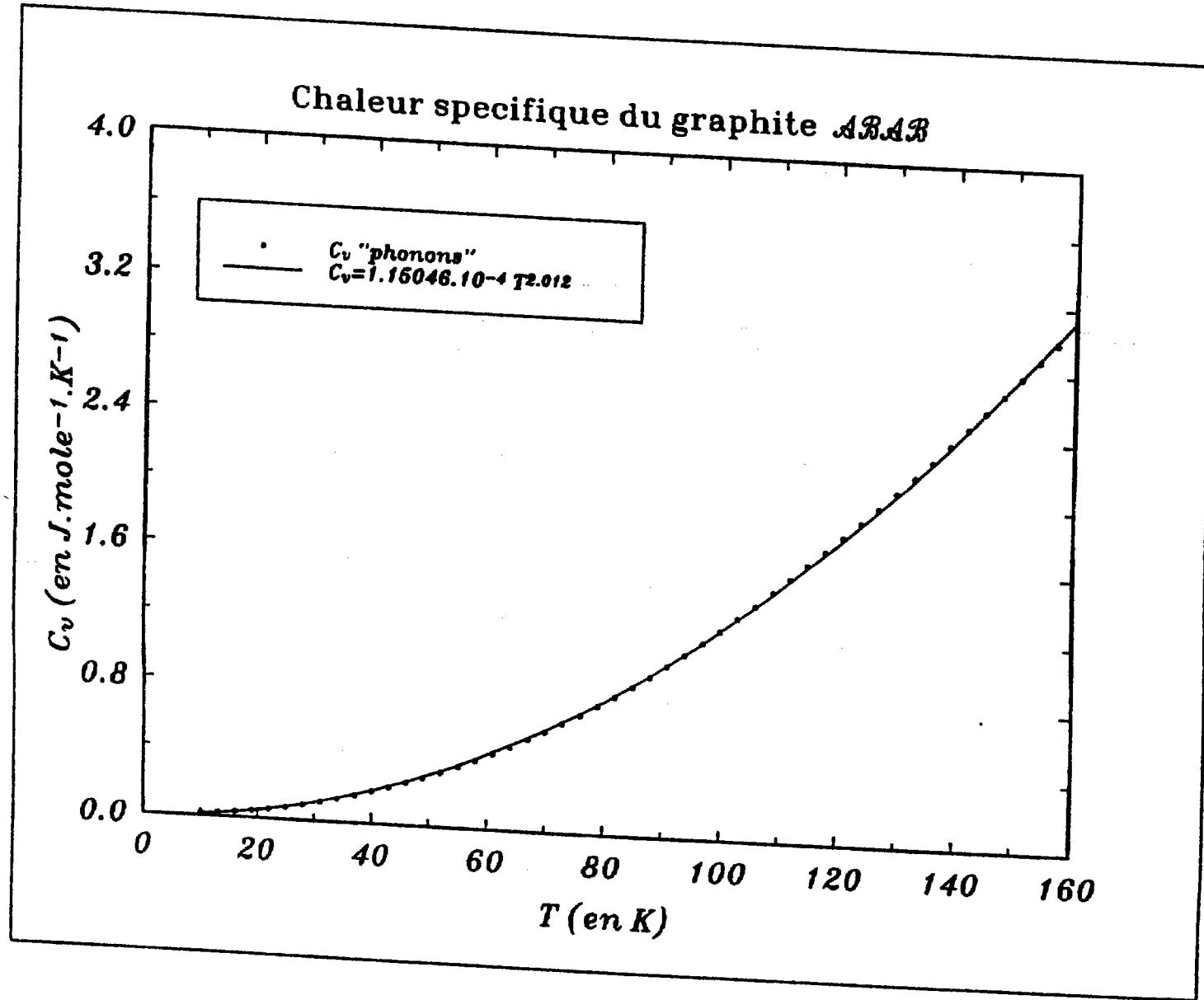


FIGURE 13 : Evolution de la chaleur spécifique à basse température (T compris entre 1 et 6 K) du graphite *ABAB*

FIGURE 14 : développement en T^2 de C_v

4) Calcul des constantes d'élasticité du graphitea) Simplification du tenseur [C_{ij}]

Les propriétés de symétrie du cristal hexagonal nous permettent de simplifier le tenseur des constantes d'élasticité [C_{ij}] et de passer d'un système à 21 constantes d'élasticité à un système comprenant seulement 5 constantes d'élasticité indépendantes :

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{III-14})$$

$$\text{avec } C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$$

On peut calculer de la même façon le tenseur [S_{ij}]. En effet on sait que $C_{ij} S_{kl} = \delta_{ik} \delta_{jl}$. Cela implique donc que la matrice représentant le tenseur [S_{ij}] est l'inverse de celle représentant le tenseur [C_{ij}].

Le tenseur [S_{ij}] prend donc la forme suivante pour un cristal hexagonal :

$$[S_{ij}] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{III-15})$$

$$\text{Avec } S_{66} = 2 (S_{11} - S_{12})$$

c) Calcul des équations du mouvement dans le cas
d'un cristal élastique

A l'aide de la relation liant les contraintes aux déformations on peut écrire les équations du mouvement dans un cristal hexagonal de type élastique; cette approximation est valable pour les branches acoustiques pour des valeurs du vecteur d'onde \vec{k} petites (approximation aux grandes longueurs d'onde). On peut écrire :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^3 C_{ij} \varepsilon_j \quad (\text{III-16})$$

Ce qui se réécrit en fonction du vecteur déplacement $\vec{u} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$ et de l'expression du tenseur des constantes d'élasticité :

$$\begin{aligned} \sigma_1 = \sigma_{xx} &= C_{11} \frac{\partial u}{\partial x} + C_{12} \frac{\partial v}{\partial y} + C_{13} \frac{\partial w}{\partial z} \\ \sigma_2 = \sigma_{yy} &= C_{12} \frac{\partial u}{\partial x} + C_{11} \frac{\partial v}{\partial y} + C_{13} \frac{\partial w}{\partial z} \\ \sigma_3 = \sigma_{zz} &= C_{13} \frac{\partial u}{\partial x} + C_{13} \frac{\partial v}{\partial y} + C_{33} \frac{\partial w}{\partial z} \\ \sigma_4 = \sigma_{yz} &= C_{44} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \sigma_5 = \sigma_{xz} &= C_{44} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \sigma_6 = \sigma_{xy} &= C_{66} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (\text{III-17})$$

Or les équations du mouvement dans un cristal élastique s'écrivent :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \quad (\text{III-18})$$

De même selon les deux autres directions. Ce qui nous donne pour la direction x :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{12} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + C_{13} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} + C_{66} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + C_{66} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + C_{44} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \quad (\text{III-19})$$

Afin de résoudre ces équations du mouvement on peut mettre le vecteur déplacement \vec{u} sous forme d'onde plane :

$$\vec{u} = \vec{A} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (\text{III-20})$$

$$\text{avec : } \vec{A} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{III-21})$$

Les équations du mouvement se réduisent donc à :

$$\rho v^2 A_1 = A_1 (C_{11} k_1^2 + C_{66} k_2^2 + C_{44} k_3^2) + A_2 (C_{12} + C_{66}) k_1 k_2 + A_3 (C_{13} + C_{44}) k_1 k_3 \quad (\text{III-22})$$

Des équations identiques existent pour les directions y et z. Les équations du mouvement se réduisent donc à la résolution du déterminant :

$$\begin{vmatrix} C_{11} k_1^2 + C_{66} k_2^2 + C_{44} k_3^2 - \rho \omega^2 & (C_{12} + C_{66}) k_1 k_2 & (C_{13} + C_{44}) k_1 k_3 \\ (C_{12} + C_{66}) k_1 k_2 & C_{66} k_1^2 + C_{11} k_2^2 + C_{44} k_3^2 - \rho \omega^2 & (C_{13} + C_{44}) k_2 k_3 \\ (C_{13} + C_{44}) k_1 k_3 & (C_{13} + C_{44}) k_2 k_3 & C_{44} k_1^2 + C_{44} k_2^2 + C_{33} k_3^2 - \rho \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Afin de pouvoir exprimer les constantes d'élasticité en fonction des fréquences de vibration dans le cristal on va se placer dans les directions de haute symétrie et selon des polarisations déterminées.

a) Direction [100]

Dans cette direction on a $k_1=k$, $k_2=k_3=0$. Dans ces conditions le déterminant se réduit à :

$$\begin{vmatrix} C_{11}k_1^2 - \rho\omega^2 & 0 & 0 \\ 0 & C_{66}k_1^2 - \rho\omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & C_{44}k_1^2 - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-24})$$

Si de plus on se place dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_1=A$, $A_2=A_3=0$ on obtient :

$$C_{11}k_1^2 = \rho\omega_L^2 \quad (\text{III-25})$$

$$\text{et donc : } C_{11} = \rho \frac{\omega_L^2}{k_1^2} \quad (\text{III-26})$$

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement selon l'axe y ($A_2=A$, $A_1=A_3=0$)

$$C_{66}k_1^2 = \rho\omega_{T1}^2 \quad (\text{III-27})$$

$$\text{et donc : } C_{66} = \rho \frac{\omega_{T1}^2}{k_1^2} \quad (\text{III-28})$$

Dans cette direction on a $k_3=k$, $k_1=k_2=0$. Dans ces conditions le déterminant se réduit à :

$$\begin{vmatrix} C_{44}k_3^2 - \rho\omega^2 & 0 & 0 \\ 0 & C_{44}k_3^2 - \rho\omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & C_{33}k_3^2 - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-29})$$

Si de plus on se place dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_3=A$, $A_1=A_2=0$ on obtient :

$$C_{33}k_3^2 = \rho\omega_L^2 \quad (\text{III-30})$$

$$\text{et donc : } C_{33} = \rho \frac{\omega_L^2}{k_3^2} \quad (\text{III-31})$$

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement $A_3=0$, $A_1=A_2=A/\sqrt{2}$ on obtient :

$$C_{44}k_3^2 = \rho\omega_T^2 \quad (\text{III-32})$$

Cette pulsation ω_T étant dégénérée deux fois ce qui est conforme à ce que l'on observe dans la direction [001] pour le graphite.

$$\text{et donc : } C_{44} = \rho \frac{\omega_T^2}{k_3^2} \quad (\text{III-33})$$

Compte tenu de ces expressions ainsi que des pentes à l'origine des

branches de dispersion de phonons dans les directions considérées on obtient pour les valeurs des constantes d'élasticité(en $10^{10} \cdot \text{m}^{-2}$) :

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Expérimentale ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾	106	3.65	0.40	44
Nicholson et Bacon ⁽⁹⁾	106‡	3.65‡	0.40‡	44‡
Niclow et al. ⁽¹⁶⁾	144	3.71	0.46	46‡
Mani et Ramani ⁽¹⁰⁾	41	3.65‡	0.40‡	91
Nos valeurs	113	3.74	0.44	38.8
‡ Valeurs utilisées pour calculer les Constantes de Force				

Table 8 : Valeur des constantes d'élasticité

VI) Conclusions

On voit que dans le cas du graphite et malgré la relative simplicité du modèle (seulement 5 constantes de force) que les résultats obtenus tant au niveau thermodynamique (calculs de la chaleur spécifique et de la température de Debye) qu'au niveau élastique (calcul des constantes d'élasticité) les résultats obtenus concordent bien avec les réalités expérimentales. Ceci tend à accréditer ce modèle relativement simple.

De plus le modèle choisi permet également de mettre en évidence , par le développement en T^2 de C_v aux températures intermédiaires, le caractère fortement anisotrope et même quasi-bidimensionnel du graphite.

On obtient de plus un excellent accord entre les fréquences en centre et bord de zone de Brillouin entre les valeurs ici calculées et les valeurs provenant de différents types de mesures.

Un problème subsiste toutefois, en effet lorsque que l'on se place dans la direction [100] (axe Γ -A) on devrait obtenir pour pente de la troisième branche acoustique (la plus basse TA_2) une pente identique à la branche TA dans la direction [001] ce qui correspond à la valeur de C_{44} . Or si l'on utilise notre modèle on obtient ici entre la valeur théorique et la valeur expérimentale un rapport d'environ 10.

Cette branche devrait pouvoir être calculée en augmentant le nombre de constantes de force mais cela ne ferait que compliquer un modèle qui malgré sa simplicité et ces quelques carences permet de retrouver un large éventail de propriétés physiques.

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) L.J. Brillson, E. Burstein, A.A. Maradudin et T. Stark , *Physic of the Semimetals and Narrow Gap Semiconductor* ,Texas 1960 (Edited by D.L. Carter and R.T. Rate),Pergamon Press (1971), p. 187
- 6) F. Tuinstra et J.L. Koenig, *J. of Chem. Phys.*, 53, (1970), 1126
- 7) R. Niclow, N. Wakabayashi et H.G. Smith, *Phys. Rev. B*, 5, (1972), 4951
- 8) S.A. Solin, R.J. Nemanich, G. Lucovsky, *Mater. Sci. Eng.*, 31, (1977), 159
- 9) A.P.P. Nicholson et D.J. Bacon, *J. Phys. C*, 10, (1977), 2295
- 10) K.K. Mani et R. Ramani, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 61, (1974), 659
- 11) H.C. Gupta, J.Malhotra, N. Rani et B.B.Tripathi,
Mater. Sci. Eng., 85, (1987), 187
- 12) Van der Hoeven et Keesom, *Phys. Rev.*, 130, (1963), 1318
- 13) U.Mizutani, N.Suganuma et T.Kondow, *Sol. State Sci.*, 38, (1981), 282
- 14) O.L.Blacksee, D.G.Proctor, E.J.Seldin,G.B.Spence et T.Weng,
J. Appl. Phys., 41, (1970), 3373
- 15) E.J.Seldin et C.W.Nezbeda, *J. Appl. Phys.*, 41, (1970), 3389
- 16) R.Nicklow, N.Wakabayashi et H.G. Smith, *Phys. Rev. B*, 5, (1972), 4951
- 17) W.De Sorbo et W.W.Tyler, *J. Chem. Phys.*, 21, (1953), 1660
- 18) H.M. Spencer, *J. Ind. Eng. Chem.*, 40, (1948), 2152
- 19) J.Krumhansl et H.Brooks, *J. Chem. Phys.*, 21, (1953), 1663
- 20) J.A.Young et J.U. Koppel, *J. Chem. Phys.*, 42, (1965), 357
- 21) R.W. Gurney, *Phys. Rev.*, 88, (1952), 465

Chapitre V : DYNAMIQUE DES C.I.G.I-Présentation des C.I.G.1) Structure des C.I.G.

Les composés d'insertion du graphite gardent la structure lamellaire de celui-ci mais suivant l'espèce insérée les distance 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 %.

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.

a) 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 on peut donc écrire les composés d'insertion à base de lithium sous la forme LiC_{6n} n étant le stade).

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 les stades 1, 2 et 3 les couleurs suivantes: jaune-laiton, bleu-acier et bleu-noir⁽¹⁾ 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 V-1).

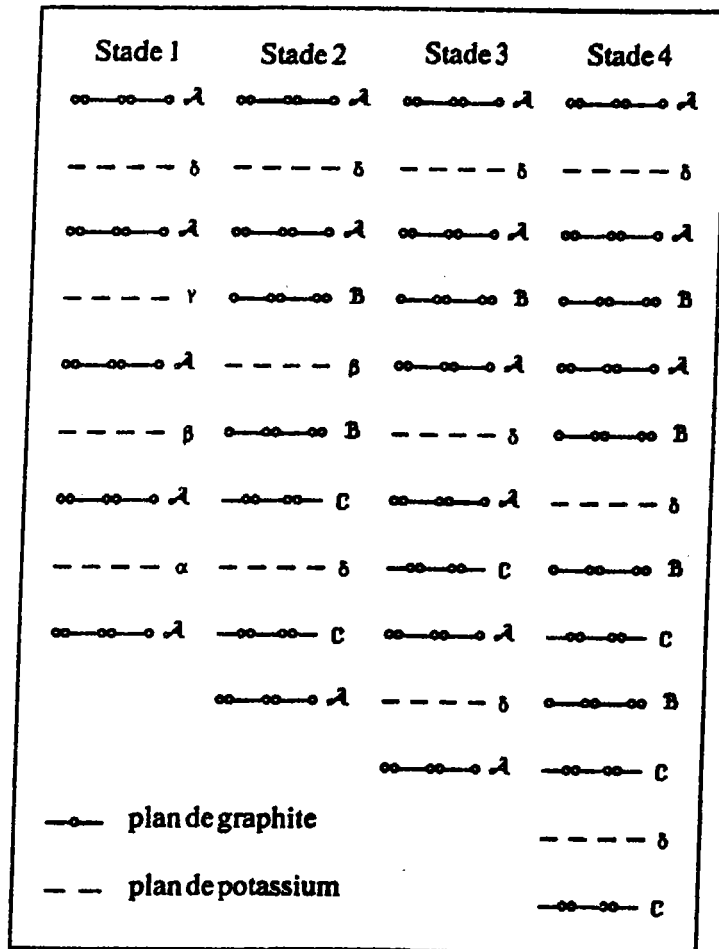


Figure V-1 : Notion de stade

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).

Ces différents composés se répartissent suivant deux familles chacune séparée en deux sous-groupes :

- Structure MC_6 :
 - 1 site (Lithium)
 - 2 sites (Calcium, Strontium, Baryum, Samarium, Europium et Ytterbium)
- Structure MC_8 :
 - 3 sites (Césium)
 - Structure MC_8 4 sites (Potassium, Rubidium)

Composé	Structure	d_{cc} (Å)	d_{pp} (Å)
Graphite	<i>ABAB</i>	1.419	3.350
LiC_6	<i>AaAaAaAa</i>	1.435	3.706
KC_8	<i>AaAbAyAd</i>	1.432	5.320
RbC_8	<i>AaAbAyAd</i>	1.431	5.618
CsC_8	<i>AaAbAyAa</i>	1.431	5.928
CaC_6	<i>AaAbAaAb</i>	1.430	4.600
SrC_6	<i>AaAbAaAb</i>	1.439	4.940
BaC_6	<i>AaAbAaAb</i>	1.434	5.250
EuC_6	<i>AaAbAaAb</i>	1.438	4.872
SmC_6	<i>AaAbAaAb</i>	1.437	4.580
YbC_6	<i>AaAbAaAb</i>	1.440	4.573

Table V-1 : Données structurales des composés d'insertion du graphite⁽²⁻⁷⁾

2) Fabrication des C.I.G

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

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

la méthode à deux zones

Afin de fabriquer le composé on place dans une ampoule, comportant deux logements et scellée sous vide (voir figure V-6), d'un coté du graphite pur à la température T_G de l'autre un 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 dans le graphite dépendant du gradient de température on peut par cette méthode obtenir un stade voulu.

II- ETUDE DYNAMIQUE DES COMPOSES A BASE DE LITHIUM1) Introduction

Dans le cadre de cette étude nous ne nous limiterons pas à l'étude du composé à base de lithium LiC_6 mais nous essayerons également de voir ce qui se passe lorsque l'on augmente la concentration de lithium inséré de façon à obtenir les composés LiC_2 et LiC_4 .

Ces composés bien qu'excessivement peu stables ne présentent pas qu'un caractère purement hypothétique. En effet des mesures de fréquences de vibration⁽⁸⁾ ainsi que des températures critiques de supraconductivité ont été effectuées sur ces composés.

Leur intérêt provient notamment du fait qu'il n'a pas été mesuré de transitions supraconductrices dans le composé LiC_6 pour des températures inférieures à 0.1 K alors que le composé LiC_2 possède une température critique d'environ 1.8 K.

Il nous a donc semblé nécessaire de calculer les branches de dispersion de phonons dans ces différents composés afin de calculer notamment la température de Debye entrant dans la relation de Mc Millan⁽⁹⁾ modifiée pour les composés d'insertion du graphite par Al Jishi⁽¹⁰⁾.

Ces composés ont notamment été synthétisés par I.T. Belash et al⁽¹¹⁾ par une méthode de compression de poudre de graphite en présence de lithium et ce afin de mesurer les températures critiques de transition de supraconductivité.

2) Etude du LiC₆

a) Structure

Comme nous l'avons vu précédemment la structure du LiC₆ est une structure comprenant une succession de plans de graphite et de lithium inséré. Les atomes insérés venant se placer dans les sites α du graphite et ainsi former un composé de type *AcAc* (voir figure V-2).

Du fait du positionnement relatif des atomes de carbone et des atomes de lithium la maille primitive du LiC₆ est comme dans le cristal de graphite une maille à symétrie hexagonale. Cette maille comporte un motif composé de six atomes de carbone (notés A,B,C,D,E et F) et d'un atome de lithium (noté Li) (voir figure VI-2).

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

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} \quad (\text{II-1})$$

$$\text{avec : } a = 3d_{cc} \quad \text{et} \quad c = d_{pp} \quad (\text{II-2})$$

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

$$\begin{array}{l}
 A \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad B \begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad C \begin{pmatrix} 2/3 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad D \begin{pmatrix} 2/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad E \begin{pmatrix} 0 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad F \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \\
 \text{Li} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}
 \end{array} \quad (II-3)$$

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

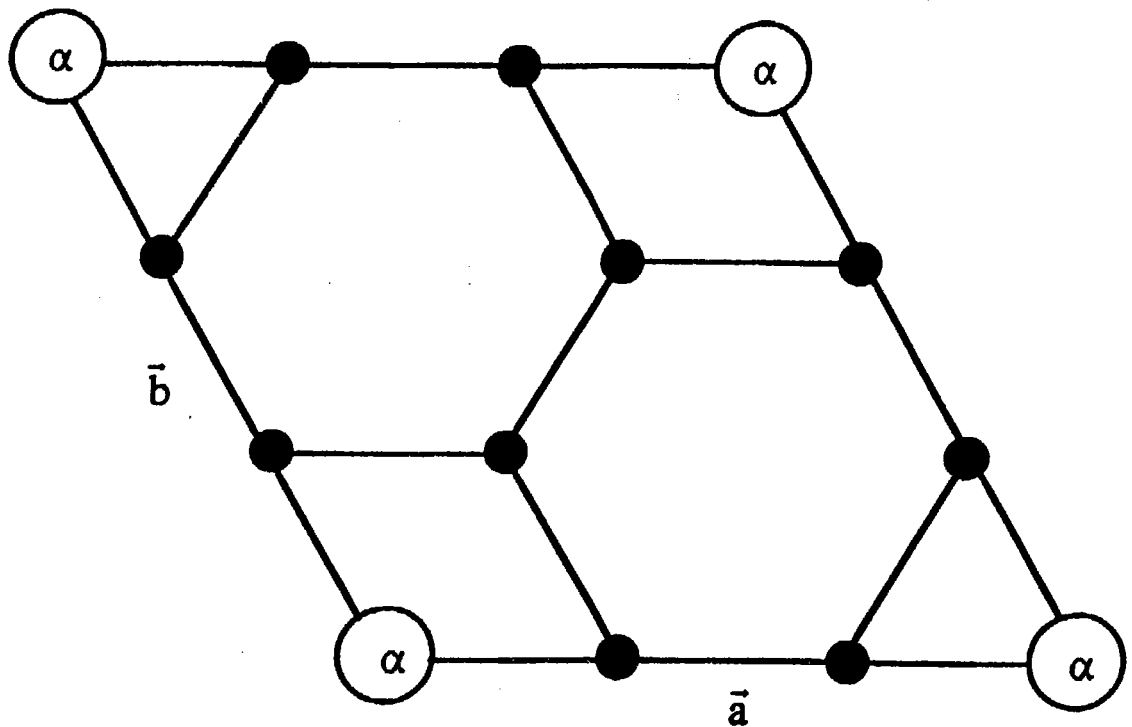


Figure V-2 : Structure plane du LiC_6

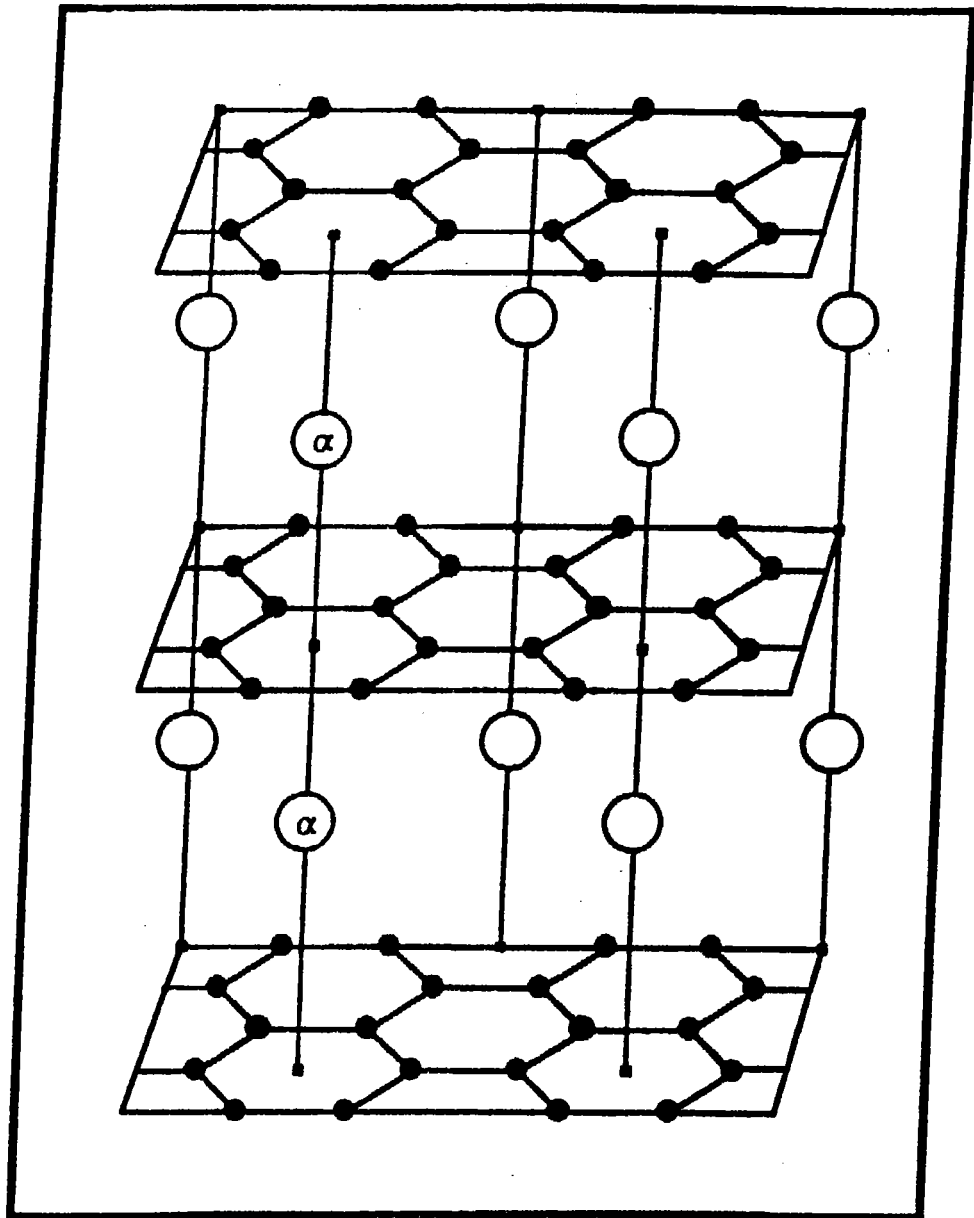


Figure V-3 : maille tridimensionnelle du LiC₆

Compte tenu du fait que le LiC_6 possède également une structure hexagonale sa première zone de Brillouin aura une forme identique à celle obtenue pour le graphite à savoir un prisme hexagonal de hauteur $2\pi/c$ et de coté $4\pi/a\sqrt{3}$.

b) Le modèle dynamique du LiC_6

De même que pour le graphite le modèle ici employé est le modèle de De Launay. Le graphite étant un cristal fortement covalent et le fait d'insérer un métal ne changeant quasiment pas la distance entre atomes de carbone dans le plan nous avons décidé d'utiliser le même type d'interactions entre atomes de carbone.

Nous définissons donc les constantes de force pour les interactions entre les atomes de la matrice graphitique à savoir :

- α_1 et α'_1 pour les premiers voisins dans le plan;
- α_2 pour les second voisins entre plans;
- α_3 et α'_3 pour les premiers voisins entre plans.

A ceci nous rajoutons les constantes de force β_1 et β'_1 représentant les interactions entre atomes de carbone et de lithium.

Le motif de la maille de LiC_6 étant composé de sept atomes inéquivalents nous allons calculer les interactions entre ces 7 sous-réseaux ce qui nous donnera une matrice dynamique comprenant 21×21 éléments (7 atomes pouvant vibrer selon 3 directions ce qui correspond à 21 degrés de liberté).

De façon à simplifier l'écriture de la matrice dynamique nous allons séparer les interactions carbone-carbone et carbone-inséré :

$$D(\vec{k}) = D_{cc}(\vec{k}) + D_{c1}(\vec{k}) \quad (\text{II-4})$$

c) Calcul de la matrice dynamiqueα) Interaction carbone-carbonei) Sous réseau centré sur l'atome A

De même que pour les atomes A et C du graphite l'atome A du LiC_6 possède trois premiers et six seconds voisins dans le plan ainsi que deux premiers voisins entre plans. Les positions relatives de ces atomes sont :

Type	Atome	Constantes	Coordonnées	Cosinus Directeurs
P.V.D.P. ¹	Type B	α_1 et α'_1	0 $\frac{1}{3}$ 0	$-\frac{1}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
	D		$-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0	$\frac{1}{2}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
	F		$\frac{1}{3}$ 0 0	1 0 0
S.V.D.P. ²	Type C ₁	α_2	$\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
	C ₂		$-\frac{2}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
	C ₃		$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0	0 1 0
	E ₁		$\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
	E ₂		$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
	E ₃		$-\frac{1}{3}$ $-\frac{2}{3}$ 0	0 -1 0
P.V.E.P. ³	Type A ₁	α_3 et α'_3	0 0 1	0 0 1
	A ₂		0 0 -1	0 0 -1

Table V-2 : Sous-réseau A

ii) Sous réseau centré en B

Type	Atome	Constantes	Coordonnées	Cosinus Directeurs
P.V.D.P. ¹	Type A	α_1 et α'_1	0 $\frac{1}{3}$ 0	$\frac{1}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
	C		$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0	$\frac{1}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
	E		$-\frac{1}{3}$ 0 0	-1 0 0
S.V.D.P. ²	Type F ₁	α_2	$\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
	F ₂		$-\frac{2}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
	F ₃		$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0	0 1 0
	D ₁		$\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
	D ₂		$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
	D ₃		$-\frac{1}{3}$ $-\frac{2}{3}$ 0	0 -1 0
	P.V.E.P. ³		Type B ₁	α_3 et α'_3
B ₂		0 0 -1	0 0 -1	

Table V-3 : Sous-réseau B

Par comparaison entre ce tableau (V-3) et celui obtenu pour le sous-réseau centré sur l'atome A (Table V-2) on peut remarquer les choses suivantes :

- l'atome A possède la position symétrique de l'atome B par rapport à A.
- les atomes C et E les position symétriques des atome D et F par rapport à A
- les atomes de type F et D possèdent les mêmes positions que les atomes C et E par rapport à A

A l'aide des remarques précédentes il est aisé de voir que l'interaction entre B et A sera le conjugué de l'interaction entre A et B . De même l'interaction entre B et C sera le conjugué de l'interaction entre A et D .

Des remarques similaires peuvent être faites pour les sous-réseaux C, D, E et F ce qui nous permet de simplifier l'écriture de la matrice dynamique liée aux interactions carbone-carbone.

iii) Matrice dynamique $D_{cc}(\vec{k})$

Compte tenu des positions relatives des atomes ainsi que des remarques faites au paragraphe précédent la matrice d'interaction entre atomes de carbone s'écrit :

$$D_{cc}(k) = \begin{pmatrix} A & B^* & C^* & D^* & C & F^* & 0 \\ B & A & D & C & F & C^* & 0 \\ C & D^* & A & F^* & C^* & B^* & 0 \\ D & C^* & F & A & B & C & 0 \\ C^* & F^* & C & B^* & A & D^* & 0 \\ F & C & B & C^* & D & A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-5})$$

Comme pour le graphite chacun de ces éléments est une matrice 3×3 notée :

- B pour les interactions entre atomes A et B (ou C et F par exemple)
- C pour les interactions entre atomes A et C
- D pour les interactions entre A et D
- C^* pour les interactions entre A et E (on peut en effet remarquer que les atomes E et C se trouvent dans des positions symétriques par rapport à l'atome A)
- E pour les interactions entre A et F

Compte tenu des positions relatives entre les atomes de la matrice graphitique (tables V-2 et V-3) ainsi que des relations permettant le calcul de la matrice dynamique dans le cadre du modèle de De Launay les composantes de ces matrices s'écrivent :

$$A_{11}(\vec{k}) = \frac{3}{2} \left(\alpha_1 + \alpha'_1 \right) + 3 \alpha_2 + 2\alpha'_3 (1 - \cos 2\pi k_3)$$

$$A_{22}(\vec{k}) = \frac{3}{2} \left(\alpha_1 + \alpha'_1 \right) + 3 \alpha_2 + 2\alpha'_3 (1 - \cos 2\pi k_3)$$

$$A_{33}(\vec{k}) = 3\alpha'_1 + 2\alpha_3 (1 - \cos 2\pi k_3)$$

$$A_{ij}(\vec{k}) = 0 \text{ si } i \neq j$$

$$B_{11}(\vec{k}) = - \frac{3\alpha'_1 + \alpha_1}{4} e^{-\frac{2\pi i}{3} k_2}$$

$$B_{22}(\vec{k}) = - \frac{3\alpha_1 + \alpha'_1}{4} e^{-\frac{2\pi i}{3} k_2}$$

$$B_{12}(\vec{k}) = B_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}(\alpha_1 - \alpha'_1)}{4} e^{-\frac{2\pi i}{3} k_2}$$

$$B_{33}(\vec{k}) = - \alpha'_1 e^{-\frac{2\pi i}{3} k_2}$$

$$B_{13}(\vec{k}) = B_{31}(\vec{k}) = B_{23}(\vec{k}) = B_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$C_{11}(\vec{k}) = - \frac{3\alpha_2}{4} \left(e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 - k_2)} + e^{\frac{2\pi i}{3} (2k_1 + k_2)} \right)$$

$$C_{22}(\vec{k}) = - \frac{\alpha_2}{4} \left(e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 - k_2)} + e^{\frac{2\pi i}{3} (2k_1 + k_2)} + 4e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 + 2k_2)} \right)$$

$$C_{12}(\vec{k}) = B_{21}(\vec{k}) = - \frac{\sqrt{3}\alpha_2}{4} \left(e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 - k_2)} - e^{\frac{2\pi i}{3} (2k_1 + k_2)} \right)$$

$$C_{13}(\vec{k}) = C_{31}(\vec{k}) = C_{23}(\vec{k}) = C_{32}(\vec{k}) = C_{33}(\vec{k}) = 0$$

$$D_{11}(\vec{k}) = - \frac{3\alpha'_1 + \alpha_1}{4} e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$D_{22}(\vec{k}) = - \frac{3\alpha_1 + \alpha'_1}{4} e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)}$$

$$D_{12}(\vec{k}) = B_{21}(\vec{k}) = - \frac{\sqrt{3}(\alpha_1 - \alpha'_1)}{4} e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)}$$

$$D_{33}(\vec{k}) = - \alpha'_1 e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)}$$

$$D_{13}(\vec{k}) = D_{31}(\vec{k}) = D_{23}(\vec{k}) = D_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$F_{11}(\vec{k}) = - \alpha_1 e^{-\frac{2\pi i}{3}k_1}$$

$$F_{22}(\vec{k}) = - \alpha'_1 e^{-\frac{2\pi i}{3}k_1}$$

$$F_{33}(\vec{k}) = - \alpha'_1 e^{-\frac{2\pi i}{3}k_1}$$

$$F_{ij}(\vec{k}) = 0 \text{ si } i \neq j$$

(II-6)

β) Interactions carbone-inséré**i) position des atomes de carbone
par rapport au lithium**

Chaque atome de lithium possède un voisinage composé de douze atomes de carbone (six appartenant à l'hexagone supérieur et six à l'hexagone inférieur) :

Type	Constantes	Atome	Coordonnées	Cosinus Directeurs
P r e m i e r s V o i s i n s C a r b o n e - I n s é r é	β_1 et β'_1	A ₁	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $\frac{d_{pp}}{2r}$
		A ₂	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		B ₁	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$ 0 $\frac{d_{pp}}{2r}$
		B ₂	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$ 0 $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		C ₁	0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $\frac{d_{pp}}{2r}$
		C ₂	0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		D ₁	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $\frac{d_{pp}}{2r}$
		D ₂	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		E ₁	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$ 0 $\frac{d_{pp}}{2r}$
		E ₂	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$ 0 $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		F ₁	0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $\frac{d_{pp}}{2r}$
		F ₂	0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $-\frac{d_{pp}}{2r}$

Table V-4 : sous-réseau Li

r représentant la distance séparant un atome de lithium d'un atome

$$\text{de carbone : } r = \left(d_{cc}^2 + \frac{d_{pp}^2}{4} \right)^{1/2} \quad (\text{II-7})$$

ii) Matrice dynamique $D_{cl}(\vec{k})$

Compte tenu des positions des atomes de carbone par rapport à l'atome de lithium la matrice dynamique liée aux interactions carbone-inséré s'écrit :

$$D_{cl}(k) = \begin{pmatrix} i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & I_1^* \\ 0 & ii & 0 & 0 & 0 & 0 & I_2^* \\ 0 & 0 & iii & 0 & 0 & 0 & I_3^* \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 & I_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & ii & 0 & I_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & iii & I_3 \\ I_1 & I_2 & I_3 & I_1^* & I_2^* & I_3^* & CLi \end{pmatrix} \quad (II-8)$$

Les composantes de ces matrices 3x3 sont :

$$i_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2_{cc}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{12}(\vec{k}) = i_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d^2_{cc}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{13}(\vec{k}) = i_{31}(\vec{k}) = i_{23}(\vec{k}) = i_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$i_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d^2_{cc}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2_{pp}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$ii_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{2d^2_{cc}}{r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$ii_{ij}(\vec{k}) = 0 \text{ si } i \neq j$$

$$ii_{22}(\vec{k}) = 2 \beta'_1$$

$$ii_{33}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \beta_{11} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$iii_{11}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \beta_{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$iii_{12}(\vec{k}) = i_{21}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d^2}{2r^2} \beta_{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$iii_{13}(\vec{k}) = i_{31}(\vec{k}) = i_{23}(\vec{k}) = i_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$iii_{22}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{3d^2}{2r^2} \beta_{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$iii_{33}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \beta_{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$(I_1)_{11}(\vec{k}) = -\left(2 \beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \beta_{cc} (\beta_1 - \beta'_1)\right) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_1)_{12}(\vec{k}) = (I_1)_{21}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d^2}{2r^2} \beta_{cc} (\beta_1 - \beta'_1) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_1)_{13}(\vec{k}) = (I_1)_{31}(\vec{k}) = \frac{d}{2r^2} \beta_{cc} \beta_{pp} (\beta_1 - \beta'_1) i \sin \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_1)_{23}(\vec{k}) = (I_1)_{32}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d}{2r^2} \beta_{cc} \beta_{pp} (\beta_1 - \beta'_1) i \sin \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_1)_{22}(\vec{k}) = -\left(2 \beta'_1 + \frac{3d^2}{2r^2} \beta_{cc} (\beta_1 - \beta'_1)\right) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_1)_{33}(\vec{k}) = -\left(2 \beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \beta_{pp} (\beta_1 - \beta'_1)\right) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_2)_{11}(\vec{k}) = -\left(2 \beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \beta_{cc} (\beta_1 - \beta'_1)\right) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_2)_{12}(\vec{k}) = (I_2)_{21}(\vec{k}) = (I_2)_{23}(\vec{k}) = (I_2)_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$(I_2)_{13}(\vec{k}) = (I_2)_{31}(\vec{k}) = -\frac{d_{cc} d_{pp}}{r^2} (\beta_1 - \beta'_1) i \sin \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_2)_{22}(\vec{k}) = -2 \beta'_1 \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_2)_{33}(\vec{k}) = -\left(2 \beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_3)_{11}(\vec{k}) = -\left(2 \beta'_1 + \frac{d_{cc}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_3)_{12}(\vec{k}) = (I_3)_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3} d_{cc}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_3)_{13}(\vec{k}) = (I_3)_{31}(\vec{k}) = \frac{d_{cc} d_{pp}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1) i \sin \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_3)_{23}(\vec{k}) = (I_3)_{32}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3} d_{cc} d_{pp}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1) i \sin \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_3)_{22}(\vec{k}) = -\left(2 \beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$(I_3)_{33}(\vec{k}) = -\left(2 \beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) \cos \pi k_3 e^{\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)}$$

$$CLi_{11}(\vec{k}) = 12\beta'_1 + \frac{6d_{cc}^2}{r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$CLi_{22}(\vec{k}) = 12\beta'_1 + \frac{6d_{cc}^2}{r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$CLi_{11}(\vec{k}) = 12\beta'_1 + \frac{3d_{pp}^2}{r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

d) Courbes de dispersion de phonons du Lic₆ α) paramètres du modèle

Du fait du changement des données structurales du graphite et afin d'obtenir la meilleure concordance possible entre les fréquences en centre de zone obtenues par V. Nalimova et al⁽⁸⁾ il a été nécessaire de modifier légèrement les constantes de forces obtenues pour le graphite. Les constantes de forces obtenues sont :

α_1	α'_1	α_2	α_3	α'_3	β_1	β'_1
568.7	21.5	68.2	2.13	0.245	27.95	3.47

Table V-6 : Constantes de force (en $N.m^{-1}$)

 β) Résultats

Les résultats que nous avons obtenus sont comparés dans le tableau qui suit avec les résultats expérimentaux ainsi qu'au résultats obtenus par Gupta et al⁽¹²⁾ :

Expérimentale	Gupta and Al.	Nos valeurs
50.4	—	50.5
47.25	46.2	47.5
45.09	—	—
34.8	—	39.1
32.4	—	—
24.3	25.2	22.5
19.5	—	20.8
13.5	12.9	13.6
12.45	—	12.0

Table V-7 : Fréquences en centre de zone (THz)

— Courbes Theoriques
• Valeurs experimentales Zabel et Al

ν en THz Courbes de dispersion de phonons du compose LiC_6

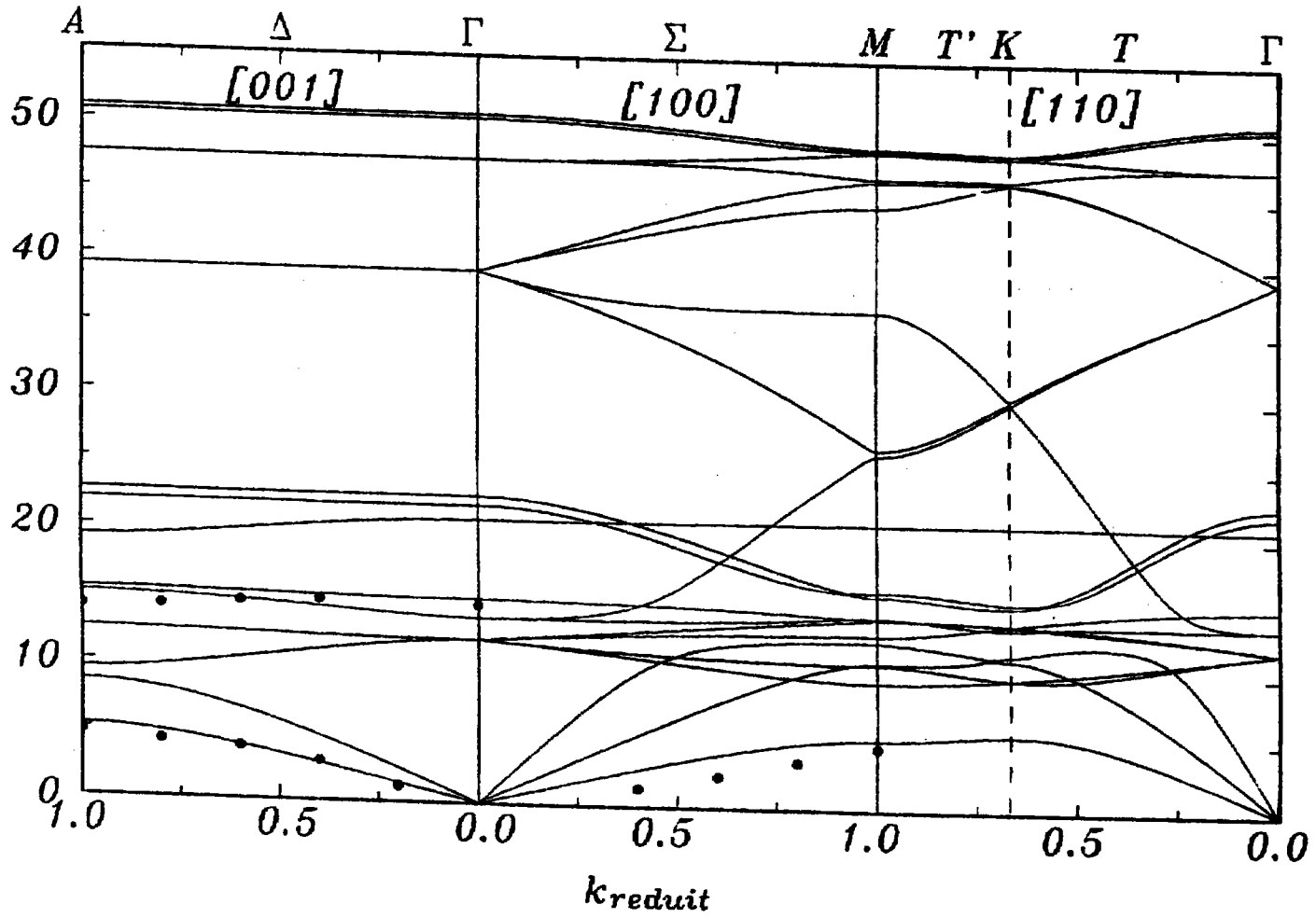


FIGURE V-4 : Courbes de dispersion de phonons du LiC_6

Les courbes obtenues montrent un bon accord avec les résultats obtenus par V.Nalimova et al ainsi que par H.Zabel et al⁽¹³⁻¹⁴⁾.

De même que pour le graphite la matrice dynamique a ensuite été diagonalisée pour un grand nombre de points, éléments de la partie irréductible de la première zone de Brillouin afin d'obtenir la densité d'états de phonons du LiC_6 . On peut remarquer sur cette courbe que l'ensemble des pics trouvés dans le cas du graphite (pics bien marqués pour des valeurs de fréquence 15,21,37 et 47 THz) se retrouvent dans le cas du LiC_6 ce qui tend à montrer le caractère graphitique de ce composé. Mais l'allure ainsi que l'importance relative de ces différents pics est fortement modifiée par l'intercalation de lithium; prenons par exemple les pics de 15 et de 47 THz dans le cas du graphite l'intensité de ces pics est dans un rapport 6 alors que pour le LiC_6 ces deux pics ont quasiment même intensité.

De plus de nouveaux pics liés aux interactions graphite-inséré apparaissent notamment aux alentours de 11-12 THz.

Ces différentes modifications nous laissent supposer que bien que le LiC_6 possède encore un caractère graphitique lié à la structure lamellaire du composé, ses propriétés doivent quand même être différentes de celle du graphite pur.

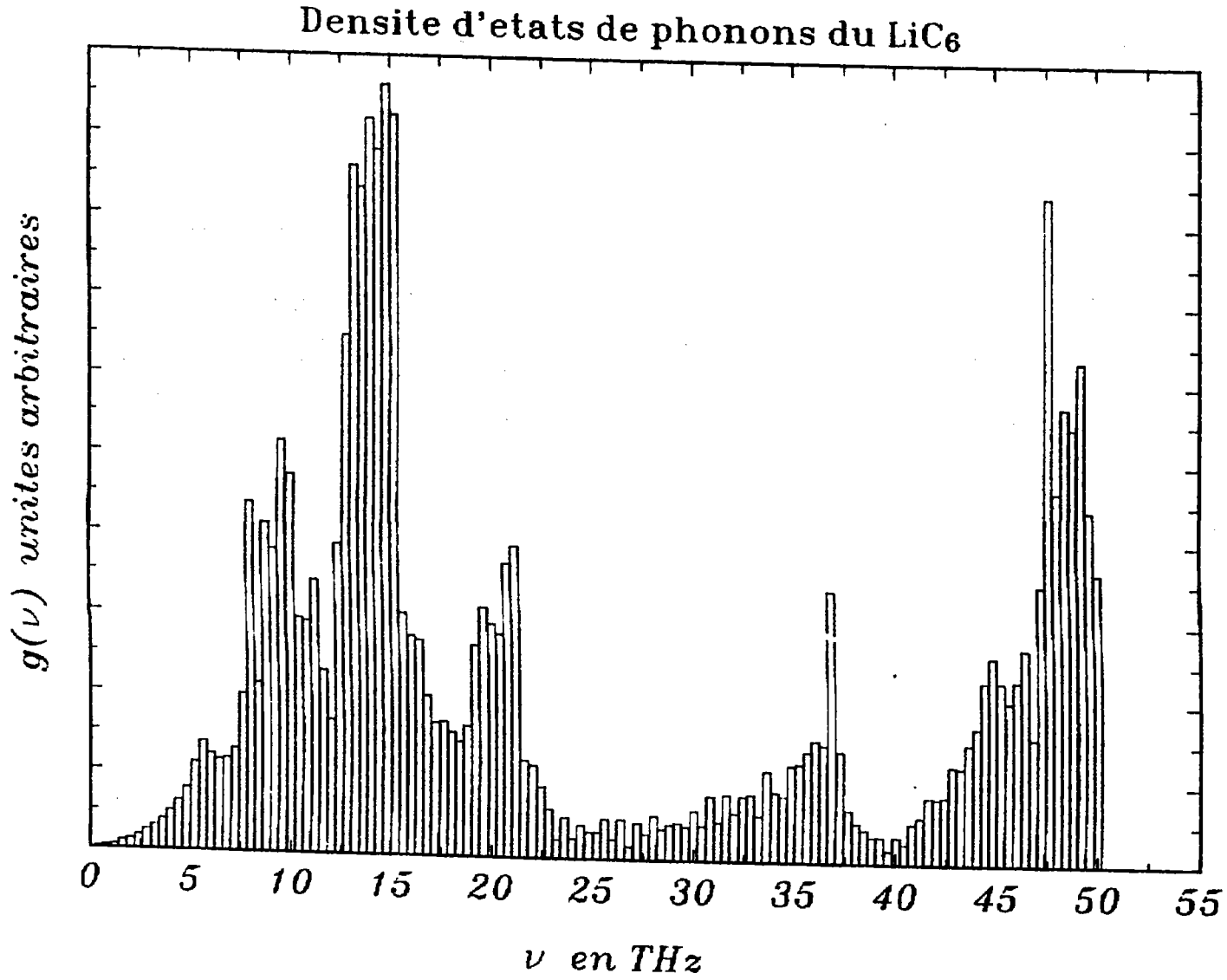


FIGURE V-5 : densité d'états phonons du LiC_6

e) Chaleur spécifique et température de Debye.

De même que pour le graphite la connaissance de la densité d'états du LiC_6 nous permet par utilisation de la relation (III-17) du chapitre II de calculer la chaleur spécifique du composé (voir figure V-6) :

$$C_v = k_B \sum_{\nu_1} \left(\frac{h\nu_1}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu_1/k_B T} g(\nu_1)}{\left(e^{h\nu_1/k_B T} - 1 \right)^2} \Delta\nu \quad (\text{II-10})$$

α) Développement en T^3 de C_v aux très basses températures ($T < 6\text{K}$)

Du fait de la loi de variation de la chaleur spécifique au voisinage du zéro absolu nous pouvons, par développement en T^3 , estimer la température de Debye θ_D du LiC_6 . La loi obtenue (pour un développement entre 1 et 6 K) est la suivante :

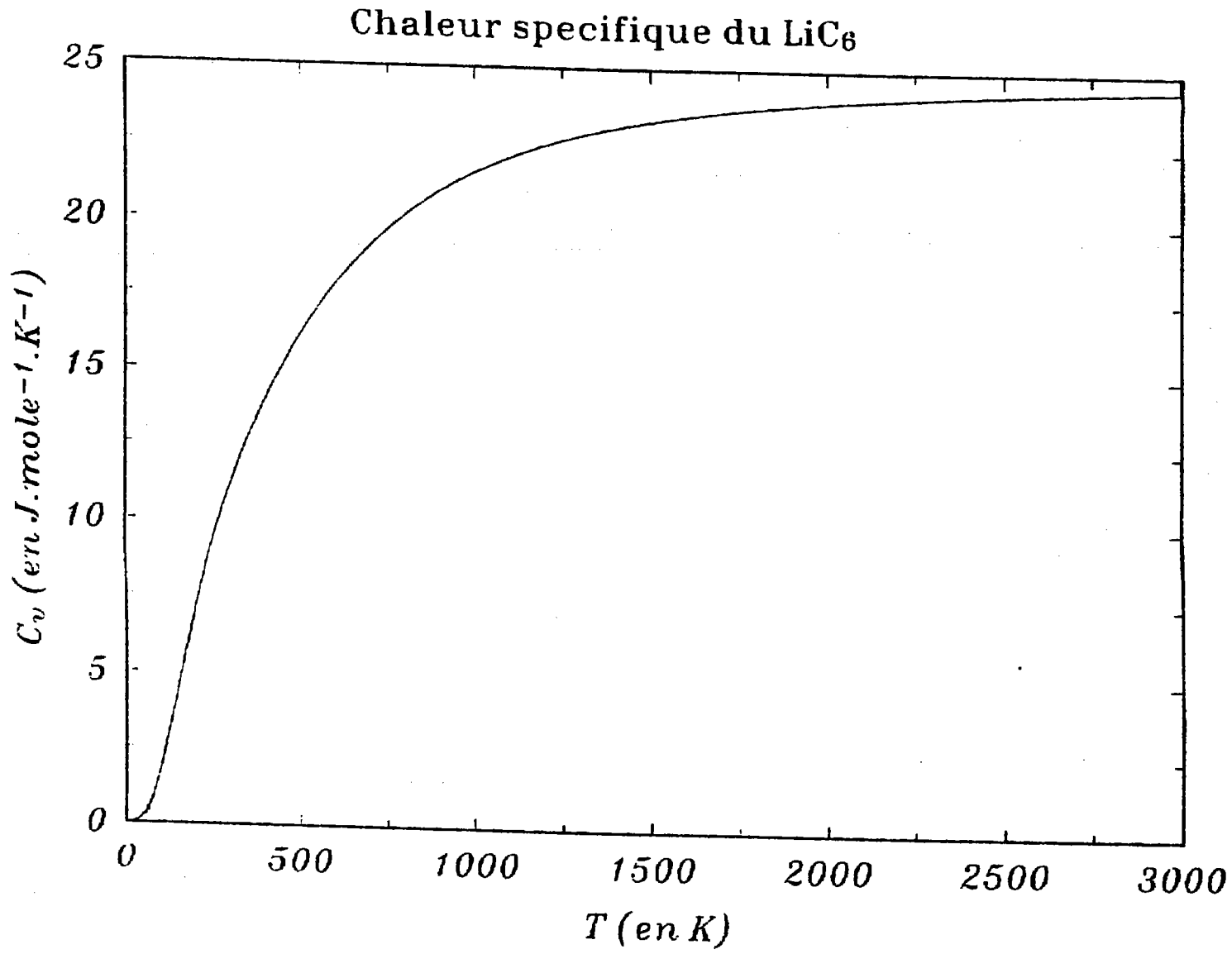
$$C_v = \gamma T^3 + \alpha T \quad (\text{II-11})$$

avec : $\gamma = 8.854 \cdot 10^{-6} \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$ (II-12)

Ce résultat nous permet de calculer la température de Debye du composé :

Modèle	θ_D (K)
Delhaes ⁽¹⁶⁻¹⁷⁾	590
Nos valeurs	603

Table V-8 : Valeurs de θ_D

FIGURE V-6 : Chaleur spécifique du LiC_6

β) Développement de C_v aux températures
intermédiaires ($T \in [7,100] \text{ K}$)

Afin de pouvoir comparer le comportement du LiC_6 à celui du graphite nous allons essayer d'approximer la chaleur spécifique aux températures intermédiaires par une loi de la forme :

$$C_v = \beta T^n \quad (\text{II-13})$$

Les valeurs trouvées pour ces coefficients sont :

$$\begin{aligned} n &= 2.825 \\ \beta &= 4.14 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \quad (\text{II-14})$$

On voit ici que contrairement au graphite le LiC_6 a un comportement beaucoup plus "classique" c'est à dire que l'on se trouve dans le cas d'un cristal de type quasi-tridimensionnel (exposant proche de 3). Ceci étant dû à la relative importance des constantes de force liées à l'interaction carbone-inséré (on n'a plus qu'un rapport 20 entre cette constante et celle liée à l'interaction entre carbones premiers voisins) de plus cette interaction a lieu pour des atomes appartenant à des plans distants d'environ la moitié de l'interaction entre atomes de carbone appartenant à deux plans adjacents dans le cas du graphite.

f) constantes d'élasticité du LiC_6

Etant donné que le graphite et le LiC_6 possèdent tous deux une symétrie hexagonale les relations calculées précédemment dans le cas du graphite restent ici valables. A savoir :

a) Direction [100]

Dans cette direction on a $k_1=k$, $k_2=k_3=0$. Dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_1=A$, $A_2=A_3=0$ on obtient :

$$C_{11} k_1^2 = \rho \omega_{L[100]}^2 \quad (\text{II-15})$$

$$\text{et donc : } C_{11} = \rho \frac{\omega_{L[100]}^2}{k_1^2} \quad (\text{II-16})$$

Or dans le cas de la structure qui nous intéresse :

$$k_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} k_{\text{réduit}} = \frac{4\pi}{3d_{cc}\sqrt{3}} k_{\text{réduit}} \quad (\text{II-17})$$

Ce qui nous donne :

$$C_{11} = \rho \frac{v_{L[100]}^2}{k_{\text{réduit}}^2} \cdot \frac{27 d_{cc}^2}{4} \quad (\text{II-18})$$

Le terme $v_{L[100]}^2 / k_{\text{réduit}}^2$ représentant la pente de la courbe LO dans la direction [100].

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement selon l'axe y ($A_2=A$, $A_1=A_3=0$) :

$$C_{66} k_1^2 = \rho \omega_{T1[100]}^2 \quad (\text{II-19})$$

$$\text{et donc : } C_{66} = \rho \frac{v_{T1[100]}^2}{k_{\text{réduit}}^2} \cdot \frac{27 d_{cc}^2}{4} \quad (\text{II-20})$$

B) Direction [001]

Dans cette direction on a $k_3=k$, $k_1=k_2=0$. Dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_3=A$, $A_1=A_2=0$ on obtient :

$$C_{33} k_3^2 = \rho \omega_L^2 \quad (\text{II-21})$$

$$\text{et donc : } C_{33} = \rho \frac{v_{L(001)}^2}{k_{3\text{réduit}}^2} \cdot d_{pp}^2 \quad (\text{II-22})$$

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement $A_3=0$, $A_1=A_2=A/\sqrt{2}$ on obtient :

$$C_{44} k_3^2 = \rho \omega_{T(001)}^2 \quad (\text{II-23})$$

Cette pulsation ω_T étant dégénérée deux fois ce qui est conforme à ce que l'on observe dans la direction [001] pour le LiC_6 et donc :

$$C_{44} = \rho \frac{v_{T(001)}^2}{k_{3\text{réduit}}^2} \cdot d_{pp}^2 \quad (\text{III-24})$$

Compte tenu de ces expressions ainsi que des pentes à l'origine des branches de dispersion de phonons dans les directions considérées on obtient pour les valeurs des constantes d'élasticité (en $10^{10} \cdot \text{m}^{-2}$) :

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Expérimentale ⁽¹⁶⁾	—	—	1.00*	—
Nos valeurs	74.8	4.71	1.50	39.1

Table V-9 : Valeur des constantes d'élasticité

* Il est à noter que la valeur obtenue par H.Zabel et al ne l'a pas été par mesure de la vitesse de propagation du son dans la direction considérée mais par mesure de la pente des courbes expérimentales de dispersion de phonons.

2) Etude du LiC₂a) Structure

De même que pour les structures de type MC₆ et MC₈ la structure du LiC₂ est basée sur le graphite *AAAA*. Dans le cas de ce composé l'ensemble des centres des prismes hexagonaux formés par le graphite sont remplis (voir figure 9).

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

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} \quad (\text{II-25})$$

$$\text{avec : } a = \sqrt{3} d_{cc} \quad \text{et} \quad c = d_{pp} \quad (\text{II-26})$$

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

$$A \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad B \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Li} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad (\text{II-27})$$

Ces atomes correspondent aux positions 2c et 1b du groupe de symétrie

D_{6h}

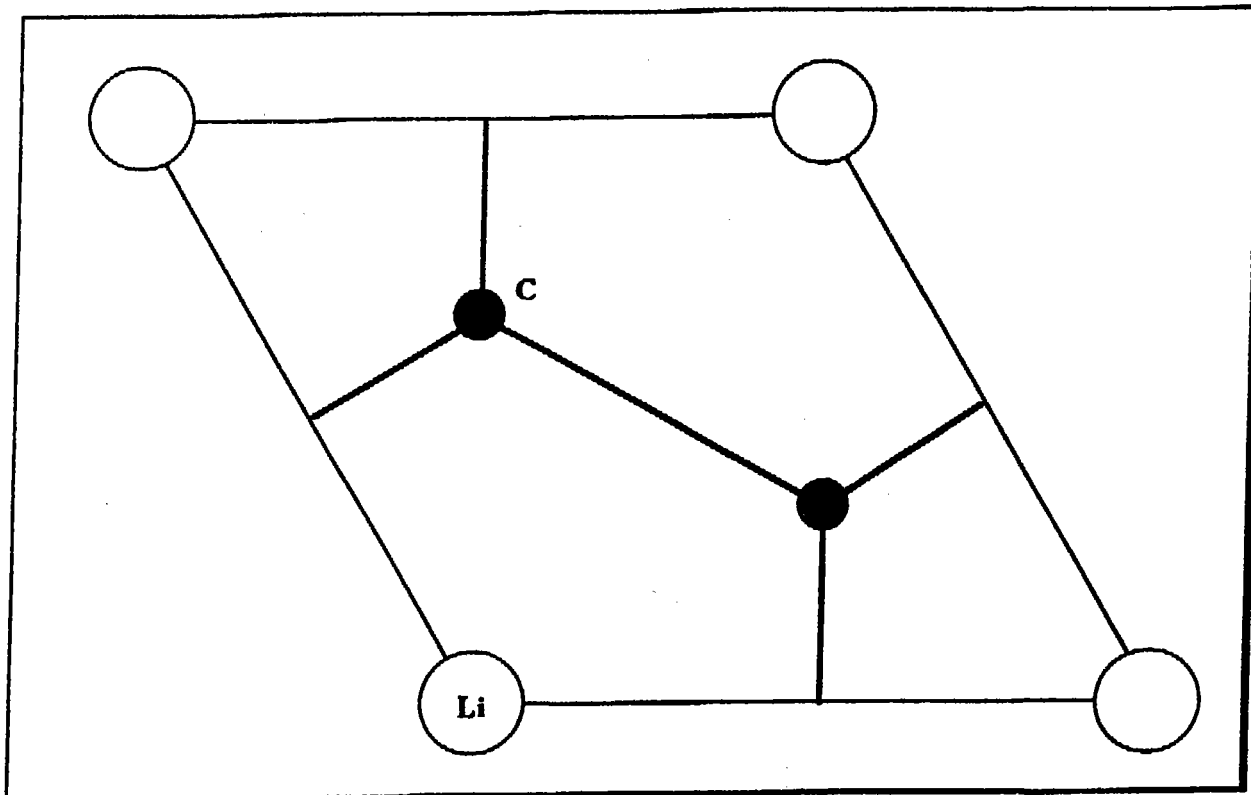


Figure V-7 : Structure plane du LiC_2

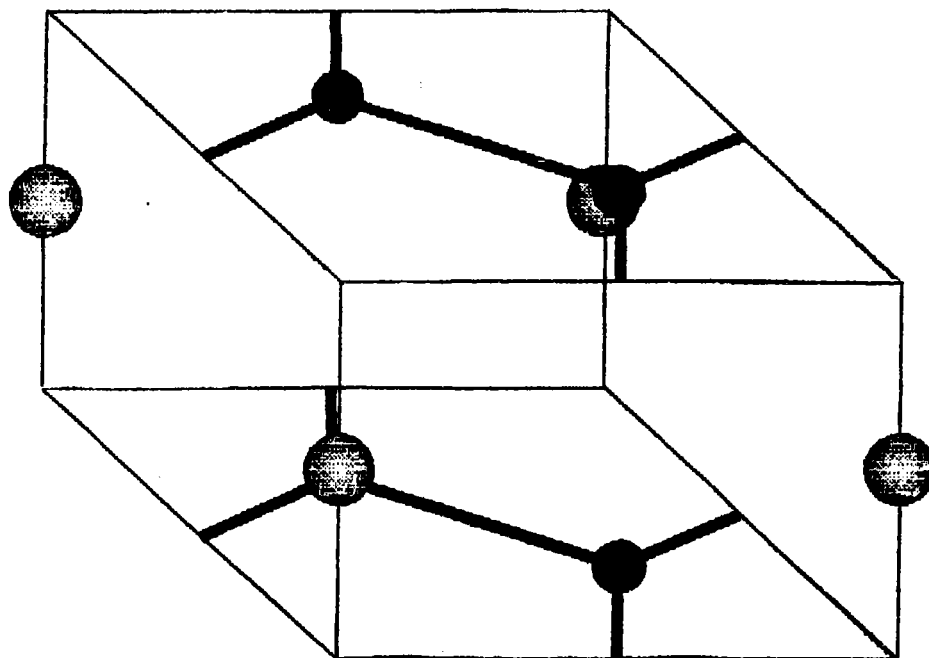


Figure V-8 : maille tridimensionnelle du LiC_2

b) Le modèle dynamique du LIC₂

Afin de calculer la matrice dynamique dans le cadre du modèle de De Launay nous prenons les constantes de force suivantes :

- α_1 et α'_1 pour les premiers voisins dans le plan.
- α_2 pour les seconds voisins entre plans.
- α_3 et α'_3 pour les premiers voisins entre plans.

A ceci nous rajoutons les constantes de force β_1 et β'_1 représentant les interactions entre atomes de carbone et de lithium.

Le motif étant composé de trois atomes inéquivalents nous allons calculer les interactions entre ces 3 sous-réseaux, ce qui nous donnera une matrice dynamique de 9x9 éléments (3 atomes pouvant vibrer selon 3 directions soit 9 degrés de liberté).

De façon à simplifier l'écriture de la matrice dynamique nous allons séparer les interactions carbone-carbone, carbone-inséré. On écrira donc :

$$D(\mathbf{k}) = D_{cc}(\vec{\mathbf{k}}) + D_{ci}(\vec{\mathbf{k}}) \quad (\text{II-28})$$

c) Calcul de la matrice dynamique α) Interaction carbone-carbonei) Sous-réseau centré sur l'atome A

De même que pour les atomes A et C du graphite l'atome A du LiC_2 possède trois premiers voisins dans le plans, six seconds et deux premiers voisins entre plans. Les positions relatives de ces atomes sont :

Type	Atome	Constantes	Coordonnées			Cosinus Directeurs		
P.V.D.P. ¹	Type B	α_1 et α'_1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
			$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
			$-\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	-1	0	0
S.V.D.P. ²	Type A	α_2	1	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
			1	1	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
			0	1	0	0	1	0
			-1	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
			-1	-1	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
			0	-1	0	0	-1	0
P.V.E.P. ³	Type A	α_3 et α'_3	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	1
			0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	-1

Table V-10 : Positions des atomes dans le sous-réseau A

ii) Sous réseau centré sur l'atome B

Du fait du type de graphite ~~AAAA~~ les atomes B ont un voisinage identique à celui des atomes A; il suffit pour avoir leurs positions d'échanger les atomes A et B du tableau 1.

iii) Matrice dynamique $D_{cc}(\vec{k})$

Compte tenu des positions relatives des atomes ainsi que des remarques faites au paragraphe précédent la matrice d'interaction entre atomes de carbone s'écrit :

$$D_{cc}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} A & B & 0 \\ B^* & A & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-29})$$

Ces matrices 3x3 représentent les interactions :

- entre atomes A (ou B) et eux-mêmes pour A
- entre atomes A et B pour B

Les composantes de ces matrices s'écrivent :

$$A_{11}(\vec{k}) = \frac{3}{2} \left(\alpha_1 + \alpha'_1 \right) + 2\alpha'_3 (1 - \cos(2\pi k_3)) \\ + 3\alpha_2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[\cos 2\pi k_1 + \cos 2\pi(k_1 + k_2) \right] \right\}$$

$$A_{12}(\vec{k}) = A_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_2 \left[\cos 2\pi(k_1 + k_2) - \cos 2\pi k_1 \right]$$

$$A_{13}(\vec{k}) = A_{31}(\vec{k}) = 0$$

$$A_{22}(\vec{k}) = \frac{3}{2} \left(\alpha_1 + \alpha'_1 \right) + 2\alpha'_3 (1 - \cos(2\pi k_3)) \\ + 3\alpha_2 \left\{ 1 - 2\cos 2\pi k_2 - \frac{1}{2} \left[\cos 2\pi k_1 + \cos 2\pi(k_1 + k_2) \right] \right\}$$

$$A_{23}(\vec{k}) = A_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$A_{33}(\vec{k}) = 3\alpha'_1 + 2\alpha_3(1 - \cos(2\pi k_3))$$

$$B_{11}(\vec{k}) = -\frac{\alpha_1 + 3\alpha'_1}{4} \left(e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 + 2k_2)} + e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1 - k_2)} \right) - \alpha_1 e^{\frac{2\pi i}{3}(2k_1 + k_2)}$$

$$B_{12}(\vec{k}) = C_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}}{4} \left(\alpha_1 - \alpha'_1 \right) \left(e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1 - k_2)} - e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 + 2k_2)} \right)$$

$$B_{13}(\vec{k}) = C_{31}(\vec{k}) = 0$$

$$B_{22}(\vec{k}) = -\frac{\alpha'_1 + 3\alpha_1}{4} \left(e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 + 2k_2)} + e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1 - k_2)} \right) - \alpha'_1 e^{\frac{2\pi i}{3}(2k_1 + k_2)}$$

$$B_{23}(\vec{k}) = C_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$B_{33}(\vec{k}) = -\alpha'_1 \left(e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 + 2k_2)} + e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1 - k_2)} + e^{\frac{2\pi i}{3}(2k_1 + k_2)} \right)$$

(II-30)

β) Interactions carbone-inséré

i) position des atomes de carbone

par rapport au Lithium

Chaque atome de Lithium possède un voisinage composé de douze atomes de carbone (six appartenant à l'hexagone supérieur, six à l'hexagone inférieur) :

Type	Constantes	Atome	Coordonnées	Cosinus Directeurs		
P r e m i e r s V o i s i n s	β_1 et β'_1	A_1	$-\frac{1}{3} \quad -\frac{1}{3} \quad \frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		A_2	$-\frac{1}{3} \quad -\frac{1}{3} \quad -\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		A_3	$\frac{2}{3} \quad -\frac{1}{3} \quad \frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		A_4	$\frac{2}{3} \quad -\frac{1}{3} \quad -\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		A_5	$-\frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		A_6	$-\frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad -\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		B_1	$\frac{1}{3} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		B_2	$\frac{1}{3} \quad \frac{1}{3} \quad -\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		B_3	$\frac{2}{3} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		B_4	$\frac{2}{3} \quad \frac{1}{3} \quad -\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		B_5	$\frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		B_6	$\frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad -\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$

Table V-11 : sous-réseau Li

r représente la distance séparant un atome de Lithium d'un atome

de carbone : $r = \left(d_{cc}^2 + \frac{d_{pp}^2}{4} \right)^{1/2}$ (II-31)

ii) Matrice dynamique $D_{cl}(\vec{k})$

Compte tenu des positions des atomes de carbones par rapport à l'atome de lithium la matrice dynamique liée aux interactions carbone-inséré s'écrit :

$$D_{cl}(k) = \begin{pmatrix} i & 0 & I \\ 0 & i & I^* \\ I^* & I & Li \end{pmatrix} \quad (II-32)$$

Les composantes de ces matrices 3x3 sont :

$$I_{11}(\vec{k}) = - \left[2 \beta_1' (e_1 + e_2 + e_3) + \frac{d^2}{r^2} (\beta_1 - \beta_1') \left(e_1 + \frac{e_2}{4} + \frac{e_3}{4} \right) \right] \cos \pi k_3$$

$$I_{12}(\vec{k}) = (I_{121})(\vec{k}) = - \frac{\sqrt{3}d^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta_1') \cos \pi k_3 (e_2 - e_3)$$

$$I_{13}(\vec{k}) = (I_{131})(\vec{k}) = \frac{d}{2r^2} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta_1') i \sin \pi k_3 (2e_1 - e_2 - e_3)$$

$$I_{23}(\vec{k}) = (I_{132})(\vec{k}) = - \frac{\sqrt{3}d}{2r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta_1') i \sin \pi k_3 (e_2 - e_3)$$

$$I_{22}(\vec{k}) = - \left[2 \beta_1' (e_1 + e_2 + e_3) + \frac{3d^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta_1') (e_2 + e_3) \right] \cos \pi k_3$$

$$I_{33}(\vec{k}) = - \left[2 \beta_1' + \frac{d^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta_1') \right] \cos \pi k_3 (e_1 + e_2 + e_3)$$

Avec :

$$e_1 = e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 + 2k_2)}$$

$$e_2 = e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1 - k_2)}$$

$$e_3 = e^{\frac{2\pi i}{3}(2k_1 + k_2)}$$

$$i_{11}(\vec{k}) = 6\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{2r^2}(\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{22}(\vec{k}) = 6\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{2r^2}(\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{11}(\vec{k}) = 6\beta'_1 + \frac{3d_{pp}^2}{2r^2}(\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{ij}(\vec{k}) = 0 \text{ si } i \neq j$$

$$Li_{11}(\vec{k}) = 12\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{r^2}(\beta_1 - \beta'_1)$$

$$Li_{22}(\vec{k}) = 12\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{r^2}(\beta_1 - \beta'_1)$$

$$Li_{11}(\vec{k}) = 12\beta'_1 + \frac{3d_{pp}^2}{r^2}(\beta_1 - \beta'_1)$$

$$Li_{ij}(\vec{k}) = 0 \text{ si } i \neq j$$

(II-33)

δ) Courbes de dispersion de phonons du LiC_2
 i) paramètres du modèle

Comme aucune mesure des paramètres réels de la maille de LiC_2 n'a été réalisée à ce jour en raison de la faible stabilité du produit (on observe notamment un décroissance nette de la température critique pour un échantillon conservé à 77K), nous avons décidé de conserver les paramètres de la maille de LiC_6 ainsi que les constantes de force calculées au préalable à savoir :

α_1	α'_1	α_2	α_3	α'_3	β_1	β'_1
568.7	21.5	68.2	2.13	0.245	27.95	3.47

Table V-10 : Constantes de force (en N.m^{-1})

ii) Courbes de dispersion de phonons.

A l'aide des paramètres ci-dessus on peut calculer les branches de dispersion de phonons du graphite. Ces branches sont au nombre de 9: trois atomes possédant chacun 3 degrés de liberté ce qui peut nous donner au maximum 6 branches optiques (de fréquence de vibration en centre de zone différente de 0).

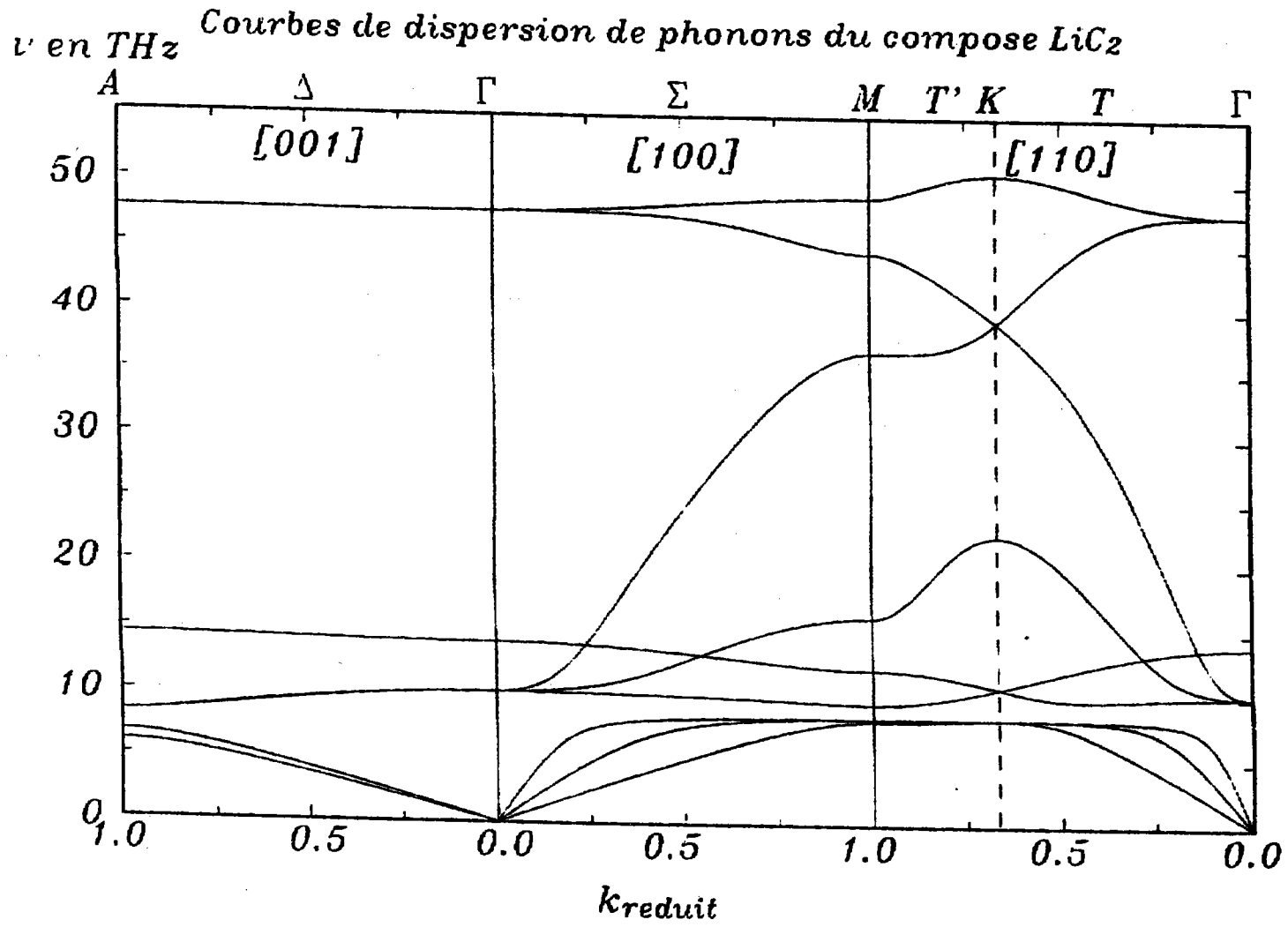
Expérimentale	Nos valeurs
49.8	---
47.4	47.6
35.1	---
30.9	---
26.4	---
24.3	---
19.8	---
13.8	14.0
12.8	10.0

Table V-11 : Fréquences en centre de zone (THz)

De même que pour les autres éléments on calcule ensuite la densité d'états du LiC_2 par diagonalisation de la matrice dynamique pour un grand nombre de points, éléments de la première zone de Brillouin.

Il est important de remarquer la grande différence qui existe entre la densité d'état du LiC_2 et celle du graphite et cela en ayant pourtant supposé que les constantes de force étaient les mêmes que pour le LiC_6 qui possède pourtant un caractère graphitique assez marqué.

En effet un grand nombre de pics de la densité d'état du graphite a quasiment totalement disparu (pics aux alentours de 15, 20, 25 et 37 THz). De plus un certain nombre d'autres pics est apparu notamment à 7 THz où il en est apparu un de très forte intensité lié aux interactions entre les plans de graphène et de lithium.

FIGURE V-9 : Courbes de dispersion de phonons du LiC_2

$g(\nu)$ unités arbitraires

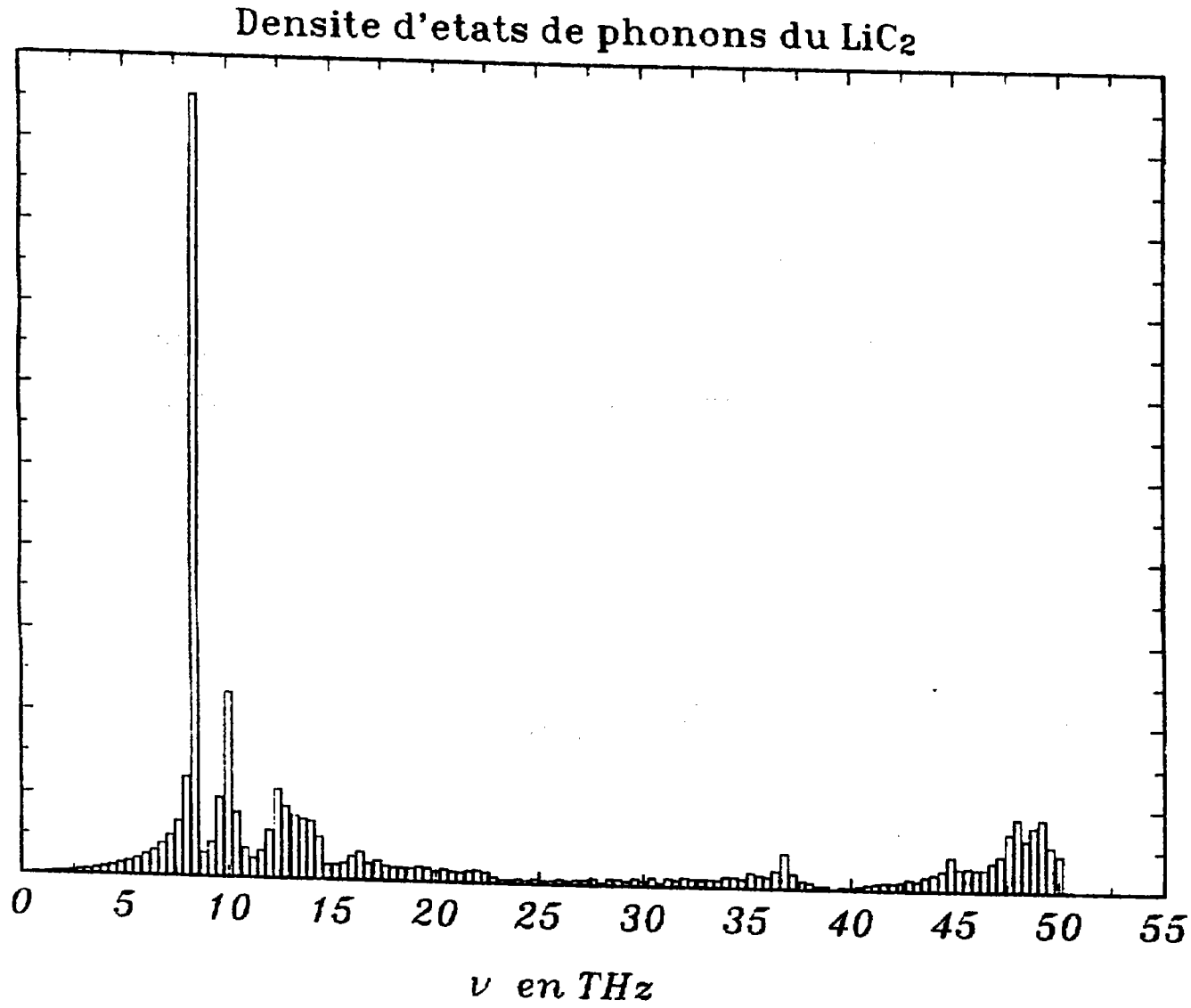


FIGURE V-10 : Densité d'états phonons du LiC_2

e) Chaleur spécifique et température de Debye.

A l'aide de la relation (III-17) du chapitre II nous pouvons calculer la chaleur spécifique du LiC_2 (voir figure V-11) :

 α) Développement en T^3 de C_v aux très basses températures ($T < 6\text{K}$)

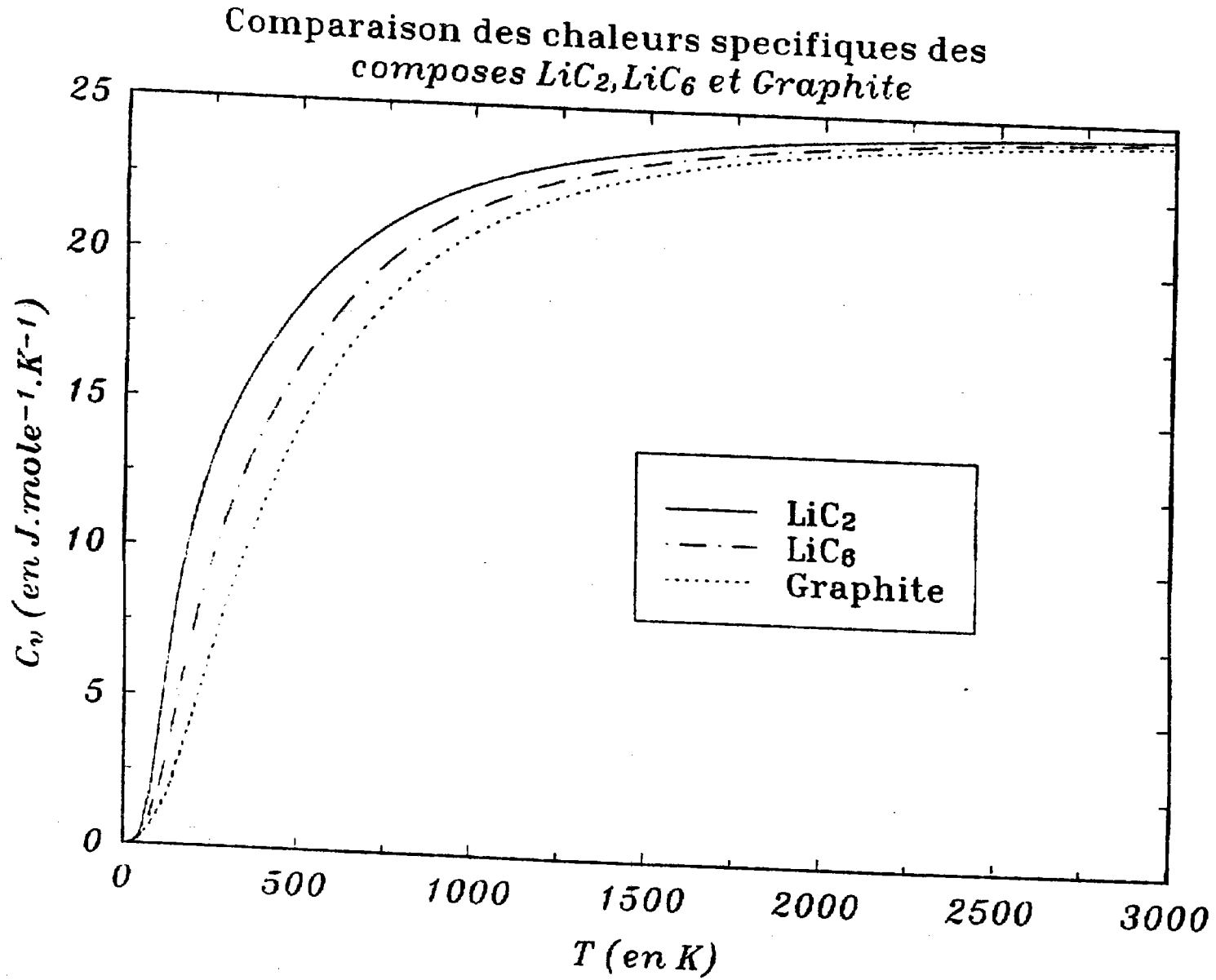
Du fait de la loi de variation de la chaleur spécifique au voisinage du zéro absolu nous pouvons, par un développement en T^3 , estimer la température de Debye θ_D du LiC_2 . La loi obtenue, entre 1 et 6 K, est la suivante :

$$C_v = \gamma T^3 + \alpha T \quad (\text{II-34})$$

$$\text{Avec :} \quad \gamma = 6.993 \cdot 10^{-6} \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-4} \quad (\text{II-35})$$

Ce résultat nous permet de calculer la température de Debye du composé :

$$\theta_D = 652 \text{ K} \quad (\text{II-36})$$

FIGURE V-11 : Chaleur spécifique du LiC_2

β) Développement de C_v aux températures
intermédiaires ($T \in [7,100] \text{ K}$)

Afin de pouvoir comparer le comportement du LiC_2 à celui du graphite nous allons essayer d'approximer la chaleur spécifique aux températures intermédiaires par une loi du type :

$$C_v = \beta T^n \quad (\text{II-37})$$

Les valeurs trouvées pour ces coefficients sont :

$$\begin{aligned} n &= 2.9705 \\ \beta &= 4.87 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \quad (\text{II-38})$$

Le comportement de la chaleur spécifique dans le cas du LiC_2 nous montre que l'on a affaire à un composé qui possède des caractéristiques de type tridimensionnel.

f) constantes d'élasticité du LiC_2

Etant donné que le graphite et le LiC_2 possèdent tous deux une symétrie hexagonale les relations calculées précédemment dans le cas du graphite restent ici valables. A savoir :

α) Direction [100]

Dans cette direction on a $k_1=k$, $k_2=k_3=0$. Dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_1=A$, $A_2=A_3=0$ on obtient :

$$C_{11} k_1^2 = \rho \omega_{L[100]}^2 \quad (\text{II-39})$$

$$\text{et donc : } C_{11} = \rho \frac{\omega_{L[100]}^2}{k_1^2} \quad (\text{II-40})$$

Or dans le cas de la structure qui nous intéresse :

$$k_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} k_{\text{iréduit}} = \frac{4\pi}{3d_{cc}} k_{\text{iréduit}} \quad (\text{II-41})$$

Ce qui nous donne :

$$C_{11} = \rho \frac{v_{L[100]}^2}{k_{\text{iréduit}}^2} \cdot \frac{9 d_{cc}^2}{4} \quad (\text{II-42})$$

Le terme $v_{L[100]}^2 / k_{\text{iréduit}}^2$ représentant la pente de la courbe LA dans la direction [100].

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement selon l'axe y ($A_2=A$, $A_1=A_3=0$)

$$C_{66} k_1^2 = \rho \omega_{T1[100]}^2 \quad (\text{II-43})$$

$$\text{et donc : } C_{66} = \rho \frac{v_{T1[100]}^2}{k_{\text{iréduit}}^2} \cdot \frac{3 d_{cc}^2}{4} \quad (\text{II-44})$$

β) Direction [001]

Dans cette direction on a $k_3=k$, $k_1=k_2=0$. Dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_3=A$, $A_1=A_2=0$ on obtient :

$$C_{33} k_3^2 = \rho \omega_L^2 \quad (\text{II-45})$$

$$\text{et donc : } C_{33} = \rho \frac{v_{L[001]}^2}{k_{3\text{réduit}}^2} \cdot d_{pp}^2 \quad (\text{II-46})$$

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement $A_3=0$, $A_1=A_2=A/\sqrt{2}$ on obtient :

$$C_{44} k_3^2 = \rho \omega_{T(001)}^2 \quad (\text{II-47})$$

$$\text{et donc : } C_{44} = \rho \frac{v_{T(001)}^2}{k_{3\text{réduit}}^2} \cdot d_{pp}^2 \quad (\text{II-48})$$

Compte tenu de ces expressions ainsi que des pentes à l'origine des branches de dispersion de phonons dans les directions considérées on obtient pour les valeurs des constantes d'élasticité(en $10^{10} \cdot \text{m}^{-2}$) :

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Nos valeurs	87.71	10.67	8.33	20.57

Table V-12 : Valeur des constantes d'élasticité

3) Conclusions

Du fait de la forte covalence des plans de graphène nous avons choisi ici de négliger le caractère ionique des composés d'insertion du graphite. En effet dans ce type de cristal d'une part les interactions à courte portée sont nettement plus importantes que les interactions à longue portée de type coulombiennes et d'autre part l'essentiel des propriétés dynamiques est imposé par les constantes de force. Mais dans le cas d'une étude portant sur les propriétés électroniques de ces composés il serait primordial de prendre en compte ce caractère ionique.

Les résultats obtenus pour les branches de dispersion de phonons du LiC_6 tendent à nous donner raison dans cette approximation en effet les résultats obtenus soit proches de ceux de Zabel et al^(13,14) ainsi que de ceux de Nalimova et al⁽⁸⁾.

En ce qui concerne les branches de dispersion du composé LiC_2 nous n'avons pu comparer nos résultats aux résultats expérimentaux mis à part ceux de Nalimova et al⁽⁸⁾. Mais ces résultats nous posent bien des questions, en effet si l'on utilise la structure proposée dans cet article pour le LiC_2 le nombre maximum de fréquences en centre de zone différentes de 0 (branches optiques) devrait être de 6, et encore faudrait il qu'elles soient toutes actives dans l'infrarouge, or les résultats expérimentaux en donnent 9. Ce fait peut provenir de deux choses :

- la structure proposée n'est pas réelle, il pourrait par exemple exister deux plans d'insérés entre deux plans de graphite (cette structure a déjà été suspectée dans le composés à base de sodium⁽¹¹⁾)

- le composé étant très peu stable (sa température de décomposition est d'environ 20K⁽¹⁷⁻¹⁸⁾), le LiC_2 était déjà en partie décomposé et présentait des parties cristallines de LiC_6 , ce qui expliquerait la grande similitude entre les valeurs des fréquences de vibration pour le LiC_6 et le LiC_2 .

Il est de plus à remarquer que conformément à ce que nous indiquait la loi de variation de la chaleur spécifique, loi quasiment en T^3 pour le cristal de LiC_2 , le rapport entre les constantes d'élasticité dans le plan (C_{11}) et entre les plans (C_{33}) diminue nettement par rapport au LiC_6 ($T^{2.80}$) mais encore de manière plus spectaculaire par rapport au graphite ($T^{2.01}$). Ce résultat semble tout à fait logique; en effet, plus on intercale de métal entre les plans de carbone et plus on augmente le nombre d'interactions entre intercalé et intercalant. Ce qui a pour effet de diminuer le caractère anisotrope du matériau.

III- Etude dynamique des composés à structure MC_6 2 sites

1) Introduction

Il est à noter qu'actuellement très très peu d'expériences de mesure des branches de dispersion de phonons ont été réalisées sur les composés de type MC_6 2 sites. Aussi nous allons essayer de donner une approximation des branches de dispersion de phonons dans les différents composés de type MC_6 2 sites en utilisant les résultats de D.M.Hwang et al⁽¹⁷⁾ pour le composé à base d'euporium. Pour ce faire nous estimerons les constantes de force pour l' EuC_6 puis nous utiliserons les constantes ainsi calculées pour les autres composés.

Ces résultats ainsi obtenus ne seront donc qu'une première approximation des courbes réelles de dispersion de phonons et devront être confrontés aux expériences ultérieures.

2) Structure

Ainsi que nous l'avons vu au paragraphe I les MC_6 2 sites se composent d'une alternance de plans de graphite et de métal inséré de type α puis à nouveau un plan de graphite et enfin un plan de métal inséré de type β . 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 $\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha\beta\beta$ (α représentant l'un des deux sites de projection et β l'autre).

Du fait de cette structure alternée de plans de graphite et de plans de métal de types α et β la maille liée à la structure MC_6 2 sites est composée d'un motif de 12 atomes de carbone (notés de A à L) et de deux atomes de métal (notés M_1 et M_2) (voir figure V-12).

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

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} \quad (\text{III-1})$$

$$\text{avec : } a = 3d_{cc} \quad \text{et} \quad c = 2d_{pp} \quad (\text{III-2})$$

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

$$\begin{array}{cccccc} A \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & B \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} & C \begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} & D \begin{pmatrix} 2/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & E \begin{pmatrix} 2/3 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} & F \begin{pmatrix} 0 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \\ G \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} & H \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ 1/2 \end{pmatrix} & I \begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \\ 1/2 \end{pmatrix} & J \begin{pmatrix} 2/3 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} & K \begin{pmatrix} 2/3 \\ 2/3 \\ 1/2 \end{pmatrix} & L \begin{pmatrix} 0 \\ 2/3 \\ 1/2 \end{pmatrix} \\ M_1 \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 1/4 \end{pmatrix} & M_2 \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 3/4 \end{pmatrix} & & & & \end{array} \quad (\text{III-3})$$

Ces atomes correspondent aux positions 12i et 2d du groupe de symétrie $P6/mmc$ ou D_{6h}^4 .

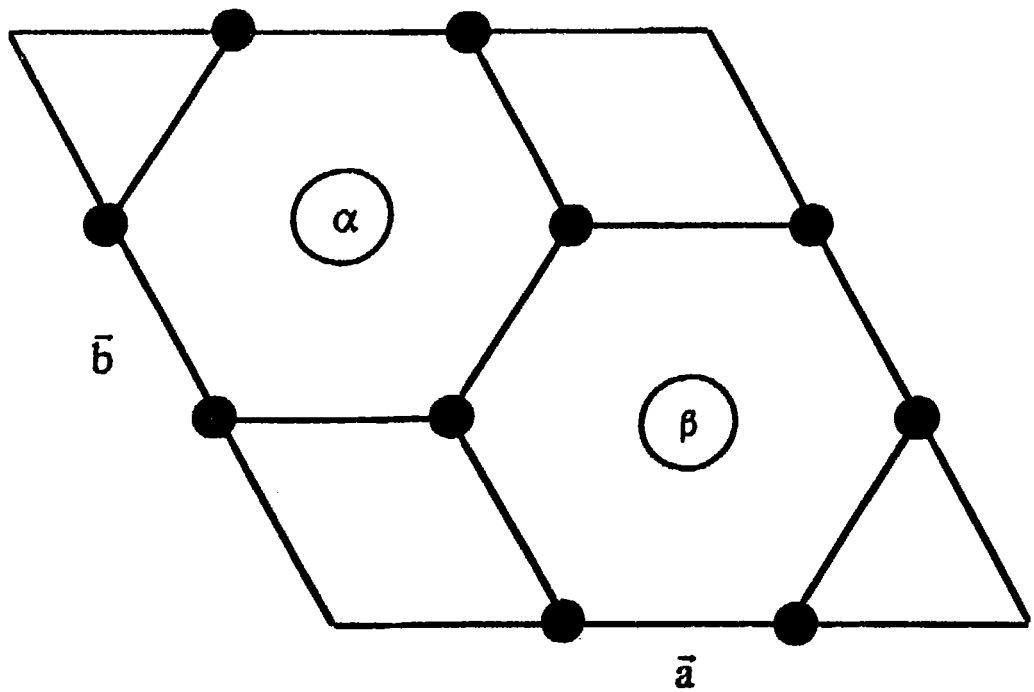


Figure V-12 : Structure plane du MC_6 2 sites

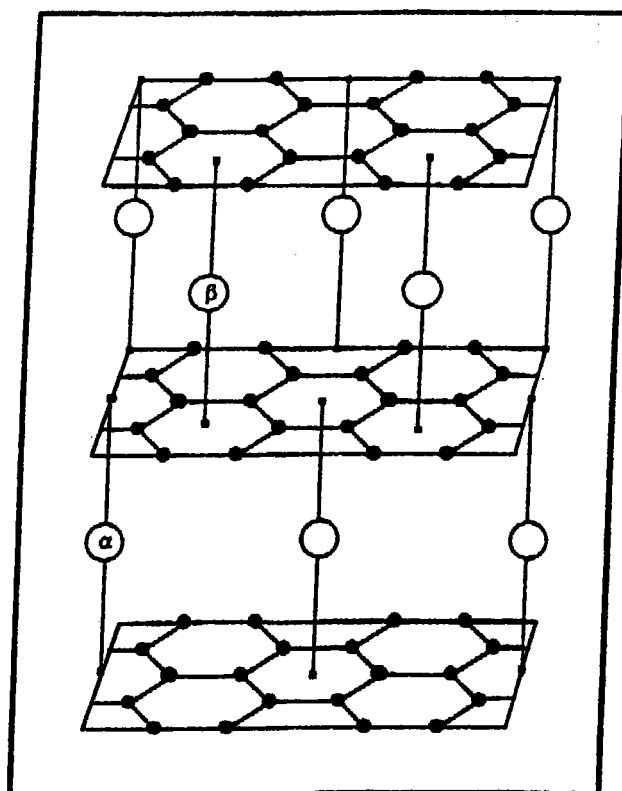


Figure V-13 : maille tridimensionnelle du MC_6 , 2 sites

3) Le modèle dynamique de la structure MC₆ 2 sites

Du fait de la grande similitude entre le LIC₆ et la structure MC₆ 2 sites nous choisissons bien évidemment le même type d'interactions, à savoir :

- α_1 et α'_1 pour les premiers voisins dans le plan;
- α_2 pour les second voisins entre plans;
- α_3 et α'_3 pour les premiers voisins entre plans;
- β_1 et β'_1 pour les premiers voisins carbone-inséré.

Le motif de la maille de MC₆ étant composé de quatorze atomes inéquivalents nous allons devoir calculer les interactions entre quatorze sous-réseaux ce qui nous donnera une matrice dynamique comprenant 42x42 éléments.

De façon à simplifier l'écriture de la matrice dynamique nous allons séparer les interactions carbone-carbone et carbone-inséré :

$$D(\vec{k}) = D_{cc}(\vec{k}) + D_{ci}(\vec{k}) \quad (\text{III-4})$$

4) Calcul de la matrice dynamiquea) Interaction carbone-carbone $\alphaSous réseau centré sur l'atome A$

Les atomes de type A de la structure MC_6 2 sites se trouvent dans un environnement graphité identique à celui de LiC_6 . La seule différence provient du fait que les premiers voisins entre plans ne sont plus de type A mais de type G.

Type	Atome	Constantes	Coordonnées	Cosinus Directeurs
P.V.D.P. ¹	Type B	α_1 et α'_1	0 $\frac{1}{3}$ 0	$-\frac{1}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
	D		$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0	$\frac{1}{2}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ 0
	F		$\frac{1}{3}$ 0 0	1 0 0
S.V.D.P. ²	Type C ₁	α_2	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
	C ₂		$-\frac{2}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0
	C ₃		$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0	0 1 0
	E ₁		$\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ 0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
	E ₂		$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
	E ₃		$-\frac{1}{3}$ $-\frac{2}{3}$ 0	0 -1 0
P.V.E.P. ³	Type G ₁	α_3 et α'_3	0 0 1	0 0 1
	G ₂		0 0 -1	0 0 -1

Table V-13 : Sous-réseau A

β) Sous réseau centré en B

De même que dans le cas des atomes de type A les atomes de type B se trouvent dans un environnement identique à ceux de LiC_6 (à part le premier voisin entre plans qui n'est plus de type B mais de type H).

La forme de la matrice dynamique sera donc similaire à celle obtenue dans le cas du LiC_6 .

 γ) Matrice dynamique $D_{cc}(\vec{k})$

Compte tenu des positions relatives des atomes ainsi que des remarques faites au paragraphe précédent la matrice d'interaction entre atomes de carbone s'écrit :

$$D_{cc}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} A & B^* & C^* & D^* & C & F^* & 0 & G & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ B & A & D & C & F & C^* & 0 & 0 & G & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C & D^* & A & F^* & C^* & B^* & 0 & 0 & 0 & G & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D & C^* & F & A & B & C & 0 & 0 & 0 & 0 & G & 0 & 0 & 0 \\ C^* & F^* & C & B^* & A & D^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G & 0 & 0 \\ F & C & B & C^* & D & A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ G & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A & B & C & D & C & F & 0 \\ 0 & G & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B & A & D & C & F & C^* & 0 \\ 0 & 0 & G & 0 & 0 & 0 & 0 & C & D^* & A & F^* & C^* & B^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G & 0 & 0 & 0 & D & C^* & F & A & B & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G & 0 & 0 & C^* & F^* & C & B^* & A & D^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G & 0 & F & C & B & C^* & D & A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(III-5)

Les matrices notées de A à F, possèdent les mêmes significations que pour le LiC_6 . La matrice G quant à elle représente l'interaction entre deux atomes appartenant à des plans de graphite voisins.

Compte tenu des positions relatives entre les atomes de la matrice graphitique ainsi que des relations permettant le calcul de la matrice dynamique dans le cadre du modèle de De Launay les composantes de ces matrices s'écrivent :

$$A_{11}(\vec{k}) = \frac{3}{2}(\alpha_1 + \alpha'_1) + 3\alpha_2 + 2\alpha'_3$$

$$A_{22}(\vec{k}) = \frac{3}{2}(\alpha_1 + \alpha'_1) + 3\alpha_2 + 2\alpha'_3$$

$$A_{33}(\vec{k}) = 3\alpha'_1 + 2\alpha_3$$

$$A_{ij}(\vec{k}) = 0 \text{ si } i \neq j$$

$$G_{11}(\vec{k}) = -2\alpha'_3 \cos 2\pi k_3$$

$$G_{22}(\vec{k}) = -2\alpha'_3 \cos 2\pi k_3$$

$$G_{33}(\vec{k}) = -2\alpha_3 \cos 2\pi k_3$$

$$G_{ij}(\vec{k}) = 0 \text{ si } i \neq j$$

(III-6)

Les matrices B à F ont une écriture identique à celle du LiC_6 .

b) Interactions carbone-inséré

 α) position des atomes de carbone
par rapport au métal inséré M_1

Chaque atome de métal inséré possède un voisinage composé de douze atomes de carbone (six appartenant à l'hexagone supérieur et six à l'hexagone inférieur) :

Type	Constantes	Atome	Coordonnées	Cosinus Directeurs		
P r e m i e r s V o i s i n s C a r b o n e - I n s é r é	β_1 et β'_1	A	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		G	$-\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		B	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		H	$-\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		C	0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		I	0 $\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		D	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		J	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		E	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		K	$\frac{1}{3}$ 0 $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		F	0 $-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		L	0 $-\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$

Table V-14 : sous-réseau M

r représentant la distance séparant un atome de métal inséré d'un

$$\text{atome de carbone : } r = \left(d_{cc}^2 + \frac{d_{pp}^2}{4} \right)^{1/2} \quad (\text{III-7})$$

β) position des atomes de carbone
par rapport au métal inséré M_2

Chaque atome de métal inséré possède un voisinage composé de douze atomes de carbone (six appartenant à l'hexagone supérieur et six à l'hexagone inférieur) :

Type	Constantes	Atome	Coordonnées	Cosinus Directeurs		
P r e m i e r s V o i s i n s C a r b o n e - I n s é r é	β_1 et β'_1	E	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		K	$-\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		D	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		J	$-\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		A	0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		G	0 $\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		F	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		L	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		C	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		I	$\frac{1}{3}$ 0 $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		B	0 $-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		H	0 $-\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$

Table V-15 : sous-réseau M

γ) Matrice dynamique $D_{cl}(\vec{k})$

Compte tenu des positions des atomes de carbone par rapport à l'atome de métal inséré la matrice dynamique liée aux interactions carbone-inséré s'écrit :

$$D_{cl}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & I & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V \\ 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & II^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & IV \\ 0 & 0 & c & 0 & 0 & 0 & III^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & I \\ 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & IV^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & VI \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e & 0 & V^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & III \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f & VI^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & II \\ I & II & III & IV & V & VI & CM & IV^* & V^* & VI^* & I^* & II^* & III^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & IV & g & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & VI^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V & 0 & h & 0 & 0 & 0 & 0 & III^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & VI & 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 & II^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & I & 0 & 0 & 0 & j & 0 & 0 & V^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & II & 0 & 0 & 0 & 0 & k & 0 & IV^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & III & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & l & I^* \\ V^* & IV^* & I^* & VI^* & III^* & II^* & 0 & VI & III & II & V & IV & I & CM \end{pmatrix} \quad (III-8)$$

Les composantes de ces matrices 3x3 sont :

$$a_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$a_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$a_{23}(\vec{k}) = a_{32}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d}{2r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$a_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \frac{pp}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$a_{12}(\vec{k}) = a_{21}(\vec{k}) = a_{13}(\vec{k}) = a_{31}(\vec{k}) = 0$$

$$b_{11}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{5d^2_{cc}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$b_{12}(\vec{k}) = b_{21}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d^2_{cc}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$b_{13}(\vec{k}) = b_{31}(\vec{k}) = -\frac{3d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$b_{22}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{3d^2_{cc}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$b_{23}(\vec{k}) = b_{32}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$b_{33}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{d^2_{pp}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$c_{11}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{5d^2_{cc}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$c_{12}(\vec{k}) = c_{21}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d^2_{cc}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$c_{13}(\vec{k}) = c_{31}(\vec{k}) = -\frac{3d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$c_{22}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{3d^2_{cc}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$c_{23}(\vec{k}) = c_{32}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$c_{33}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{d^2_{pp}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$d_{11}(\vec{k}) = 2 \beta'_1 + \frac{5d^2_{cc}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$d_{12}(\vec{k}) = d_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$d_{13}(\vec{k}) = d_{31}(\vec{k}) = \frac{3d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$d_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$d_{23}(\vec{k}) = d_{32}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$d_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$e_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{5d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$e_{12}(\vec{k}) = e_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$e_{13}(\vec{k}) = e_{31}(\vec{k}) = \frac{3d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$e_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$e_{23}(\vec{k}) = e_{32}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$e_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$f_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d_{cc}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$f_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$f_{23}(\vec{k}) = f_{32}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d}{2r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$f_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \frac{pp}{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$f_{12}(\vec{k}) = f_{21}(\vec{k}) = f_{13}(\vec{k}) = f_{31}(\vec{k}) = 0$$

$$g_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \frac{cc}{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$g_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d^2}{2r^2} \frac{cc}{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$g_{23}(\vec{k}) = g_{32}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d}{2r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$g_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} \frac{pp}{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$g_{12}(\vec{k}) = g_{21}(\vec{k}) = g_{13}(\vec{k}) = g_{31}(\vec{k}) = 0$$

$$h_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{5d^2}{4r^2} \frac{cc}{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$h_{12}(\vec{k}) = h_{21}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d^2}{4r^2} \frac{cc}{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$h_{13}(\vec{k}) = h_{31}(\vec{k}) = \frac{3d}{4r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$h_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d^2}{4r^2} \frac{cc}{cc} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$h_{23}(\vec{k}) = h_{32}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d}{4r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$h_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{5d^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{12}(\vec{k}) = i_{21}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{13}(\vec{k}) = i_{31}(\vec{k}) = \frac{3d}{4r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{23}(\vec{k}) = i_{32}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d}{4r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$i_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$j_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{5d^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$j_{12}(\vec{k}) = j_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$j_{13}(\vec{k}) = j_{31}(\vec{k}) = -\frac{3d}{4r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$j_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$j_{23}(\vec{k}) = j_{32}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d}{4r^2} \frac{d}{cc} \frac{d}{pp} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$j_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$k_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{5d^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$k_{12}(\vec{k}) = k_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$k_{13}(\vec{k}) = k_{31}(\vec{k}) = -\frac{3d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$k_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$k_{23}(\vec{k}) = k_{32}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$k_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$l_{11}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d_{cc}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$l_{22}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$l_{23}(\vec{k}) = l_{32}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc} d_{pp}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$l_{33}(\vec{k}) = 2\beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1)$$

$$l_{12}(\vec{k}) = l_{21}(\vec{k}) = l_{13}(\vec{k}) = l_{31}(\vec{k}) = 0$$

$$I_{11}(\vec{k}) = -\left(\beta'_1 + \frac{d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$I_{12}(\vec{k}) = I_{21}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$I_{13}(\vec{k}) = I_{31}(\vec{k}) = \frac{d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$I_{22}(\vec{k}) = - \left(\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$I_{23}(\vec{k}) = I_{32}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc}d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$I_{33}(\vec{k}) = - \left(\beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$\Pi_{11}(\vec{k}) = - \left(\beta'_1 + \frac{d_{cc}^2}{r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{\frac{2\pi i}{3}k_1} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$\Pi_{12}(\vec{k}) = \Pi_{21}(\vec{k}) = 0$$

$$\Pi_{13}(\vec{k}) = \Pi_{31}(\vec{k}) = \frac{d_{cc}d_{pp}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{\frac{2\pi i}{3}k_1} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$\Pi_{22}(\vec{k}) = - \beta'_1 e^{\frac{2\pi i}{3}(k_1+k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$\Pi_{23}(\vec{k}) = \Pi_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$\Pi_{33}(\vec{k}) = - \left(\beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{\frac{2\pi i}{3}k_1} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$\text{III}_{11}(\vec{k}) = - \left(\beta'_1 + \frac{d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{-\frac{2\pi i}{3}k_2} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$\text{III}_{12}(\vec{k}) = \text{III}_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{-\frac{2\pi i}{3}k_2} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$\text{III}_{13}(\vec{k}) = \text{III}_{31}(\vec{k}) = \frac{d_{cc}d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{-\frac{2\pi i}{3}k_2} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$\text{III}_{22}(\vec{k}) = - \left(\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{-\frac{2\pi i}{3}k_2} e^{-\frac{\pi i}{2}k_3}$$

$$\text{III}_{23}(\vec{k}) = \text{III}_{32}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{-\frac{2\pi i}{3} k_2} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{III}_{33}(\vec{k}) = -\left(\beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{-\frac{2\pi i}{3} k_2} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{IV}_{11}(\vec{k}) = -\left(\beta'_1 + \frac{d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{IV}_{12}(\vec{k}) = \text{IV}_{21}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{IV}_{13}(\vec{k}) = \text{IV}_{31}(\vec{k}) = -\frac{d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{IV}_{22}(\vec{k}) = -\left(\beta'_1 + \frac{3d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{IV}_{23}(\vec{k}) = \text{IV}_{32}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{IV}_{33}(\vec{k}) = -\left(\beta'_1 + \frac{d_{pp}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{-\frac{2\pi i}{3} (k_1 + k_2)} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{V}_{11}(\vec{k}) = -\left(\beta'_1 + \frac{d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta'_1) \right) e^{-\frac{2\pi i}{3} k_1} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{V}_{12}(\vec{k}) = \text{V}_{21}(\vec{k}) = 0$$

$$\text{V}_{13}(\vec{k}) = \text{V}_{31}(\vec{k}) = -\frac{d_{cc} d_{pp}}{2r^2} (\beta_1 - \beta'_1) e^{-\frac{2\pi i}{3} k_1} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{V}_{22}(\vec{k}) = -\beta'_1 e^{-\frac{2\pi i}{3} k_1} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}$$

$$\text{V}_{23}(\vec{k}) = \text{V}_{32}(\vec{k}) = 0$$

$$\begin{aligned}
V_{33}(\vec{k}) &= - \left(\beta_1' + \frac{d_{pp}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta_1') \right) e^{-\frac{2\pi i}{3} k_1} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3} \\
VI_{11}(\vec{k}) &= - \left(\beta_1' + \frac{d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta_1') \right) e^{\frac{2\pi i}{3} k_2} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3} \\
VI_{12}(\vec{k}) &= VI_{21}(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta_1') e^{\frac{2\pi i}{3} k_2} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3} \\
VI_{13}(\vec{k}) &= VI_{31}(\vec{k}) = - \frac{d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta_1') e^{\frac{2\pi i}{3} k_2} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3} \\
VI_{22}(\vec{k}) &= - \left(\beta_1' + \frac{3d_{cc}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta_1') \right) e^{\frac{2\pi i}{3} k_2} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3} \\
VI_{23}(\vec{k}) &= VI_{32}(\vec{k}) = - \frac{\sqrt{3}d_{cc} d_{pp}}{4r^2} (\beta_1 - \beta_1') e^{\frac{2\pi i}{3} k_2} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3} \\
VI_{33}(\vec{k}) &= - \left(\beta_1' + \frac{d_{pp}^2}{4r^2} (\beta_1 - \beta_1') \right) e^{\frac{2\pi i}{3} k_2} e^{-\frac{\pi i}{2} k_3}
\end{aligned} \tag{III-9}$$

La matrice CM étant la même que celle du LiC_6

5) Courbes de dispersion de phonons des
Composés MC₆ 2 sites

a) paramètres du modèle

Compte tenu du faible nombre de résultats expérimentaux disponibles sur les MC₆ deux sites nous avons utilisé les résultats de Hwang et al⁽¹⁷⁾ pour calculer nos constantes de force. Ces constantes seront ensuite utilisées pour le calcul de l'ensemble des composés de la série.

α_1	α'_1	α_2	α_3	α'_3	β_1	β'_1
486	81.4	66.4	3.51	0.295	3.2	0.15

Table V-16 : Constantes de force(en N.m⁻¹)

b) Résultats

Les résultats obtenus sont donnés sur les figures V-14 à V-19.

De plus à l'aide de la matrice dynamique on peut calculer la densité d'état de phonons (figures V-20 à V-25) des différents composés qui servira au calcul des propriétés thermodynamiques (température de Debye et chaleur spécifique).

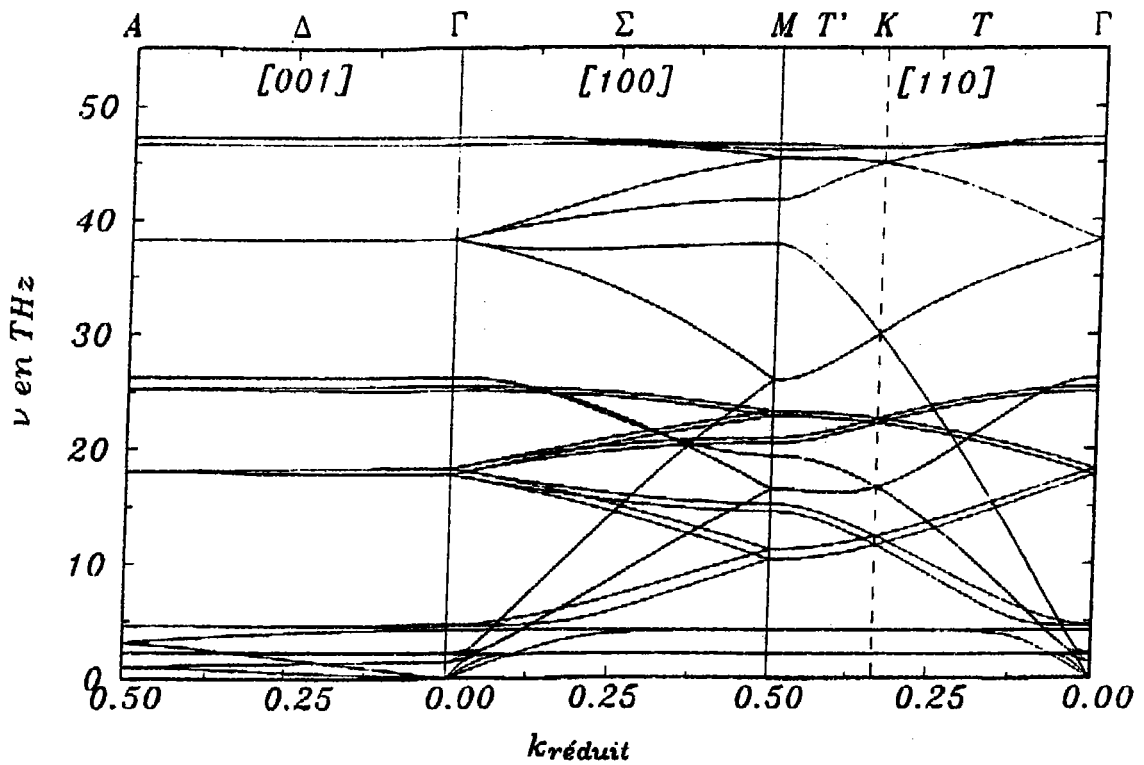


FIGURE V-14 : Courbes de dispersion de phonons du CaC_6

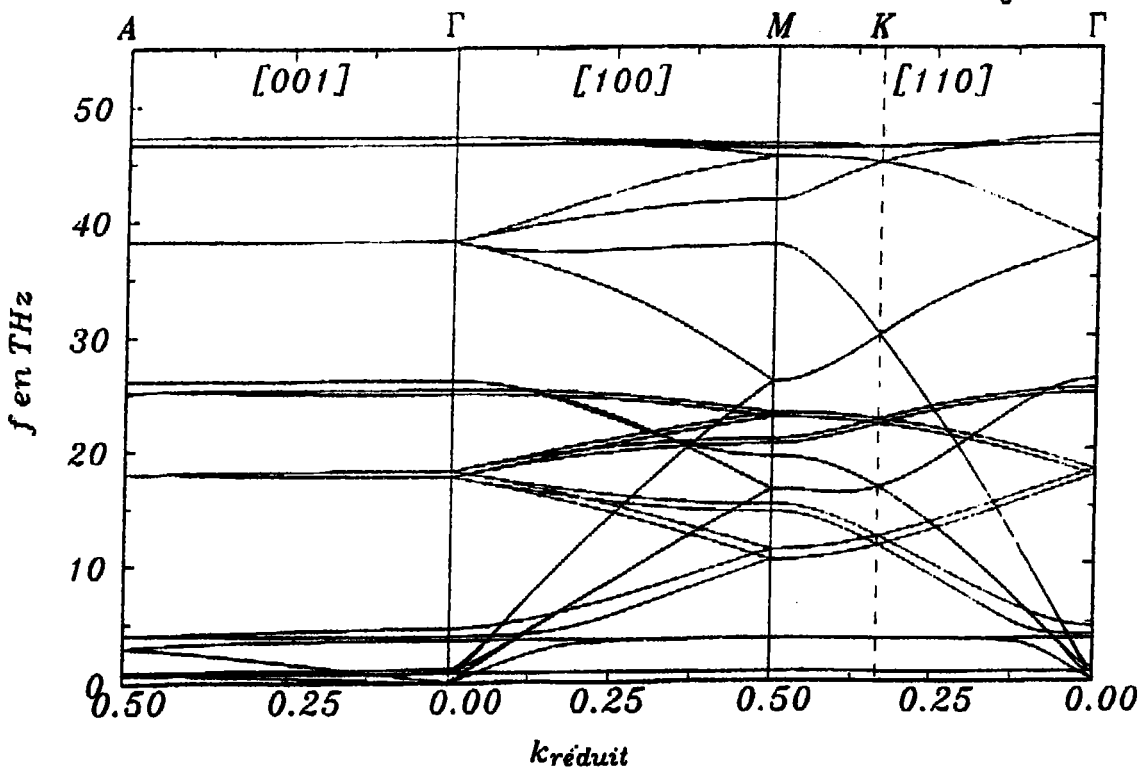


FIGURE V-15 : Courbes de dispersion de phonons du BaC_6

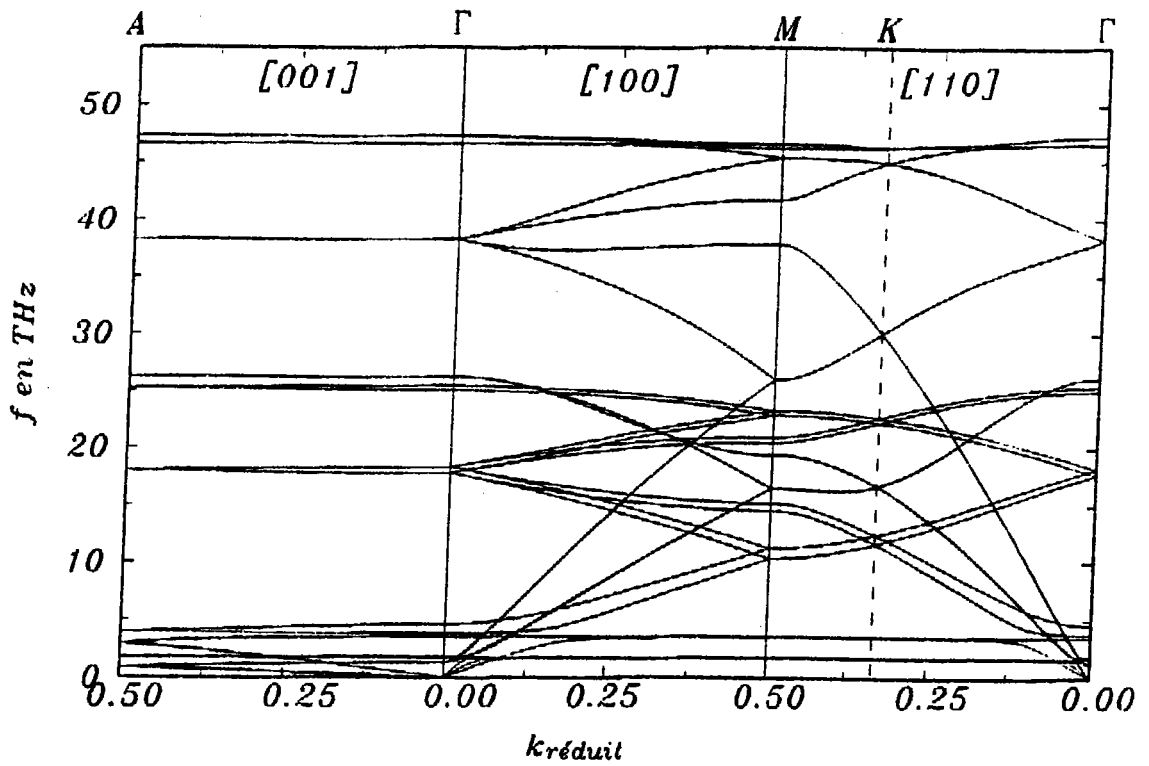


FIGURE V-16 : Courbes de dispersion de phonons du SrC₆

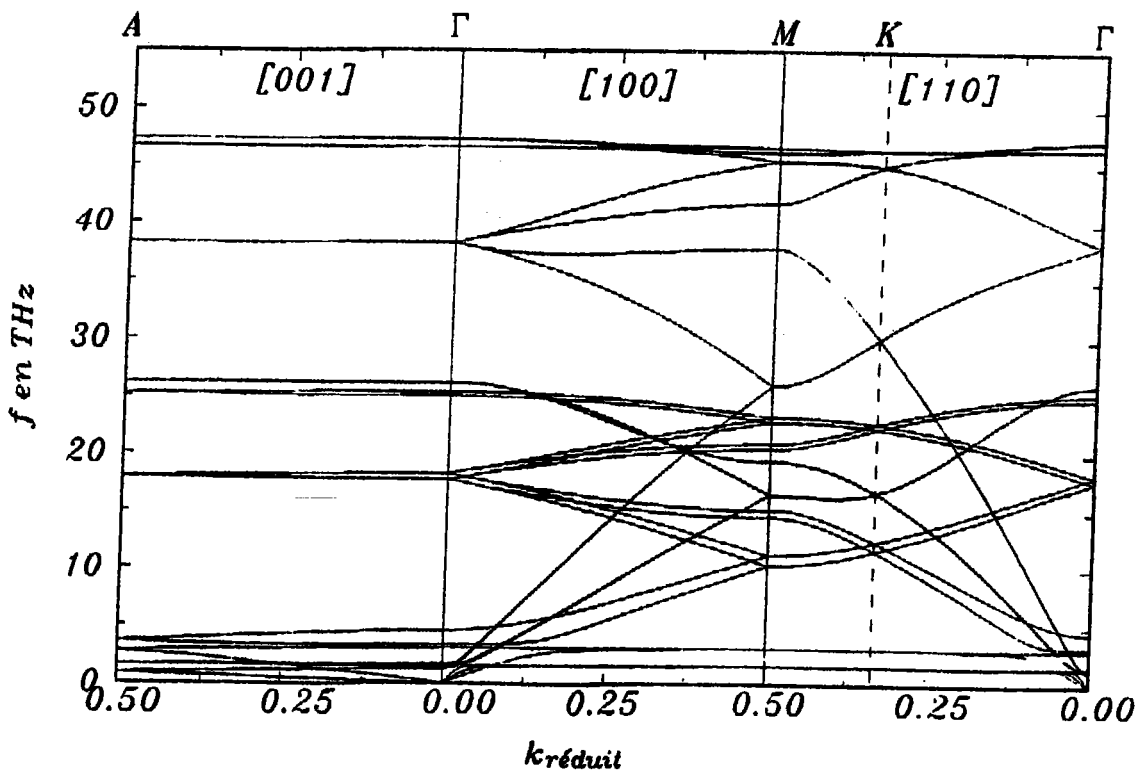


FIGURE V-17 : Courbes de dispersion de phonons du SmC₆

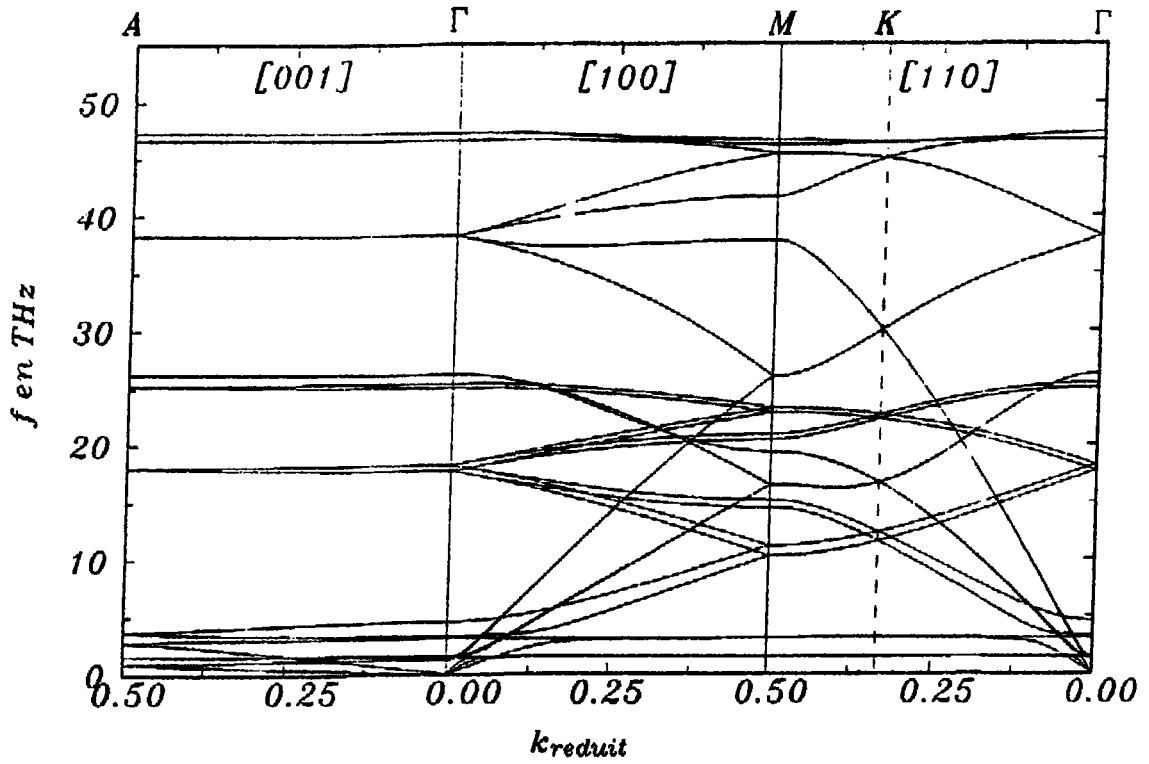


FIGURE V-18 : Courbes de dispersion de phonons du EuC_6

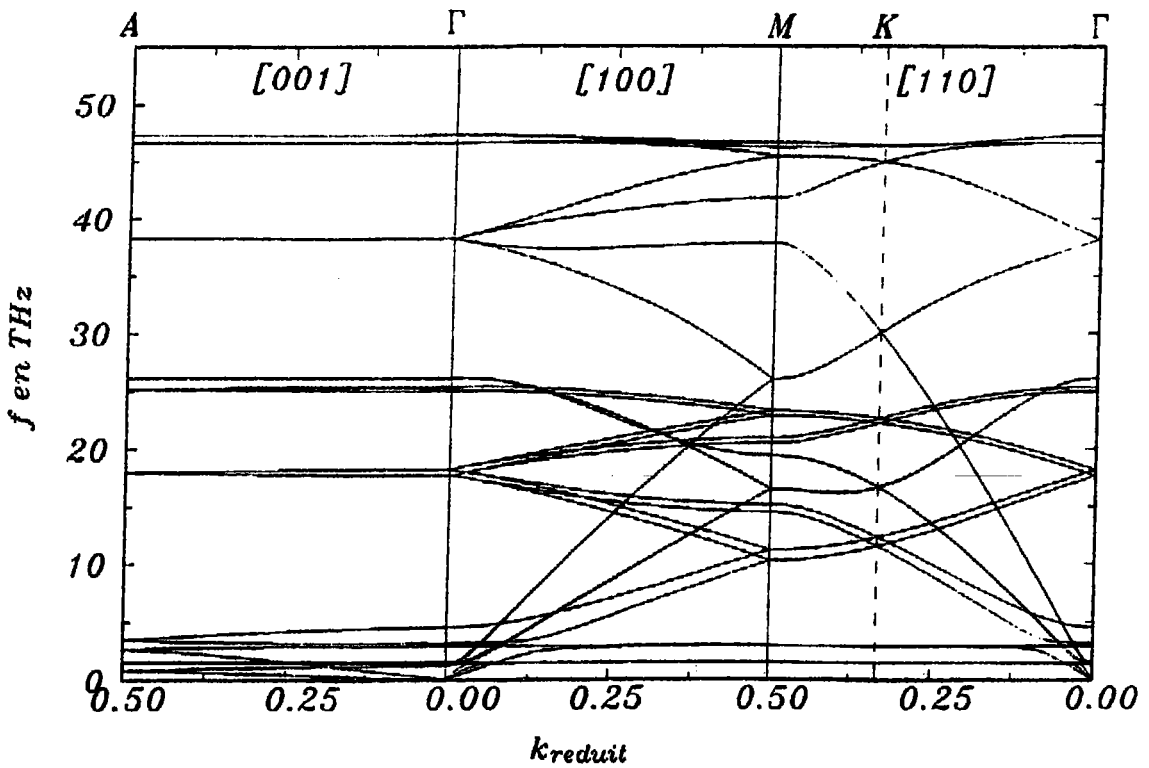


FIGURE V-19 : Courbes de dispersion de phonons du YbC_6

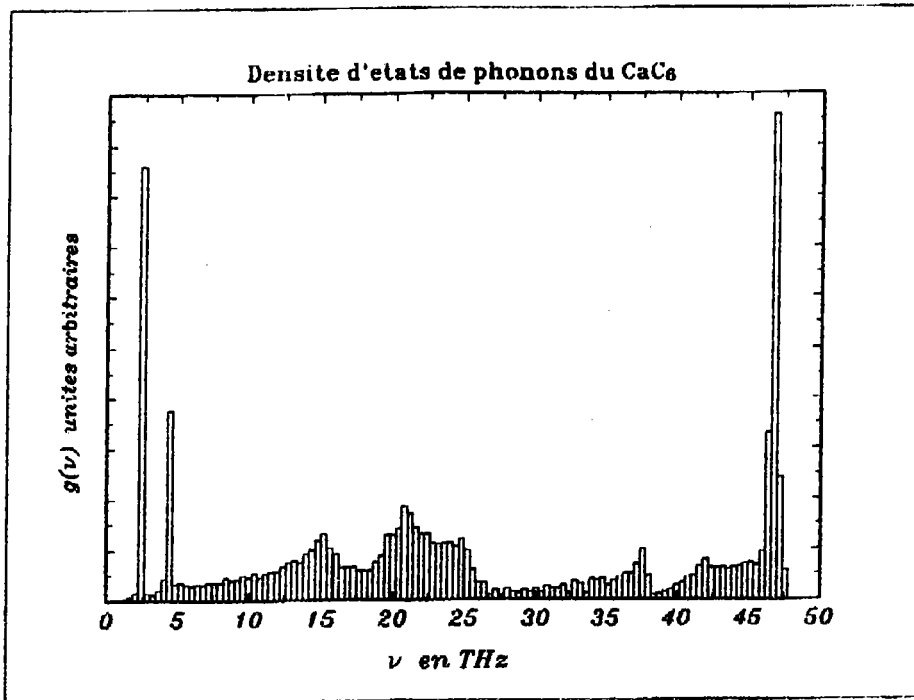


FIGURE V-20 : Densité d'états de phonons du CaC_6

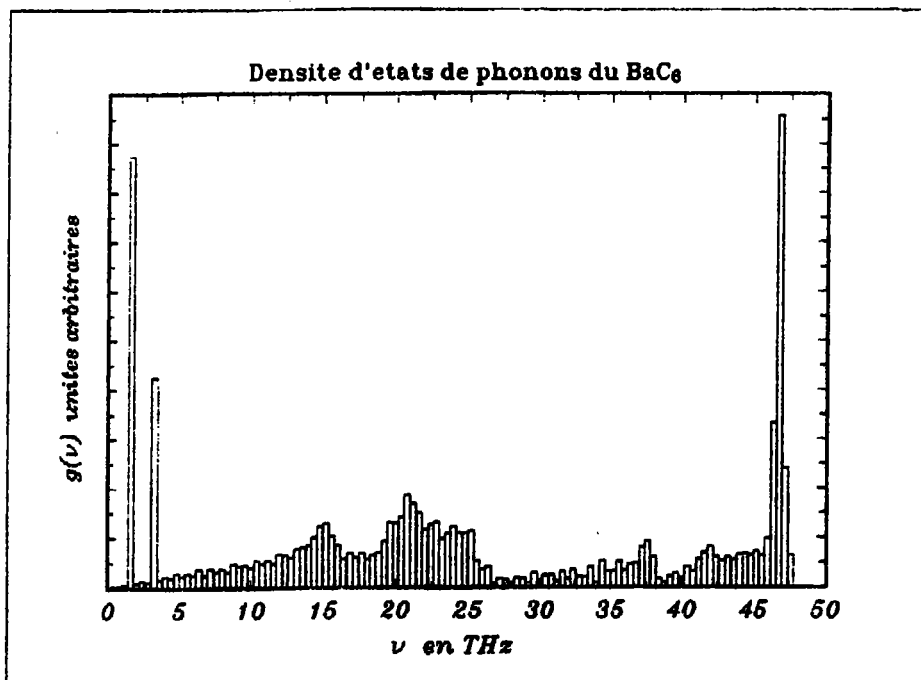


FIGURE V-21 : Densité d'états de phonons du BaC_6

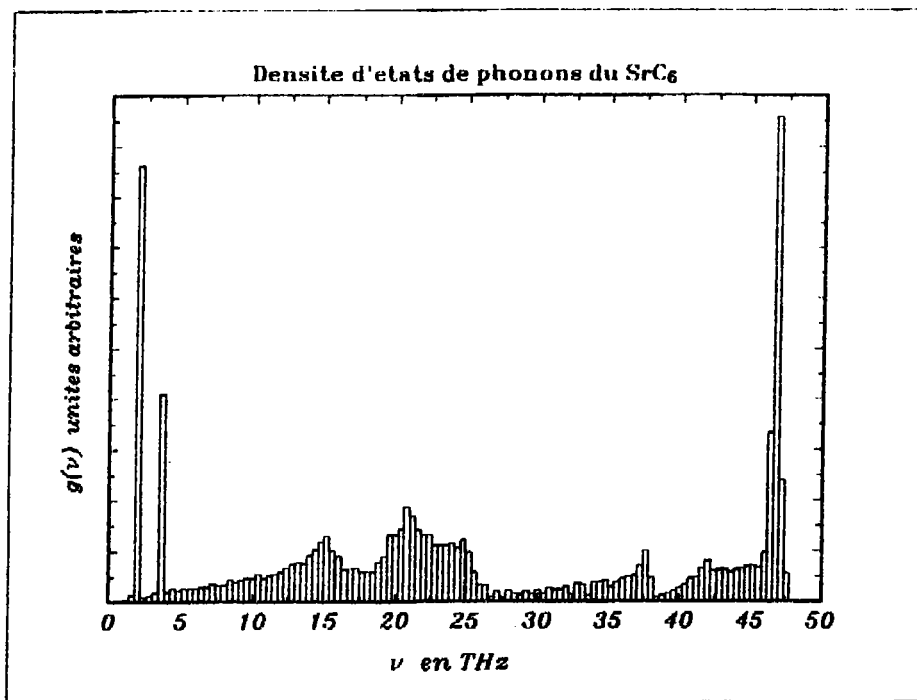


FIGURE V-22 : Densité d'états de phonons du SrC_6

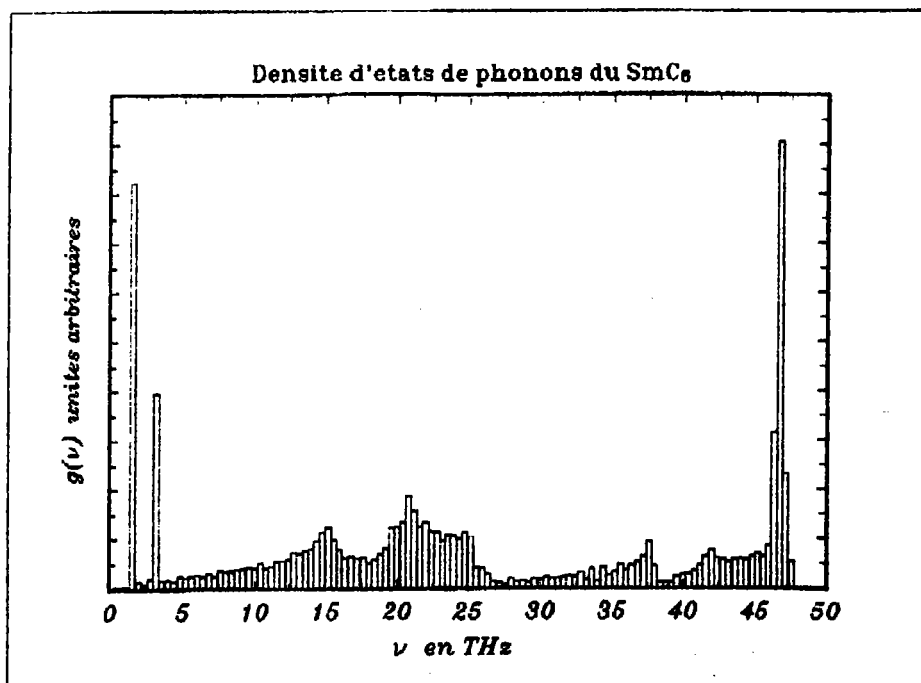


FIGURE V-23 : Densité d'états de phonons du SmC_6

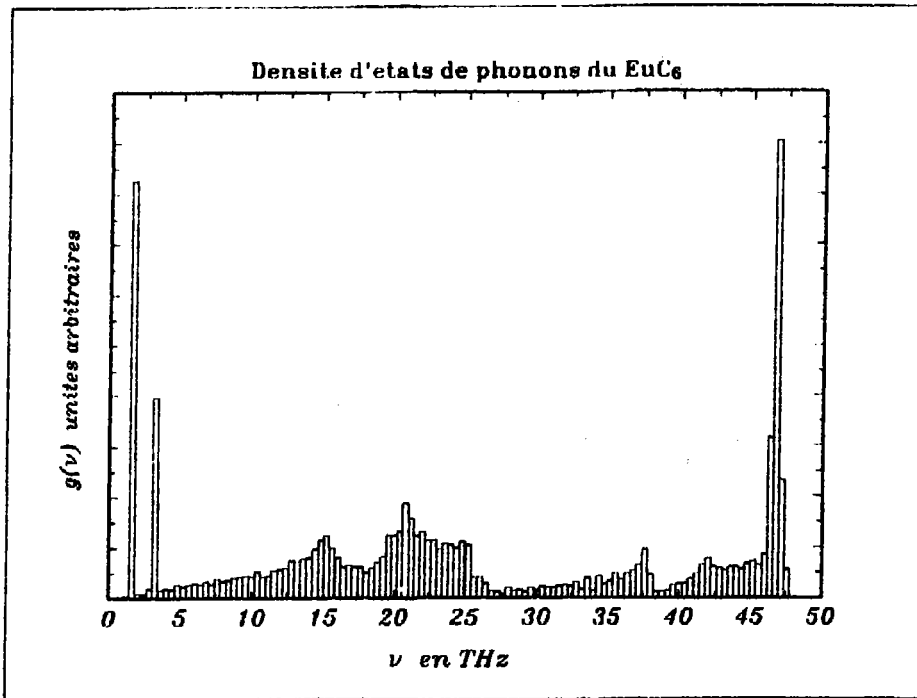


FIGURE V-24 : Densité d'états de phonons du EuC_6

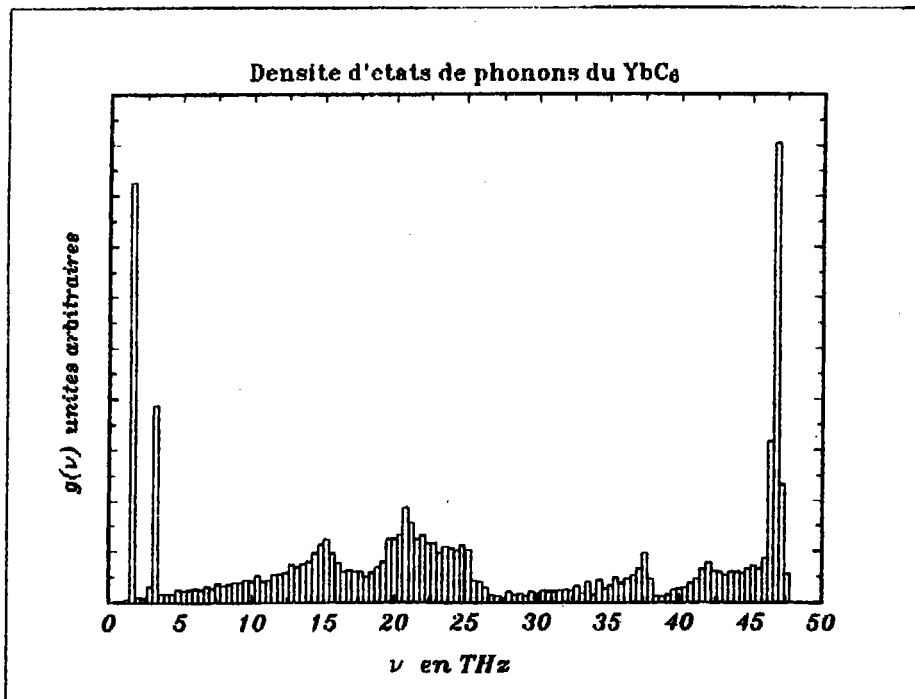


FIGURE V-25 : Densité d'états de phonons du YbC_6

6) Chaleur spécifique et température de Debye.

De même que précédemment la connaissance de la densité d'états des composés de type MC_6 2 sites nous permet de calculer leurs chaleurs spécifiques (voir figure V-26) :

$$C_v = k_B \sum_{\nu_1} \left(\frac{h\nu_1}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu_1/k_B T} g(\nu_1)}{\left(e^{h\nu_1/k_B T} - 1 \right)^2} \Delta\nu \quad (\text{III-10})$$

a) Développement en T^3 de C_v aux très basses températures ($T < 6K$)

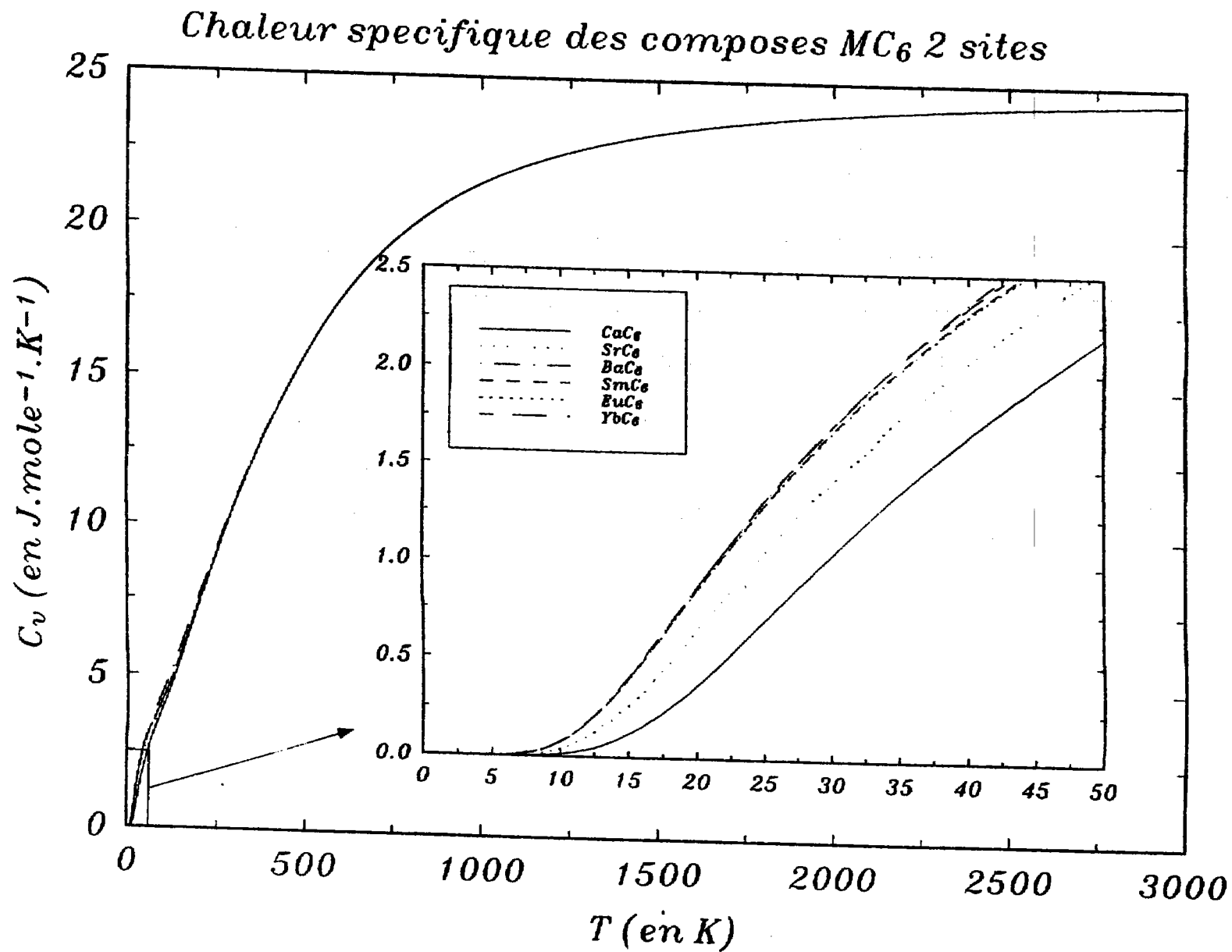
Du fait de la loi de variation de la chaleur spécifique au voisinage du zéro absolu nous pouvons, par développement en T^3 , estimer la température de Debye θ_D des MC_6 2 sites. La loi obtenue (pour un développement entre 1 et 6 K) est la suivante :

$$C_v = \gamma T^3 + \alpha T \quad (\text{III-11})$$

Ce développement nous permet de calculer la température de Debye des composés :

	CaC_6	BaC_6	SrC_6	SmC_6	EuC_6	YbC_6
γ	$9.70 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$2.10 \cdot 10^{-5}$	$1.77 \cdot 10^{-5}$	$1.85 \cdot 10^{-5}$	$1.84 \cdot 10^{-5}$
θ_D	585	565	452	479	472	472

Table V-17: Valeurs de θ_D

FIGURE V-26: Chaleur spécifique des composés MC_6 2 sites

b) Développement de C_v aux températures intermédiaires ($T \in [7,100]$ K)

Afin de pouvoir comparer le comportement du MC_6 à celui du graphite nous allons essayer d'approximer la chaleur spécifique aux températures intermédiaires par une loi de la forme :

$$C_v = \beta T^n \quad (\text{III-12})$$

Les valeurs trouvées pour le coefficient n sont :

	CaC_6	BaC_6	SrC_6	SmC_6	EuC_6	YbC_6
n	2.82	2.26	2.062	2.031	2.025	2.029

Table V-18: Valeurs de l'exposant n

Cette table ainsi que la figure V-27 nous permettent de remarquer que plus la masse de l'atome inséré est grande et plus le composé possède un caractère bidimensionnel marqué (du CaC_6 que l'on peut considérer comme tridimensionnel au YbC_6 qui est quasi-bidimensionnel).

Cette tendance peut être expliquée en considérant que le plan d'atome devient de plus en plus massique et que par conséquent ses vibrations (dont la fréquence décroît avec la masse voir courbes V-14 à V-19) ne peuvent plus interférer avec les vibrations des plans de graphite (qui possèdent des fréquences de vibration très élevées) et donc on se retrouve dans le cas de plan vibrant indépendamment; le plan de nature différente se plaçant entre deux plans de même nature servant à isoler le système.

Cette tendance devra bien entendu être vérifiée lorsque des mesures de chaleur spécifique dans ces matériaux auront été réalisées.

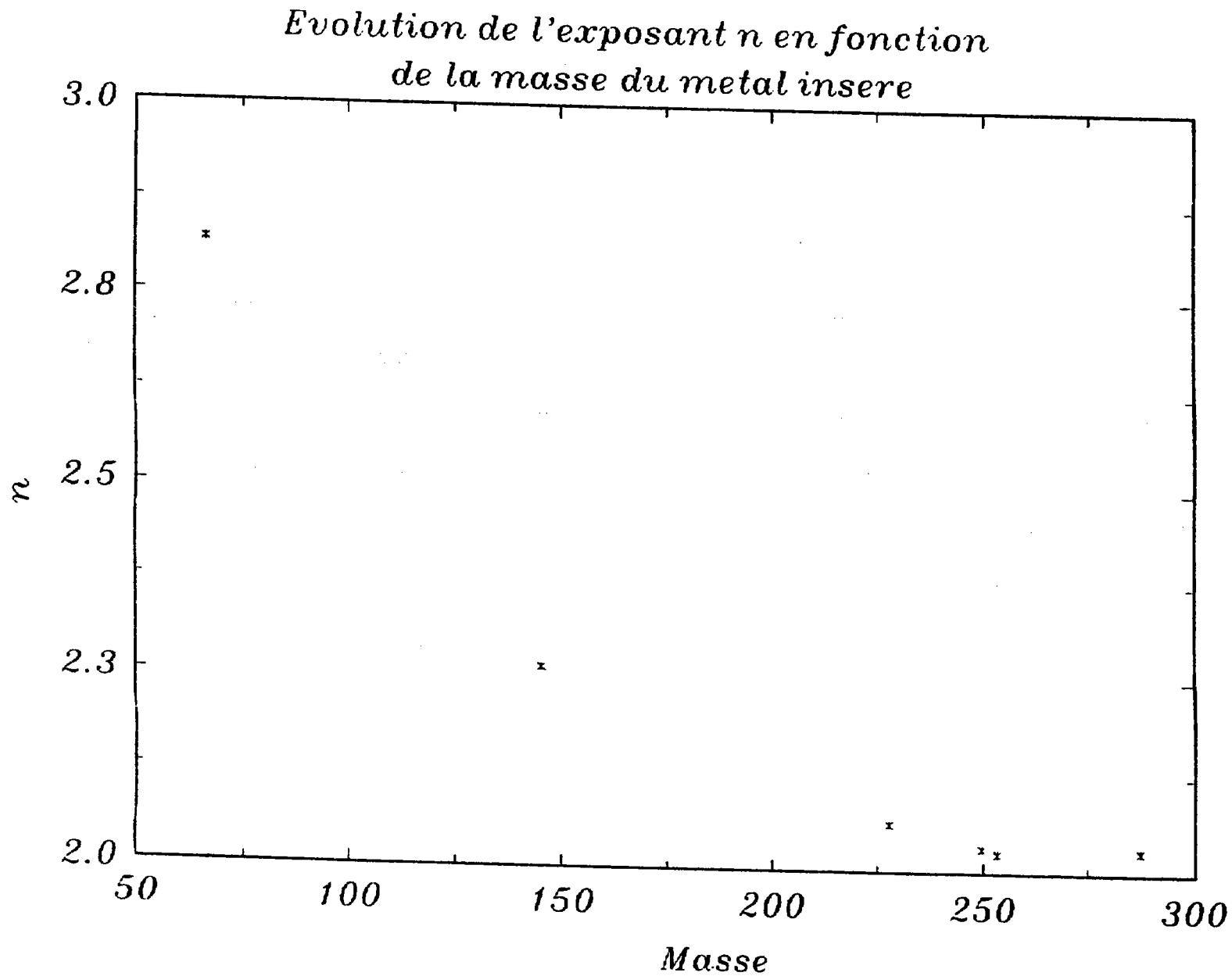


FIGURE V-27: Evolution de l'exposant n en fonction de la masse pour les composés MC_6 2 sites

7) constantes d'élasticité des MC₆ 2 sites

Etant donné que le graphite et les MC₆ 2 sites possèdent tous deux une symétrie hexagonale les relations calculées précédemment pour le graphite restent ici valables. A savoir :

a) Direction [100]

Dans cette direction on a $k_1=k$, $k_2=k_3=0$. Dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_1=A$, $A_2=A_3=0$ on obtient :

$$C_{11} k_1^2 = \rho \omega_{L[100]}^2 \quad (\text{III-13})$$

$$\text{et donc : } C_{11} = \rho \frac{\omega_{L[100]}^2}{k_1^2} \quad (\text{III-14})$$

Or dans le cas de la structure qui nous intéresse :

$$k_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} k_{\text{réduit}} = \frac{4\pi}{3d_{cc}\sqrt{3}} k_{\text{réduit}} \quad (\text{III-15})$$

Ce qui nous donne :

$$C_{11} = \rho \frac{v_{L[100]}^2}{k_{\text{réduit}}^2} \cdot \frac{27 d_{cc}^2}{4} \quad (\text{III-16})$$

Le terme $v_{L[100]}^2 / k_{\text{réduit}}^2$ représentant la pente de la courbe LO dans la direction [100].

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement selon l'axe y ($A_2=A$, $A_1=A_3=0$) :

$$C_{66} k_1^2 = \rho \omega_{T[100]}^2 \quad (\text{III-17})$$

$$\text{et donc : } C_{66} = \rho \frac{v_{T[100]}^2}{k_{1\text{réduit}}^2} \cdot \frac{27 d_{cc}^2}{4} \quad (\text{III-18})$$

b) Direction [001]

Dans cette direction on a $k_3=k$, $k_1=k_2=0$. Dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_3=A$, $A_1=A_2=0$ on obtient :

$$C_{33} k_3^2 = \rho \omega_L^2 \quad (\text{III-19})$$

$$\text{et donc : } C_{33} = \rho \frac{v_{L[001]}^2}{k_{3\text{réduit}}^2} \cdot 4 d_{pp}^2 \quad (\text{III-20})$$

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement $A_3=0$, $A_1=A_2=A/\sqrt{2}$ on obtient :

$$C_{44} k_3^2 = \rho \omega_T^2 \quad (\text{III-21})$$

Cette pulsation ω_T étant dégénérée deux fois ce qui est conforme à ce que l'on observe dans la direction [001] pour les MC_6 et donc :

$$C_{44} = \rho \frac{v_{T[001]}^2}{k_{3\text{réduit}}^2} \cdot 4 d_{pp}^2 \quad (\text{III-22})$$

Compte tenu de ces expressions ainsi que des pentes à l'origine des branches de dispersion de phonons dans les directions considérées on obtient pour les valeurs des constantes d'élasticité (en $10^{10} \cdot \text{m}^{-2}$) :

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
CaC_6	101	9.9	0.85	35
BaC_6	134	15.0	1.05	46
SrC_6	166	21.0	1.17	57
SmC_6	202	19.4	1.36	69
EuC_6	191	20.8	1.45	66
YbC_6	223	20.0	1.49	77

Table V-19 : Valeur des constantes d'élasticité

8) Conclusion

Bien que cette étude ait été réalisée quasiment sans aucune donnée expérimentale , et qu'elle demande donc à être confirmée, il ressort les éléments suivants:

- d'une part que l'influence de la masse est primordial sur le caractère bidimensionnel du composé. En effet comme nous l'avons expliqué précédemment plus la masse de l'inséré est importante et plus la fréquence de vibration des atomes de ces plans est faible ; la fréquence de vibration des atomes de carbone dans le plan étant très importante étant donné le caractère fortement covalent des liaisons il y a donc un fort découplage entre les deux type de plans. Ce découplage induit donc des mode quasiment localisés dans les plans et donc un caractère quasi bidimensionnel du composé;

- d'autre part qu'il doit exister , du fait de la forte ressemblance tant au niveau des courbes de chaleur spécifique qu'au niveau de la température de Debye ainsi qu'au niveau des constantes d'élasticité pour les composés d'insertion à base de terres rares, une grande similitude au niveau des propriétés de ces trois composés.

Cette étude bien que montrant des propriétés fort intéressantes n'est que prospective et, nous ne le rapellerons jamais assez, doit être confirmée par des expériences ultérieures.

IV- ETUDE DYNAMIQUE DES COMPOSES DE TYPE MC₈

1) Introduction

L'étude expérimentale et théorique de ces composés à été réalisée de manière intensive durant ces vingt dernières années. En effet ceux-ci ont été étudiés tant au niveau de leurs courbes de dispersion de phonons (tant au niveau théorique^(12,18,19) qu'expérimental^(13,14,20-26)) qu'au niveau de leurs propriétés électroniques.

La structure du KC₈ ou du RbC₈ est de type MC₈ 4 sites mais du fait de la complexité du groupe de symétrie lié à cette structure (72 atomes ce qui correspond à une matrice dynamique de rang 216 à coefficients complexes) nous avons été obligé de supposer que cette structure était identique à celle du CsC₈ à savoir MC₈ 3 sites (ce qui n'est pas totalement hypothétique en effet la phase haute température de cette structure est effectivement de type MC₈ 3 sites.

Cette structure nous conduira donc à calculer une matrice dynamique de rang 81 (27 atomes possédant chacun trois degrés de liberté). Afin d'éviter de surcharger les courbes de dispersion de phonons et étant donné que les courbes nous intéressant plus particulièrement pour le calcul des constantes d'élasticité sont les courbes des directions [100] et [001] nous ne les tracerons que selon celles-ci.

2) Etude de la structure MC₈

a) Structure

Comme nous l'avons dit précédemment nous considérerons ici que les structures du KC₈ et du RbC₈ sont identiques à celle du CsC₈ à savoir de type MC₈ trois sites. Cette structure est composée comme précédemment par une succession de plans de graphite et d'insérés les différents atomes alcalins insérés ne se projetant selon l'axe z que tout les trois plans. Cette structure est notée *AaBβγδa* *a* étant le premier plan d'insérés *β*

trois plans. Cette structure est notée $\alpha\alpha\beta\beta\gamma\alpha$ α étant le premier plan d'insérés β le deuxième et γ le troisième.

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

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} \quad (\text{IV-1})$$

$$\text{avec : } a = 2\sqrt{3}d_{cc} \quad \text{et} \quad c = d_{pp} \quad (\text{IV-2})$$

Les atomes de différents plans sont notés par les lettres de A à X (A à H pour les atomes du premier plan puis I à P et enfin Q à X) quant aux atomes insérés nous les noterons par la lettre des plans auxquels ils appartiennent à savoir α , β et γ . Leurs position sont ($z=0$ premier plan, $z=1/3$ pour le second et $z=2/3$ pour le dernier) :

Atome	Positions		
A, I, Q	1/6	1/3	z
B, J, R	1/3	2/3	z
C, K, S	2/3	5/6	z
D, L, T	5/6	2/3	z
E, M, U	2/3	1/3	z
F, N, V	1/3	1/6	z
G, O, W	5/6	1/6	z
H, P, X	1/6	5/6	z
α	1/2	1/2	1/6
β	0	1/2	1/2
γ	1/2	0	5/6

Table V-20 : position des atomes dans les composés de type MC_8

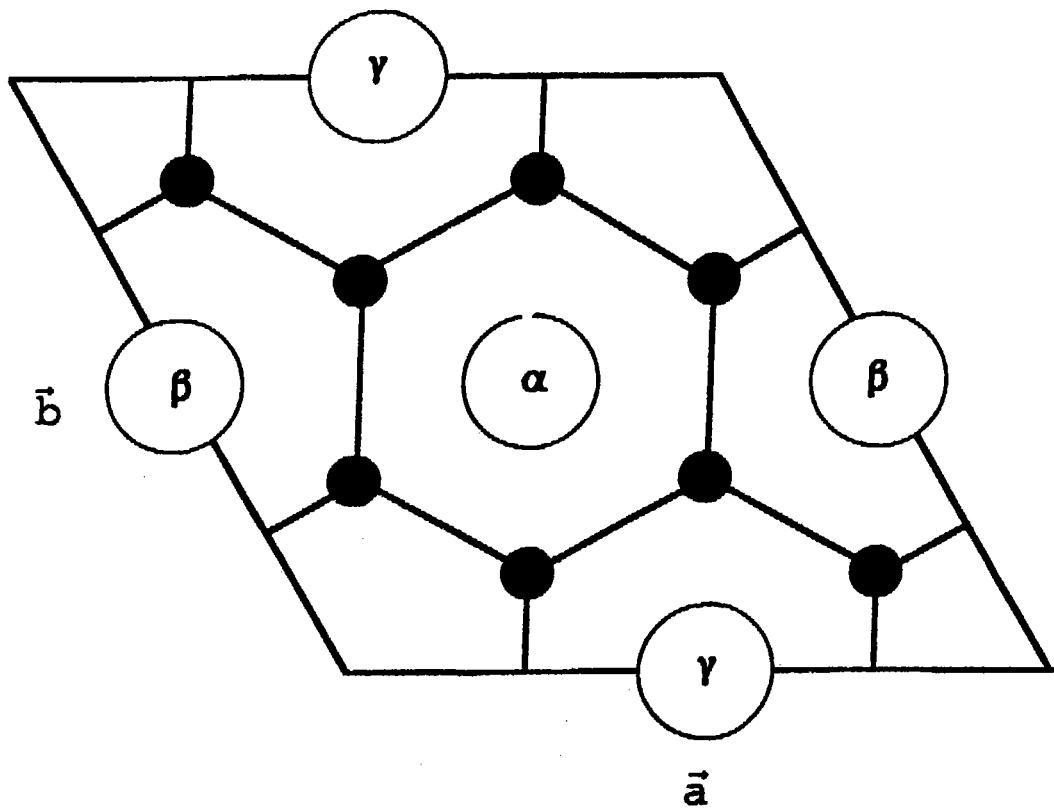


Figure V-28 : Structure plane MC_8 3 sites

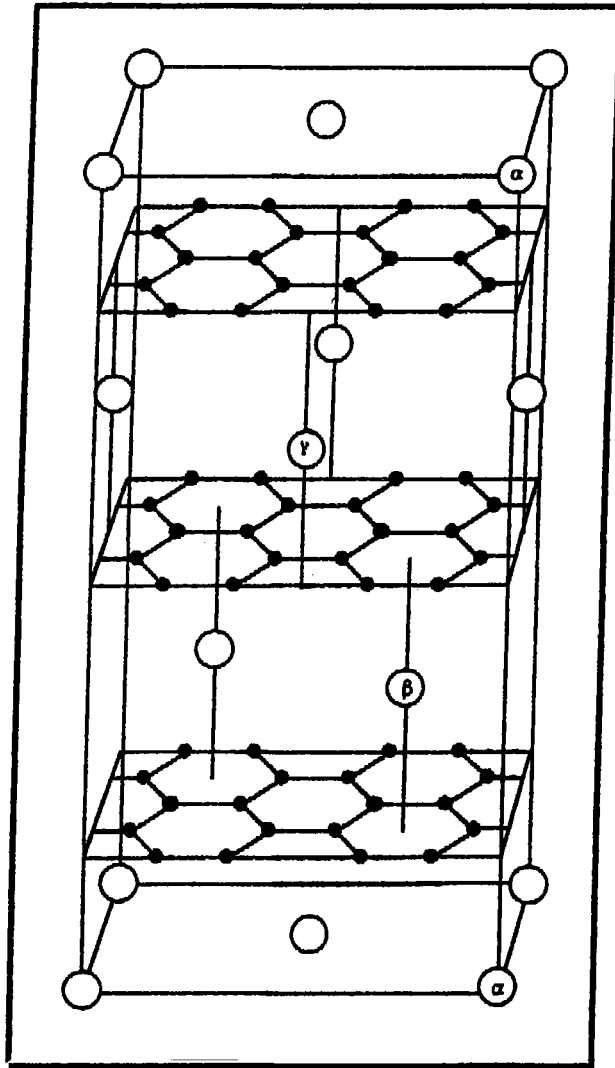


Figure V-29 : maille tridimensionnelle MC_8 3 sites

b) Le modèle dynamique des composés MC₈ 3 sites

De même que précédemment nous définissons les constantes de force pour les interactions entre les atomes de la matrice graphitique ainsi que les atomes alcalins insérés à l'aide des constantes de force suivantes :

- α_1 et α'_1 pour les premiers voisins dans le plan;
- α_2 pour les seconds voisins entre plans;
- α_3 et α'_3 pour les premiers voisins entre plans.

A ceci nous rajoutons les constantes de force β_1 et β'_1 représentant les interactions entre atomes de carbone et d'alcalin inséré.

De façon à simplifier l'écriture de la matrice dynamique nous allons décomposer les différents type d'interactions à savoir :

- carbone-carbone
- carbone-inséré

Et donc on écrit la matrice dynamique sous la forme d'une somme de deux matrices :

$$D(\vec{k}) = D_{cc}(\vec{k}) + D_{ci}(\vec{k}) \quad (\text{IV-3})$$

c) Calcul de la matrice dynamique**α) Matrice d'interaction Carbone Carbone**

Compte tenu des positions relatives des différents atomes de carbone dans la maille des composés MC₈ 3 sites la matrice dynamique représentant les interactions carbone-carbone s'écrit :

β) Matrice d'interaction Carbone Inséré

La matrice relative aux interactions carbone-inséré s'écrit :

$$D_{oi}(\vec{k}) = \begin{pmatrix}
 \alpha_A 0 d \\
 0 \alpha_B 0 0 0 0 0 0 a^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 f \\
 0 0 \alpha_C 0 0 0 0 0 0 b^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 \alpha_D 0 b \\
 0 0 0 0 \alpha_E 0 0 0 0 c^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 e \\
 0 0 0 0 0 \alpha_F 0 0 d^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 \alpha_G 0 e^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 c \\
 0 0 0 0 0 0 0 \alpha_H f^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 a \\
 0 a b 0 c d e f \mathcal{E} 0 c^* d^* 0 a^* b^* f^* e^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 \alpha_I 0 0 0 0 0 0 0 f^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 c 0 \alpha_J 0 0 0 0 0 0 0 d^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 d 0 0 \alpha_K 0 0 0 0 0 0 c^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \alpha_L 0 0 0 0 0 e^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 \alpha_M 0 0 0 0 b^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 b 0 0 0 0 \alpha_N 0 0 a^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 f 0 0 0 0 \alpha_O 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 e 0 0 0 0 \alpha_P 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 f d c e b a 0 0 \mathcal{E} e^* b^* a^* f^* d^* c^* 0 0 0 \\
 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 e \alpha_Q 0 0 0 0 0 0 0 b^* \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 a 0 \alpha_R 0 0 0 0 0 e^* \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 b 0 0 \alpha_S 0 0 0 0 0 0 \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 f 0 0 0 \alpha_T 0 0 0 0 d^* \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 d 0 0 0 0 \alpha_U 0 0 0 0 f^* \\
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 c 0 0 0 0 0 \alpha_V 0 0 0 0 \\
 0 \alpha_W 0 a^* \\
 0 \alpha_X c^* \\
 d^* f^* 0 b^* e^* 0 c^* a^* 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 b e 0 d f 0 a c \mathcal{E}
 \end{pmatrix} \tag{IV-7}$$

Chaque élément dans les trois matrices précédentes est en fait une matrice 3x3.

d) Courbes de dispersion de phonons des composés MC₈α) paramètres du modèle

De façon à obtenir la meilleure correspondance possible entre les fréquences expérimentales et théoriques nous avons pris comme paramètres du modèle :

	α_1	α'_1	α_2	α_3	α'_3	β_1	β'_1
KC ₈	491.5	83.6	66.7	3.51	0.242	3.5	0.25
RbC ₈						4.2	0.28
CsC ₈						5.6	0.35

Table V-21 : Constantes de force (en N.m⁻¹)

β) Résultats

Pour les différents composés nous obtenons les courbes de dispersion de phonons. Celles-ci montrent un bon accord avec les résultats obtenus par H. Zabel et al^(13-14, 23-26).

De même que précédemment on calcule ensuite la densité d'état de phonons du composé par diagonalisation de la matrice dynamique en un grand nombre de points, éléments de la partie irréductible de la première zone de Brillouin.

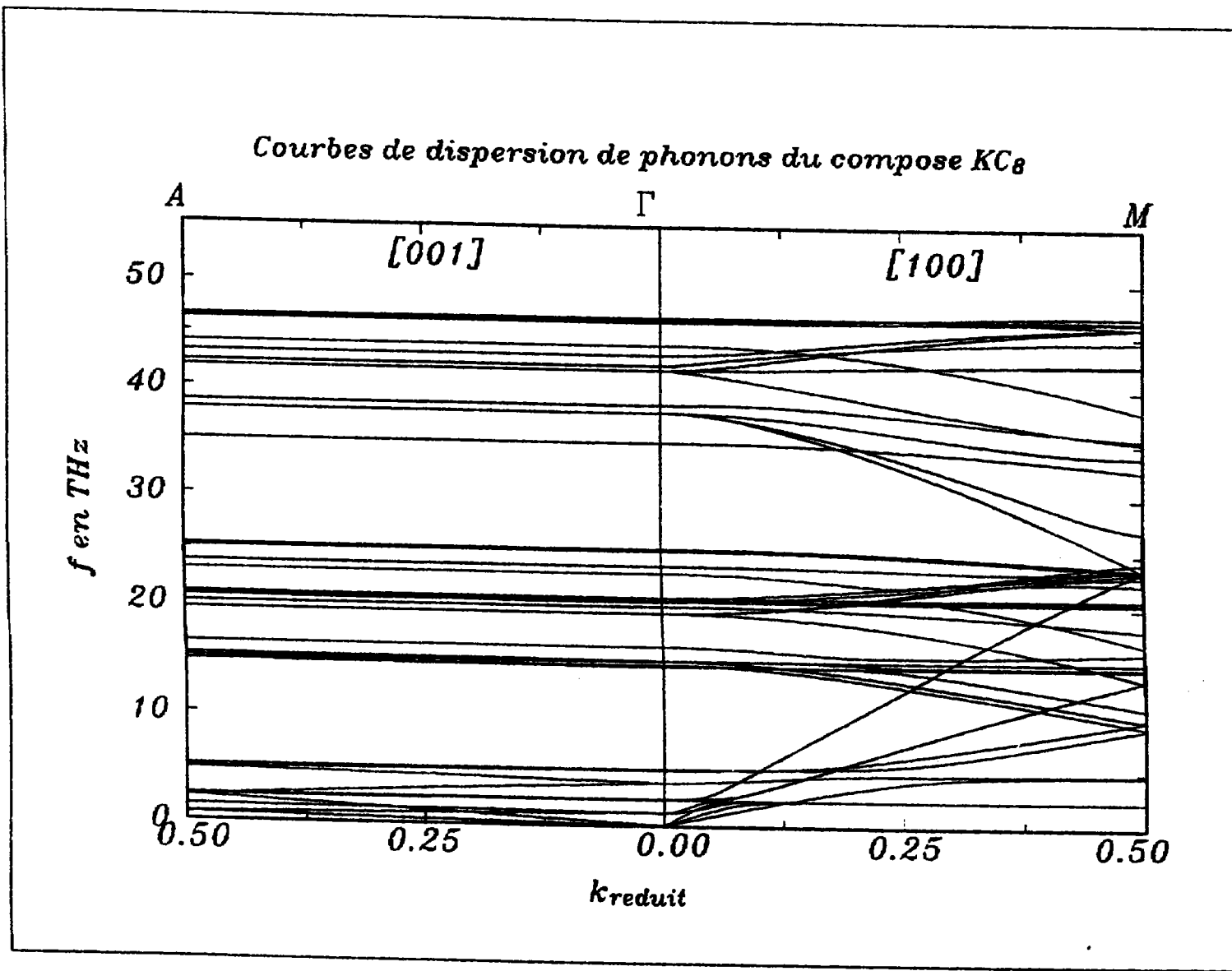
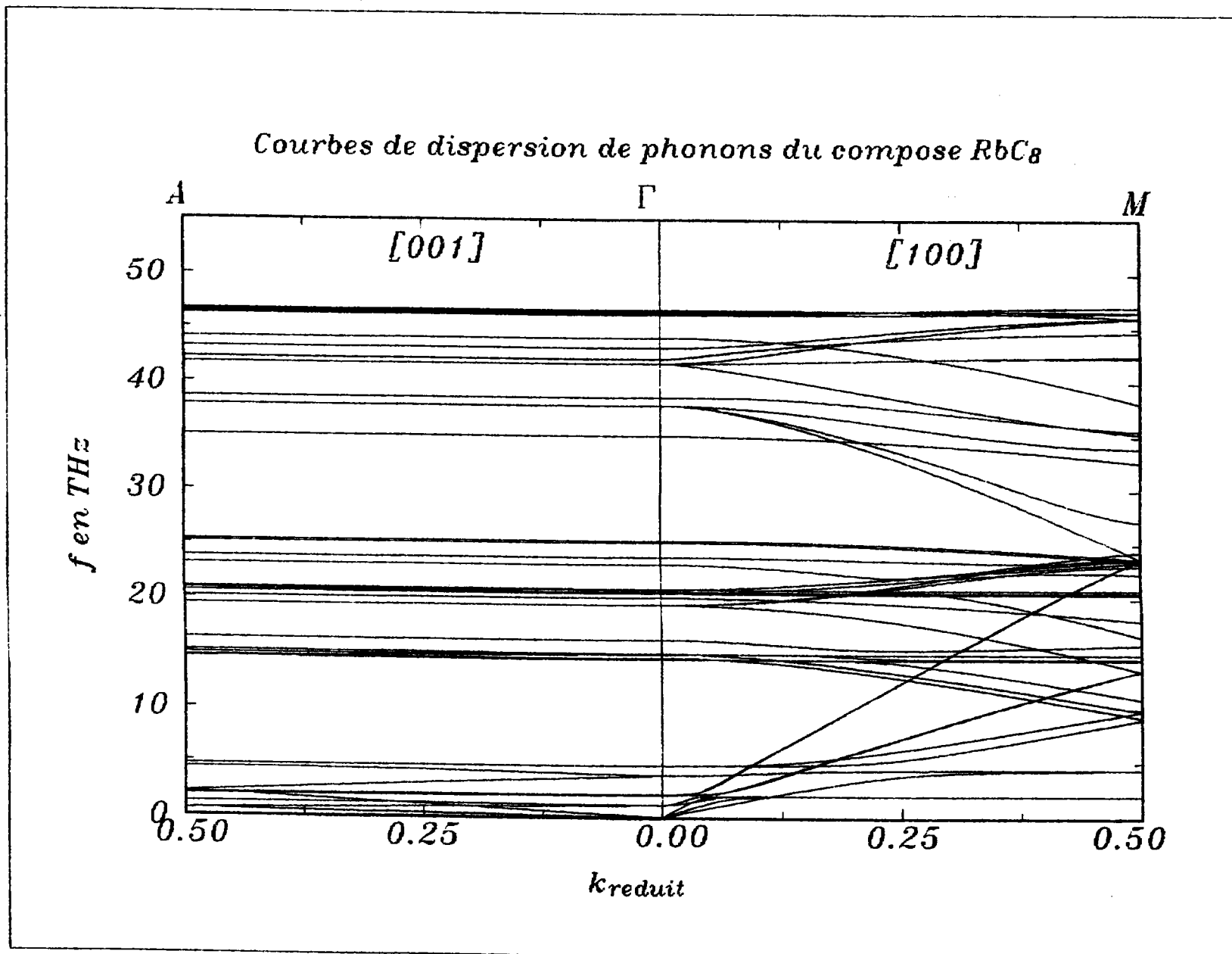
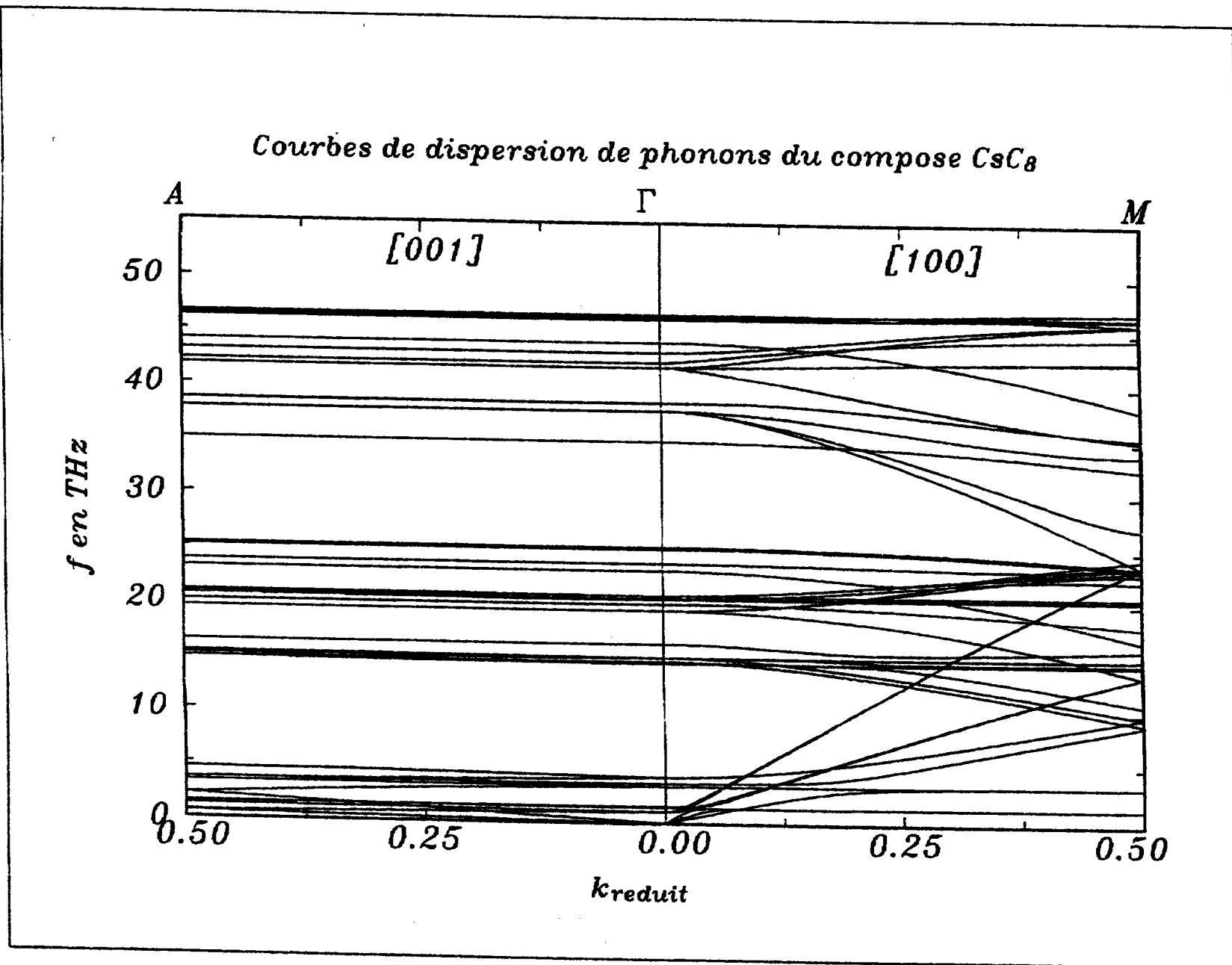


FIGURE V-30: Courbes de dispersion de phonons du KC_8

FIGURE V-31 : Courbes de dispersion de phonons du RbC_8

FIGURE V-32 : Courbes de dispersion de phonons du CsC₈

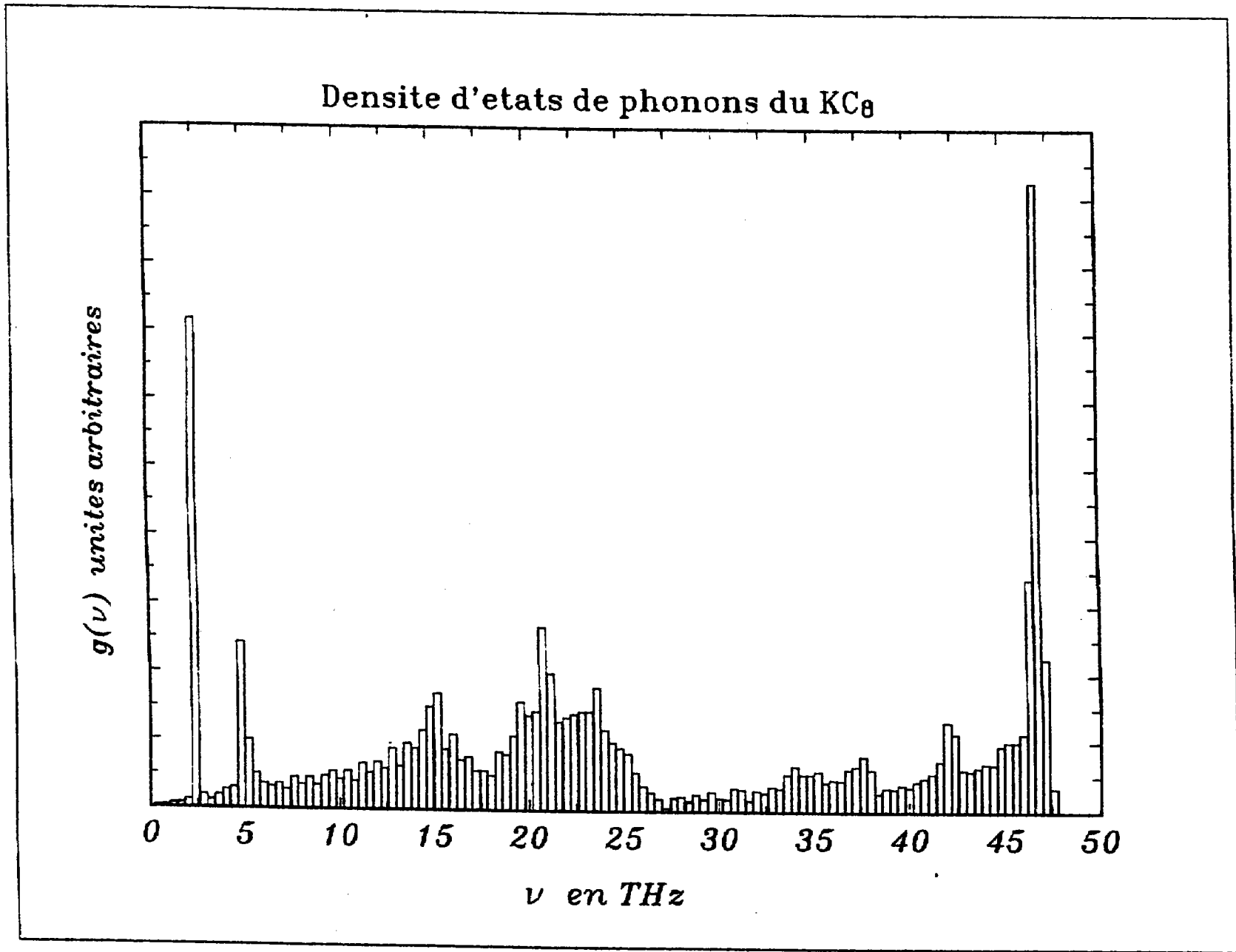


FIGURE V-33 : densité d'états phonons du KC_8

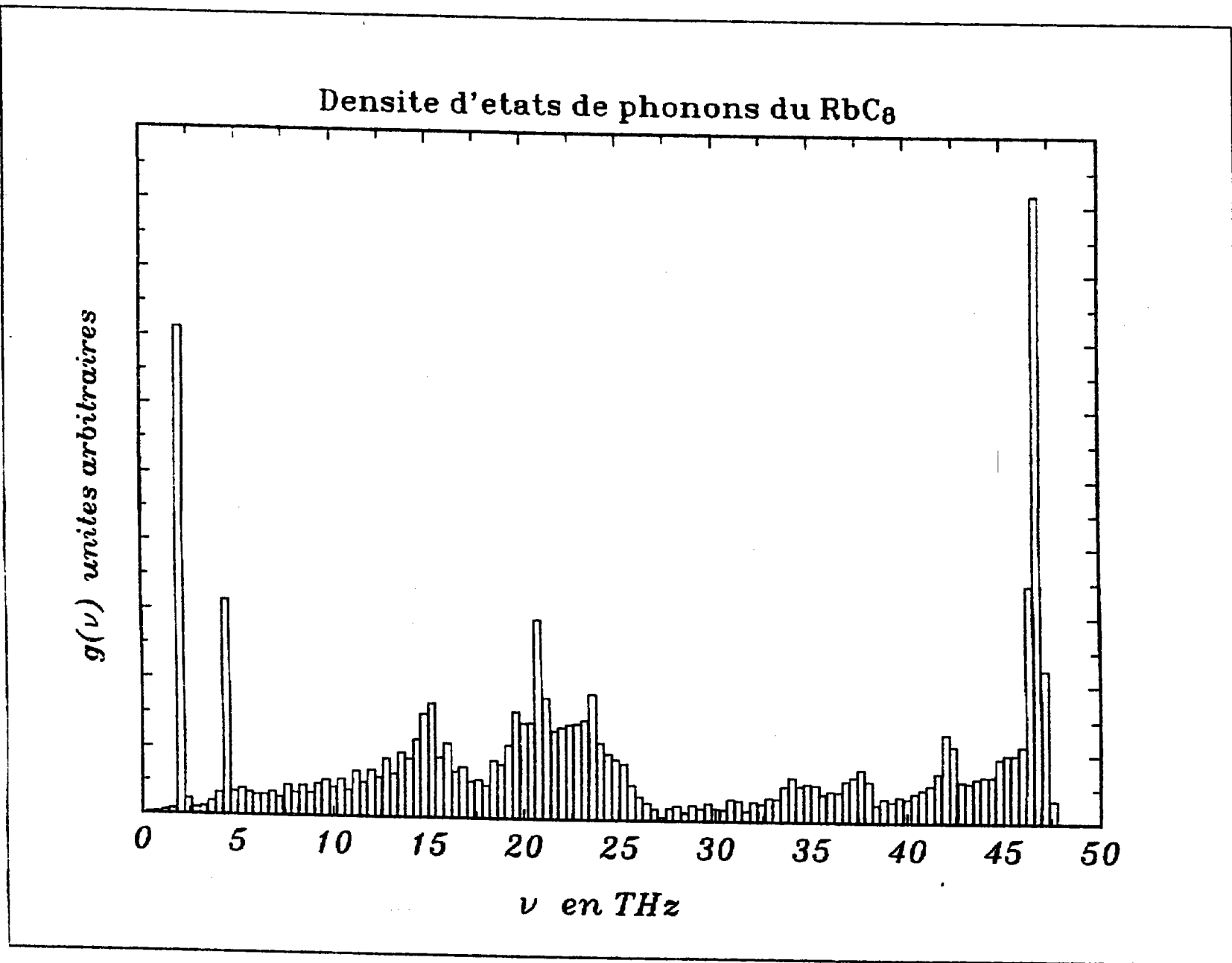


FIGURE V-34 : densité d'états phonons du RbC_8

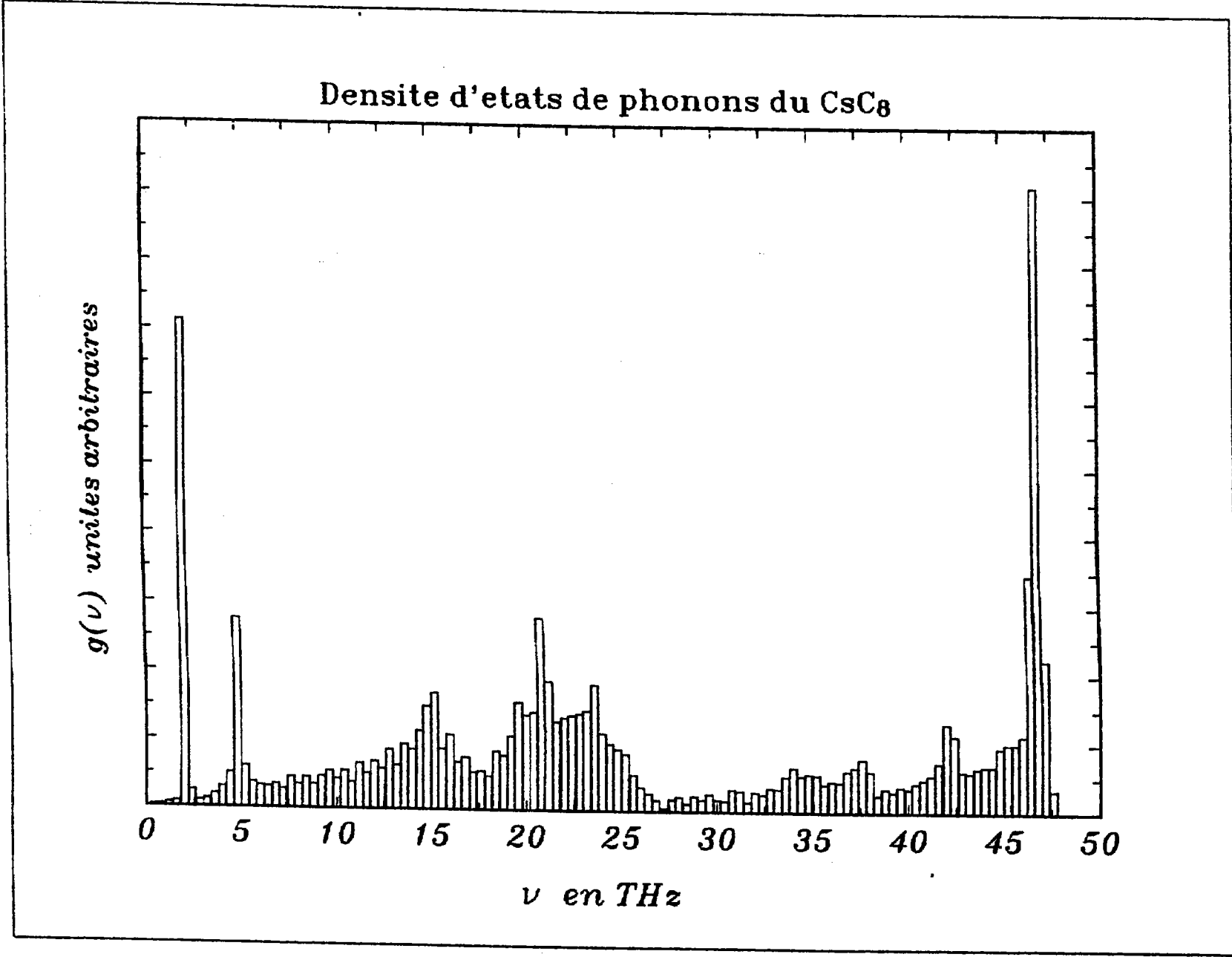


FIGURE V-35: densité d'états phonons du CsC₈

e) Chaleur spécifique et température de Debye.

De même que pour le graphite la connaissance de la densité d'états des composés KC_8 , RbC_8 et CsC_8 nous permet par utilisation de la relation (III-17) du chapitre II de calculer la chaleur spécifique des composés (voir figure V-36) :

$$C_V = k_B \sum_{\nu_1} \left(\frac{h\nu_1}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu_1/k_B T} g(\nu_1)}{\left(e^{h\nu_1/k_B T} - 1 \right)^2} \Delta\nu \quad (IV-8)$$

α) Développement en T^3 de C_V aux très basses températures ($T < 6K$)

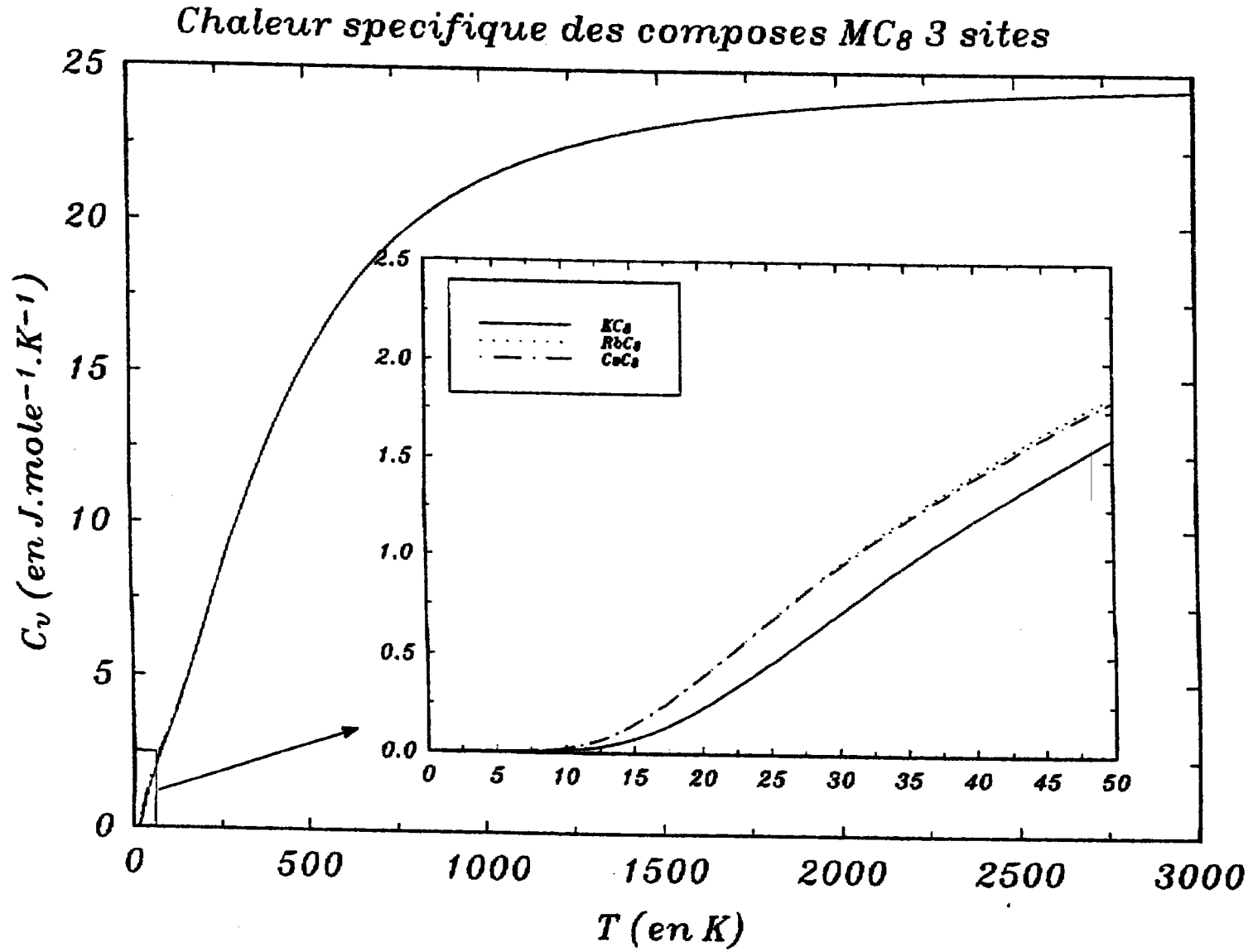
Du fait de la loi de variation de la chaleur spécifique au voisinage du zéro absolu nous pouvons, par développement en T^3 , estimer la température de Debye θ_D des composés KC_8 , RbC_8 et CsC_8 . La loi obtenue (pour un développement entre 1 et 6 K) est la suivante :

$$C_V = \gamma T^3 + \alpha T \quad (IV-9)$$

Ce résultat nous permet de calculer la température de Debye du composé :

	KC_8	RbC_8	CsC_8
γ	$7.79 \cdot 10^{-6}$	$6.23 \cdot 10^{-6}$	$7.79 \cdot 10^{-6}$
θ_D	292	314	321
Exp.	235	—	341

Table V-22: Valeurs de θ_D

FIGURE V-36 : Chaleur spécifique des composés MC_8 3 sites

β) Développement de C_v aux températures
intermédiaires ($T \in [7,100] \text{ K}$)

Afin de pouvoir comparer le comportement des MC_8 à celui du graphite nous allons essayer d'approximer la chaleur spécifique aux températures intermédiaires par une loi de la forme :

$$C_v = \beta T^n \quad (\text{IV-10})$$

Les valeurs trouvées pour ces coefficients sont :

Les valeurs trouvées pour le coefficient n sont :

	KC_8	RbC_8	CsC_8
n	2.98	2.52	2.49

Table V-23: Valeurs de l'exposant n

f) constantes d'élasticité des MC_8

Etant donné que le graphite et les MC_8 3 sites possèdent une symétrie hexagonale les relations calculées précédemment dans le cas du graphite restent ici valables. A savoir :

α) Direction [100]

Dans cette direction on a $k_1=k$, $k_2=k_3=0$. Dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_1=A$, $A_2=A_3=0$ on obtient :

$$C_{11} k_1^2 = \rho \omega_{L[100]}^2 \quad (\text{IV-11})$$

$$\text{et donc : } C_{11} = \rho \frac{\omega_{L[100]}^2}{k_1^2} \quad (\text{IV-12})$$

Or dans le cas de la structure qui nous intéresse :

$$k_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} k_{\text{iréduit}} = \frac{2\pi}{3d_{cc}} k_{\text{iréduit}} \quad (\text{IV-13})$$

Ce qui nous donne :

$$C_{11} = \rho \frac{v_{L[100]}^2}{k_{\text{iréduit}}^2} \cdot 9 d_{cc}^2 \quad (\text{IV-14})$$

Le terme $v_{L[100]}^2 / k_{\text{iréduit}}^2$ représentant la pente de la courbe LO dans la direction [100].

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement selon l'axe y ($A_2=A$, $A_1=A_3=0$) :

$$C_{66} k_1^2 = \rho \omega_{T1[100]}^2 \quad (\text{IV-15})$$

$$\text{et donc : } C_{66} = \rho \frac{v_{T1[100]}^2}{k_{\text{iréduit}}^2} \cdot 9 d_{cc}^2 \quad (\text{IV-16})$$

β) Direction [001]

Dans cette direction on a $k_3=k$, $k_1=k_2=0$. Dans le cas d'une onde polarisée longitudinalement $A_3=A$, $A_1=A_2=0$ on obtient :

$$C_{33} k_3^2 = \rho \omega_L^2 \quad (\text{IV-17})$$

$$\text{et donc : } C_{33} = \rho \frac{v_{L[001]}^2}{k_{3\text{réduit}}^2} \cdot 9d_{pp}^2 \quad (\text{IV-18})$$

Si on se place dans le cas d'une onde polarisée transversalement $A_3=0$, $A_1=A_2=A/\sqrt{2}$ on obtient :

$$C_{44} k_3^2 = \rho \omega_{T1[001]}^2 \quad (\text{IV-19})$$

Cette pulsation ω_T étant dégénérée deux fois ce qui est conforme à ce que l'on observe dans la direction [001] pour les MC_8 et donc :

$$C_{44} = \rho \frac{v_{T(001)}^2}{k_{3\text{réduit}}^2} \cdot 9d_{pp}^2 \quad (\text{IV-20})$$

Compte tenu de ces expressions ainsi que des pentes à l'origine des branches de dispersion de phonons dans les directions considérées on obtient pour les valeurs des constantes d'élasticité (en $10^{10} \cdot \text{m}^{-2}$) :

		C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
KC_8	Expérimentale	—	4.85*	0.282*	—
	Nos valeurs	109.4	3.576	0.314	38.26
RbC_8	Expérimentale	—	4.84*	—	—
	Nos valeurs	137.8	5.07	0.384	48.4
CsC_8	Expérimentale	—	5.83*	0.307*	—
	Nos valeurs	165.32	6.07	0.405	58.17

Table V-25: Valeur des constantes d'élasticité

* il est à noter que les valeurs des constantes d'élasticité obtenues par H.Zabel et al^(13-14, 23-26) ont été également calculées par mesure de la pente des courbes expérimentales de dispersion de phonons et non par mesure de la vitesse de propagation du son dans la direction considérée.

3) Conclusion

On peut également voir que pour les composés de type MC_8 , l'accord entre la théorie est quantitativement correct, en effet si les températures de Debye de ces composés sont relativement plus éloignées des valeurs expérimentales il convient de remarquer que l'évolution de celle-ci semble correcte.

De plus, de même que pour les composés de type MC_6 2 sites on peut remarquer que dans cette autre famille de composé l'évolution de l'exposant n se fait dans le même sens mais de manière un peu moins nette. On peut tenter d'expliquer cela par le fait que la concentration d'inséré par atome de carbone est plus faible.

L'accord entre les constantes d'élasticité calculées par nos soins et celles calculées par H.Zabel et al^(13-14, 23-26) est bon, en effet l'ensemble des constantes calculées est du bon ordre de grandeur.

Bibliographie

- 1) D.Guérard et A.Hérold, *Carbon*, 13, (1975), 337
- 2) D.Guérard, C.Zeller et A.Hérold, *CR Acad.Sci. (Paris)*, 283, (1976), 437
- 3) A.Hérold, *Intercalated Materials*, 6, (1979), 323
- 4) P.Lagrange, D.Guérard et A. Hérold, *Ann. Chim.*, 3, (1978), 143
- 5) D.Guérard, P.Lagrange, M.El Makrini et A.Hérold, *Carbon*, 16, (1978), 285
- 6) M.El Makrini, D. Guérard, P.Lagrange et A.Hérold, *Physica*, 99B, (1980), 480
- 7) A.Charlier, M.F. Charlier et D. Fristot, *J. Phys. Chem. Sol.*
50, (1989), 987
- 8) V.A.Nalimova, G.N.Bondarenko, V.L.Kofman, V.V.Adveev et K.N.Semenenko
Proceedings of the 20th Biennial conference on carbon, (1991)
Santa Barbara, 684
- 9) W.L.MacMillan, *Phys. Rev.*, 167, (1968), 331
- 10) R.Al-Jishi, *Phys Rev. B*, 28, (1983), 112
- 11) I.T.Belash, A.D.Bronnikov, O.V.Zharikov et A.V.Palnichenko,
Synth. Met., 36, (1990), 283
- 12) H.C.Gupta, J.Malhotra, N.Rani et B.B.Tripathi
Mat. Sci. Eng., 85, (1987), 187
- 13) H.Zabel, A.Magerl et J.J.Rush, *Phys. Rev. B*, 27, (1983), 3930
- 14) A.Magerl, H.Zabel et J.J.Rush, *Synth. Met.*, 7, 1983, 339
- 15) P.Delhaes, J.C.Rouillon, J.P.Manceau, D.Guérard et A.Hérold
J. Phys.(Paris) lettres, 37, (1976), L-127
- 16) P.Delhaes, *Mat. Sci. Eng.*, 31, (1977), 225
- 17) D.M.Hwang, S.A.Solin, D.Guérard, *Sol. State Sci.*, 38, (1981), 187
- 18) W.A.Kamitakahara, N.Wada et S.A.Solin, *Sol. State Commun.*, 2, (1982), 297
- 19) H.C.Gupta, J.Malhotra, N.Rani et B.B.Tripathi
Phys. Rev. B, 33, (1986), 7285
- 20) C.Horie, M.Maeda et Y.Kuramoto, *Physica B*, 99, (1980), 430
- 21) P.C.Eklund, G.Dresselhaus, M.S. Dresselhaus et J.E.Fisher,
Phys. Rev. B, 16, (1977), 3330
- 22) R.J.Nemanich, S.A.Solin et D.Guérard, *Phys. Rev. B*, 16, (1977), 2965
- 23) H.Zabel et A.Magerl, *Phys. Rev. B*, 25, (1982), 2463

- 24) H.Zabel, W.A.Kamitakahara et R.Nicklows, *Phys. Rev. B*, **26**, (1982), 5919
 - 25) W.A.Kamitakahara, H.Zabel et R.Nicklows,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **20**, (1983), 311
 - 26) A.Magerl et H.Zabel, *Sol. State Sci.*, **38**, (1981), 180
-

Chapitre VI : ETUDE DES COMPOSES A BASE DE POTASSIUM

I-Introduction

L'étude de cette famille de composés présente un grand intérêt en effet il a été montré par I.T. Belash et al⁽¹⁻³⁾ que la température critique d'un C.I.G. dépendait en grande partie de la densité d'élément intercalé entre deux plans de graphène.

Cette température passe par exemple d'environ 0.15 K pour le KC_8 à 3 K pour le KC_3 . Le composé KC_2 n'ayant pu être synthétisé, du fait de sa haute instabilité, aucune mesure de température critique n'a pu être réalisée sur ce corps. Nous allons donc essayer de calculer celle-ci.

II-Structure des composés

La structure de ces composés est encore mal connue; la seule chose dont on soit sûr est que les distances carbone-carbone dans le plan et entre les plans restent quasiment identiques à celles du KC_8 . Nous avons donc choisi ici de considérer que les structures KC_2 et KC_6 sont identiques à celles des composés à base de lithium. Nous ne présenterons donc pas à nouveau ces structures (voir chapitre V partie II).

La structure MC_3 n'ayant pas encore été utilisée nous la présentons ici.

De même que pour la structure du LiC_6 nous considérerons que cette structure comprend une succession de plans de graphite et de potassium insérés. Les atomes insérés venant se placer dans les sites β et γ du graphite (ces deux sites appartenant au même plan d'inséré contrairement aux composés de type MC_6 2 sites) et ainsi former un composé de type $\beta\gamma\beta\gamma$ (voir figure VI-1).

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) (voir figure VI-2).

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

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} \quad (\text{II-1})$$

$$\text{avec : } a = 3d_{cc} \quad \text{et} \quad c = d_{pp} \quad (\text{II-2})$$

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

$$\begin{array}{cccccc} A \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & B \begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} & C \begin{pmatrix} 2/3 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} & D \begin{pmatrix} 2/3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & E \begin{pmatrix} 0 \\ 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} & F \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ 0 \end{pmatrix} \\ K_1 \begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 1/2 \end{pmatrix} & K_2 \begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ 1/2 \end{pmatrix} & & & & \end{array} \quad (\text{II-3})$$

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

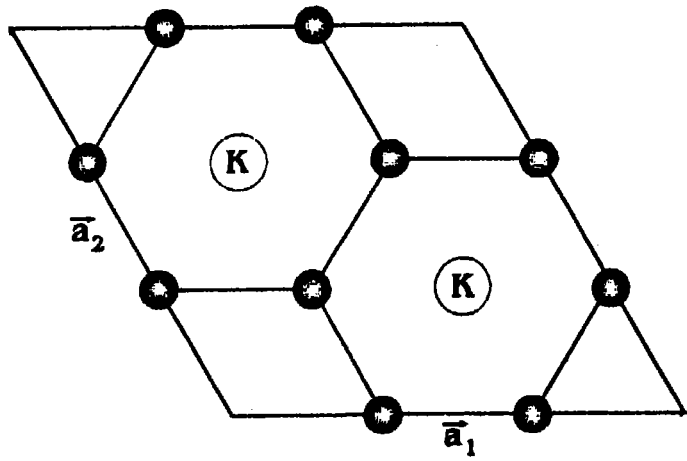


Figure VI-1 : Structure plane MC_3

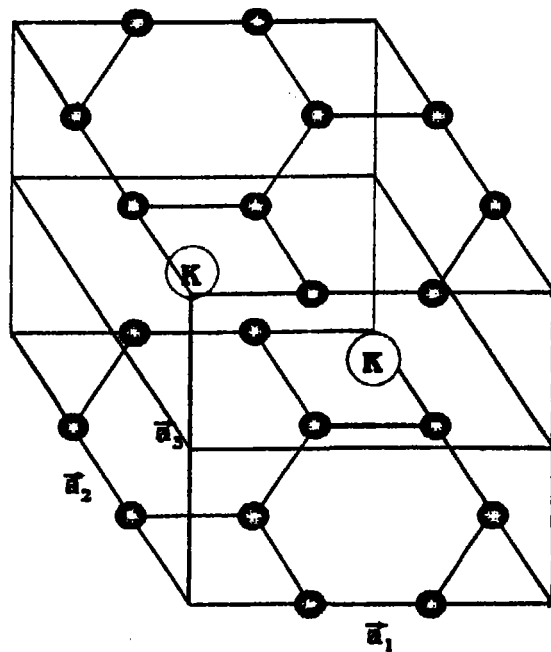


Figure VI-2 : maille tridimensionnelle MC_3

III-Le modèle dynamique des composés à base de potassium

De même que précédemment nous définissons les constantes de force pour les interactions entre les atomes de la matrice graphitique ainsi que les atomes de potassium insérés à l'aide des constantes de force suivantes :

- α_1 et α'_1 pour les premier voisins dans le plan;
- α_2 pour les second voisins entre plans;
- α_3 et α'_3 pour les premier voisins entre plans.

A ceci nous rajoutons les constantes de force β_1 et β'_1 représentant les interactions entre atomes de carbone et d'alcalin inséré.

De façon à simplifier l'écriture de la matrice dynamique nous allons décomposer les différents types d'interactions à savoir :

- carbone-carbone
- carbone-inséré

Et donc on écrit la matrice dynamique sous la forme d'une somme de deux matrices :

$$D(\vec{k}) = D_{cc}(\vec{k}) + D_{ci}(\vec{k}) \quad (\text{III-1})$$

IV-Calcul de la matrice dynamique

Du fait des structures identiques (KC_2 et KC_6) à celles des composés à base de lithium nous ne présenterons ici que la matrice liée à la structure du KC_3

1) Matrice d'interaction Carbone-Carbone

Les positions relatives des atomes de potassium dans la maille du KC_3 sont identiques à celles de la maille du KC_6 la matrice liée à cette structure s'écrit donc :

$$D_{cc}(k) = \begin{pmatrix} A & B^* & C^* & D^* & C & F^* & 0 & 0 \\ B & A & D & C & F & C^* & 0 & 0 \\ C & D^* & A & F^* & C^* & B^* & 0 & 0 \\ D & C^* & F & A & B & C & 0 & 0 \\ C^* & F^* & C & B^* & A & D^* & 0 & 0 \\ F & C & B & C^* & D & A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (IV-1)$$

Les différentes matrices 3x3 ont une écriture identique à celles liées à la structure du LiC_6 .

2) Matrice d'interaction Carbone-Inséréa) Position des atomes de carbone par rapport aux atomes de potassium

Chaque atome de potassium possède un voisinage composé de douze atomes de carbone (six appartenant à l'hexagone supérieur et six à l'hexagone inférieur) :

Type	Constantes	Atome	Coordonnées	Cosinus Directeurs
P r e m i e r s - V o i s i n é	β_1 et β'_1	A ₁	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $\frac{d_{pp}}{2r}$
		A ₂	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$ $-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		B ₁	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$ 0 $\frac{d_{pp}}{2r}$
		B ₂	$-\frac{1}{3}$ 0 $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$ 0 $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		C ₁	0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $\frac{d_{pp}}{2r}$
		C ₂	0 $\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$ $-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		D ₁	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $\frac{d_{pp}}{2r}$
		D ₂	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$ $-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		E ₁	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$ 0 $\frac{d_{pp}}{2r}$
		E ₂	$\frac{1}{3}$ 0 $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$ 0 $-\frac{d_{pp}}{2r}$
		F ₁	0 $-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$ $-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $\frac{d_{pp}}{2r}$
		F ₂	0 $-\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$ $\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$ $-\frac{d_{pp}}{2r}$

Table VI-1 : sous-réseau K₁

Type	Constantes	Atome	Coordonnées	Cosinus Directeurs		
P r e m i e r s C a r b o n e - I n s é r é V o i s i n s	β_1 et β'_1	E_1	$-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		E_2	$-\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		D_1	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		D_2	$-\frac{1}{3}$ 0 $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		A_1	0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		A_2	0 $\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		F_1	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		F_2	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		C_1	$\frac{1}{3}$ 0 $\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		C_2	$\frac{1}{3}$ 0 $-\frac{1}{2}$	$-\frac{d_{cc}}{r}$	0	$-\frac{d_{pp}}{2r}$
		B_1	0 $-\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$\frac{d_{pp}}{2r}$
		B_2	0 $-\frac{1}{3}$ $-\frac{1}{2}$	$\frac{d_{cc}}{2r}$	$-\frac{\sqrt{3}d_{cc}}{2r}$	$-\frac{d_{pp}}{2r}$

Table VI-2 : sous-réseau K_2

b) Matrice dynamique $D_{ci}(\vec{k})$

Compte tenu des positions des atomes de carbone par rapport aux atomes de potassium la matrice dynamique liée aux interactions carbone-inséré s'écrit :

$$D_{ci}(k) = \begin{pmatrix} i+iii & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & I_1^* & I_3^* \\ 0 & ii+iii & 0 & 0 & 0 & 0 & I_2^* & I_3^* \\ 0 & 0 & ii+iii & 0 & 0 & 0 & I_3^* & I_2^* \\ 0 & 0 & 0 & i+ii & 0 & 0 & I_1 & I_2^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i+ii & 0 & I_2 & I_1^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i+iii & I_3 & I_1 \\ I_1 & I_2 & I_3 & I_1^* & I_2^* & I_3^* & CLi & 0 \\ I_3 & I_3^* & I_2^* & I_2 & I_1 & I_1^* & 0 & CLi \end{pmatrix} \quad (IV-2)$$

Les composantes de ces matrices 3x3 sont également identiques à celles des matrices du LiC_6 .

V-Courbes de dispersion de phonons des composés KC_n 1) Paramètres du modèle

N'ayant pas de résultats expérimentaux concernant les composés KC_n pour $n \neq 8$ et étant donné que les distances carbone-carbone dans le plan et entre les plans ne varie pas nous avons choisi de conserver les constantes de force calculées pour le KC_8 :

	α_1	α'_1	α_2	α_3	α'_3	β_1	β'_1
KC_n	491.5	83.6	66.7	3.51	0.242	3.5	0.25

Table VI-3 : Constantes de force (en $N.m^{-1}$)

2) Résultats

Etant donné le manque total d'informations sur ces composés les courbes données ici n'ont pu être vérifiées et ne sont de ce fait qu'une première approximation des courbes réelles.

De même que précédemment on calcule ensuite la densité d'état de phonons du composé par diagonalisation de la matrice dynamique en un grand nombre de points, éléments de la partie irréductible de la première zone de Brillouin.

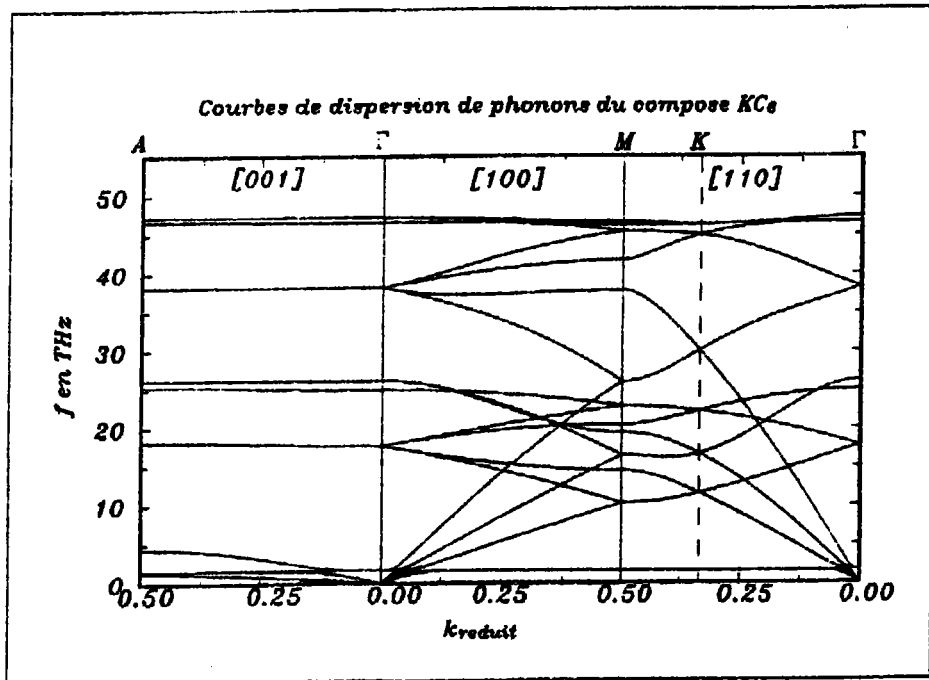


FIGURE VI-3: Courbes de dispersion de phonons du KC_6

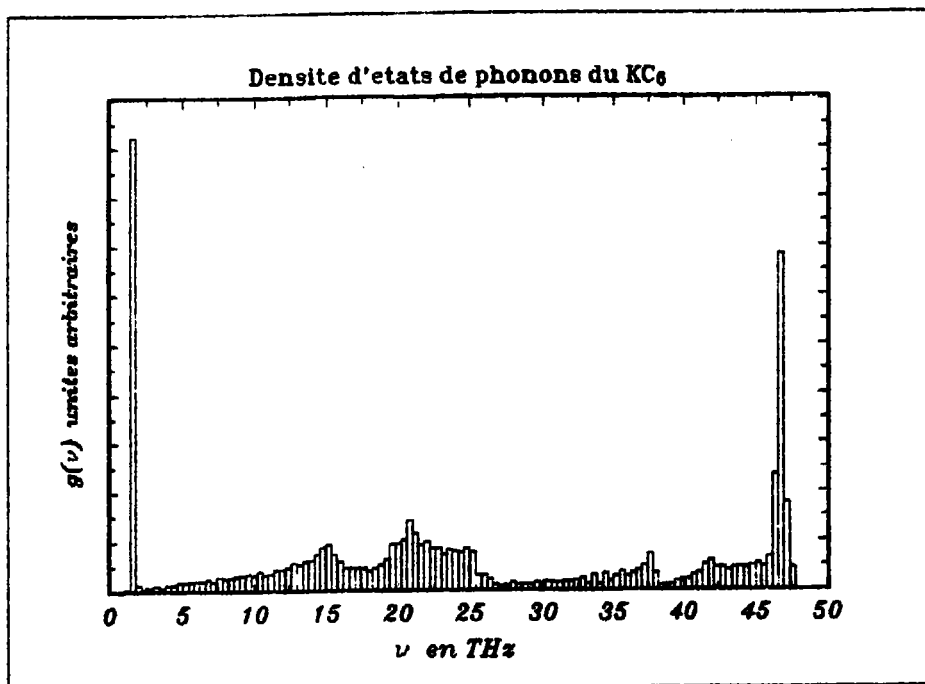


FIGURE VI-4 : densité d'états phonons du KC_6

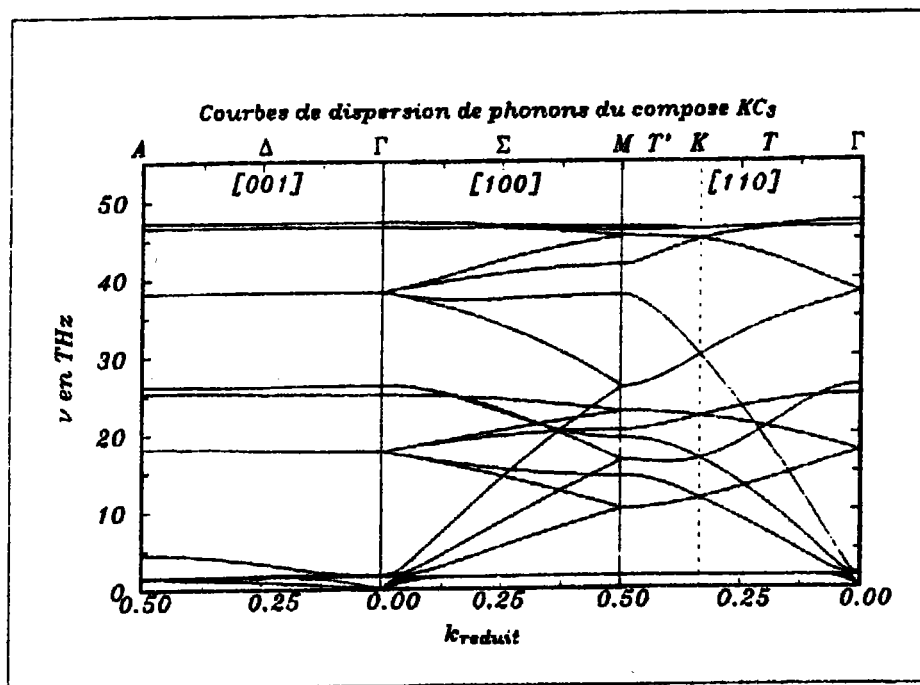


FIGURE VI-5: Courbes de dispersion de phonons du KC_3

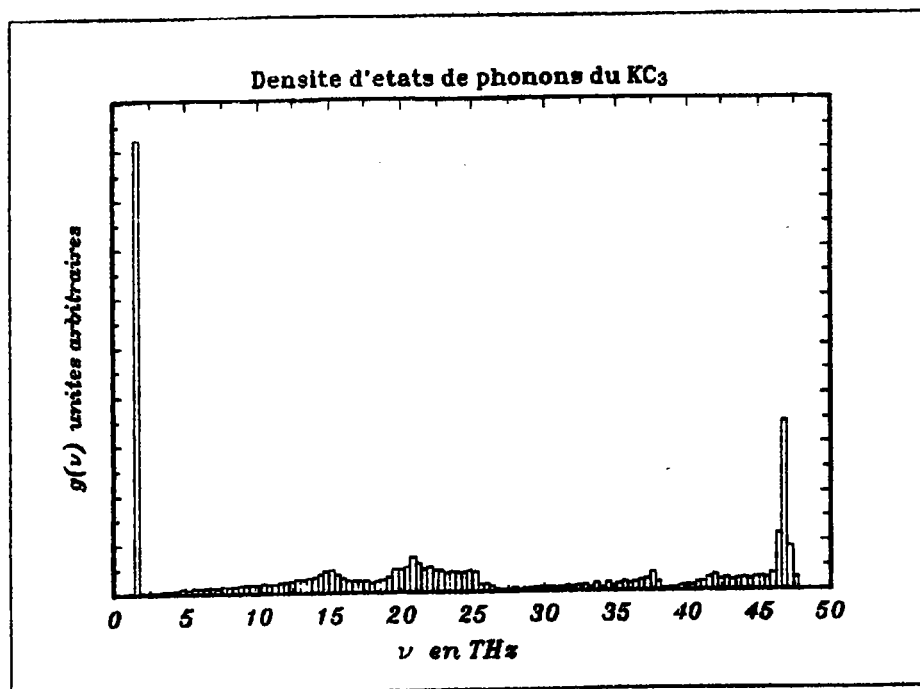


FIGURE VI-6 : densité d'états phonons du KC_3

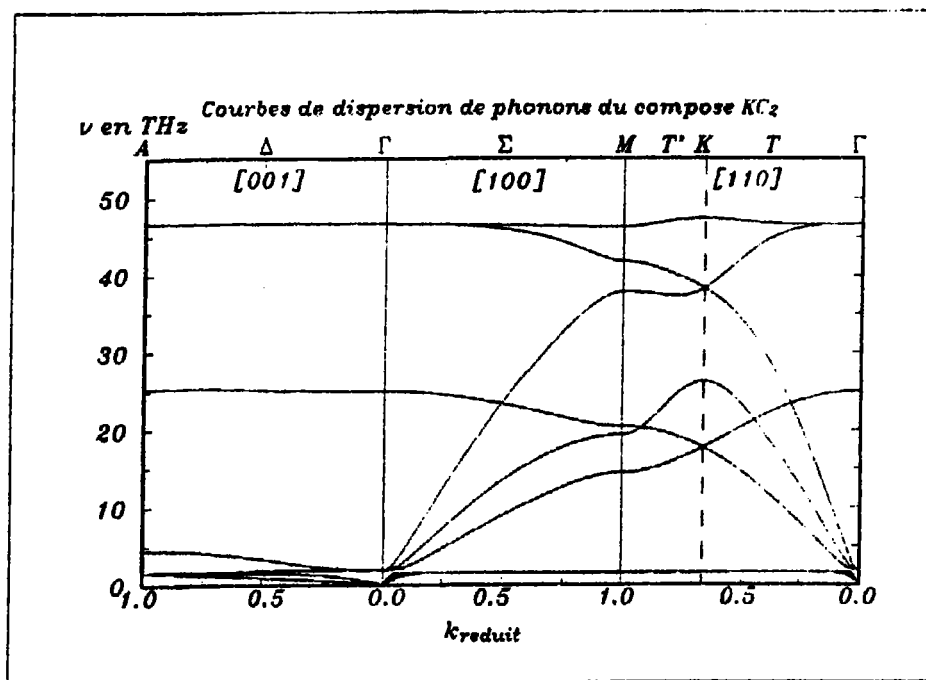


FIGURE VI-7: Courbes de dispersion de phonons du KC₂

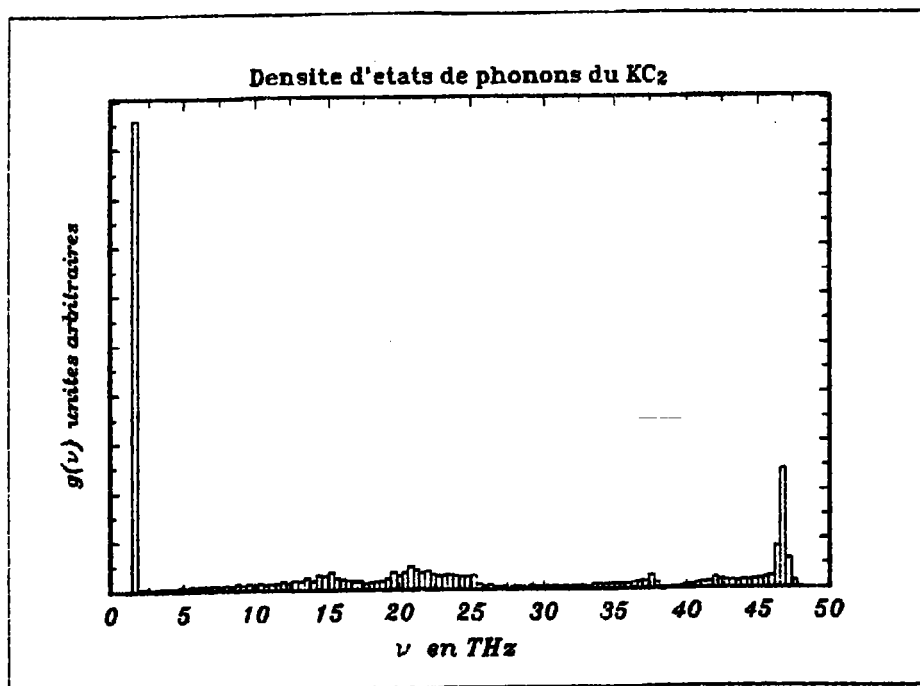


FIGURE VI-8 : densité d'états phonons du KC₂

3) Chaleur spécifique et température de Debye.

De même que pour le graphite la connaissance de la densité d'états des composés KC_n nous permet par utilisation de la relation (III-17) du chapitre II de calculer la chaleur spécifique.

Du fait de la loi de variation de la chaleur spécifique au voisinage du zéro absolu nous pouvons, par développement en T^3 , estimer la température de Debye θ_D des composés KC_n . La loi obtenue (pour un développement entre 1 et 6 K) est la suivante :

$$C_v = \gamma T^3 + \alpha T \quad (V-2)$$

Ce résultat nous permet de calculer la température de Debye des composés :

	KC_8	KC_6	KC_3	KC_2
γ	$7.79 \cdot 10^{-5}$	$2.04 \cdot 10^{-5}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$	$0.98 \cdot 10^{-5}$
θ_D	292	456	494	583

Table VI-4: Valeurs de θ_D

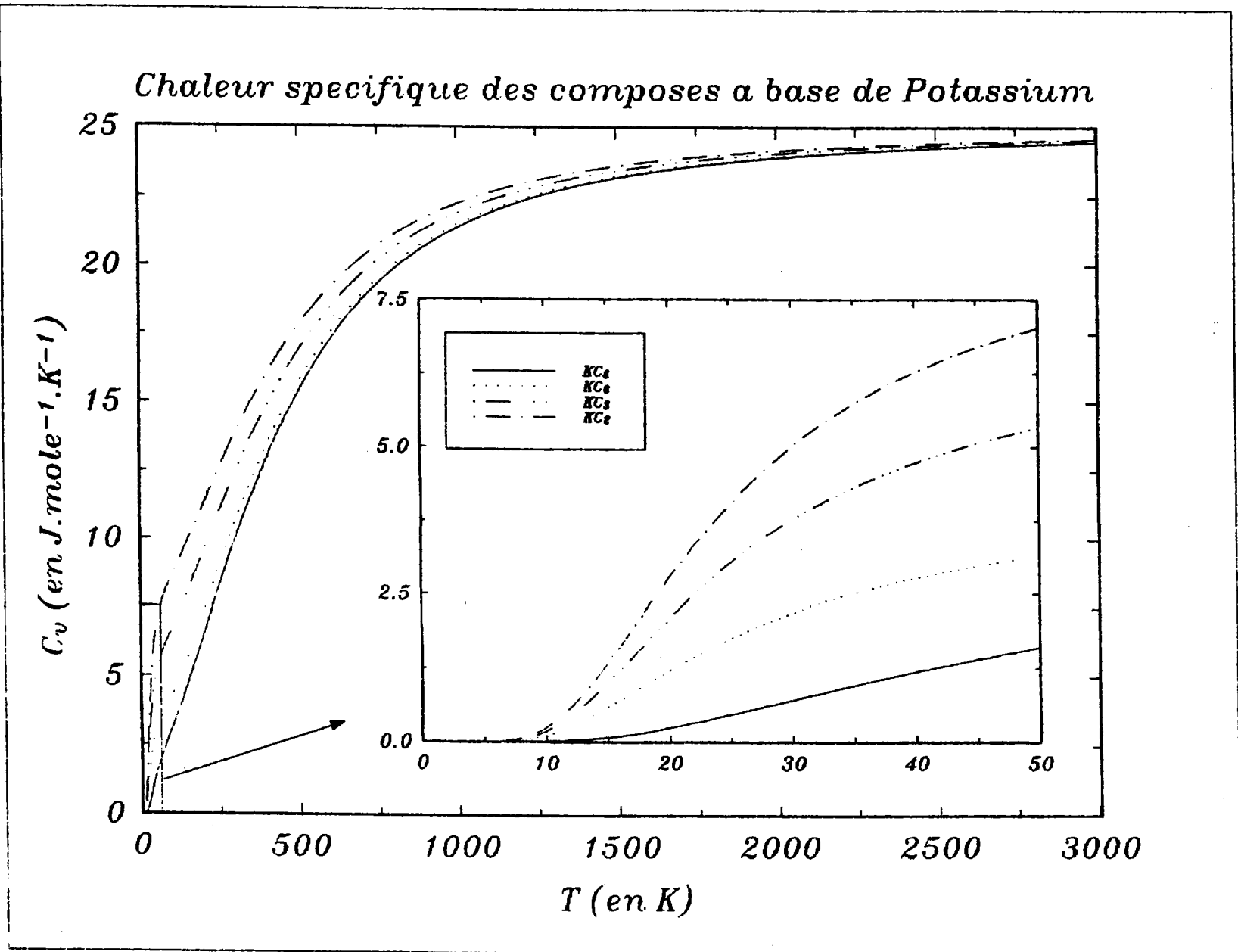


FIGURE VI-9 : Chaleur spécifique des composés à base de potassium

VI-Calcul de la température critique du composé KC₂1) Définition

Principalement deux théories ont été mises au point pour calculer la température critique d'un corps :

- la théorie BCS modifiée par McMillan⁽⁴⁾
- la théorie d'Al Jishi⁽⁵⁾

Notre propos n'étant pas de mettre au point une théorie de la supraconductivité dans les C.I.G. nous utiliseront ici la théorie la plus communément utilisée dans ces calculs⁽¹⁻³⁾ à savoir la relation de McMillan.

2) Etude des composés

Jusqu'ici ces composés ont été surtout étudiés d'un point de vue supraconductivité par I.T. Belash et al, en utilisant la relation de McMillan :

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} e^{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}} \quad (\text{VI-1})$$

en prenant $\mu^* = 0.1$ et $\theta_D = \text{Cste} = 250\text{K}$ quel que soit le composé. Nous allons ici recalculer les coefficients λ pour $\mu^* = 0.1$ mais en utilisant les températures de Debye calculées précédemment. Ensuite en approximant la valeur de λ pour le composé KC₂ nous donnerons une première approximation de la valeur de la température critique de supraconductivité dans le matériau.

Compte tenu des valeurs des températures de Debye nous obtenons les résultats suivants :

Composé	T_c (K)	θ_D	λ ($\theta_D=250K$)	λ nos valeurs
KC_8	0.128-0.198	292	0.31-0.33	0.3029-0.3176
KC_6	1.5	456	0.44	0.3962
KC_3	3	494	0.52	0.4452
KC_2	-----	583	-----	-----

Table VI-5 : paramètre de supraconductivité λ

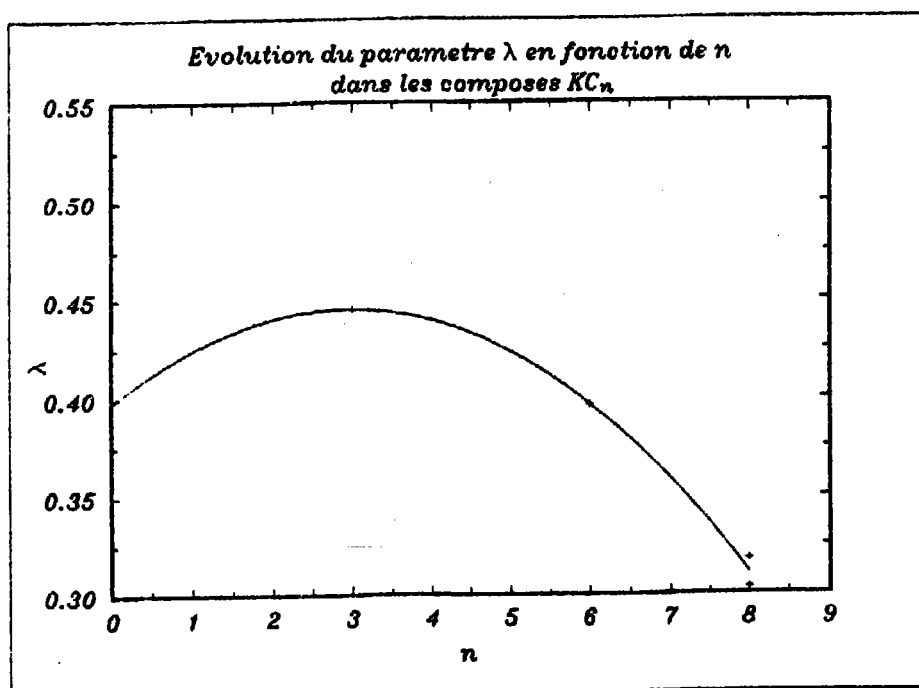


FIGURE VI-10: Evolution du paramètre λ

Compte tenu de ces résultats nous avons pu approximer la courbe $\lambda=f(n)$ et pour $n=2$ nous trouvons :

$$\lambda \approx 0.44 \quad (VI-2)$$

A l'aide de la relation de McMillan nous pouvons donc estimer la température critique de KC_2 à environ :

$$T_c \approx 3.34K \quad (VI-3)$$

VII-Conclusion

Nous avons essayé dans ce chapitre d'estimer la température critique du composé KC_2 . Le résultat obtenu semble en accord avec le fait que plus la densité d'atomes insérés par plan est grande et plus la température critique est élevée.

D'autre part nous avons calculé les branches de dispersion de phonons, la densité d'états ainsi que la chaleur spécifique de ces composés. Ces calculs devront être suivis d'une confirmation expérimentale.

Bibliographie

- 1) I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov et A. V. Palninchenko,
Synth. Met., 36, (1990), 283
 - 2) I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov et A. V. Palninchenko,
Sol. State Commun., 64, (1987), 1445
 - 3) I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov et A. V. Palninchenko,
Sol. State Commun., 2, (1987), 153
 - 4) W. L. MacMillan, *Phys. Rev.*, 167, (1968), 331
 - 5) R. Al Jishi, *Phys. Rev. B*, 28, (1983), 112
-

Conclusions générales

Ce travail a été consacré à l'étude théorique des propriétés dynamiques des composés d'insertion du graphite (CIG). Nous avons essayé de mettre au point un modèle très simple qui permette de calculer un grand nombre de propriétés. Ce modèle nous a permis, dans le cas de composés pour lesquels nous avons des résultats expérimentaux, d'obtenir une très bonne concordance avec l'ensemble de ces résultats.

Nous avons donc calculé pour une série de composés d'insertion donneurs de premier stade (LiC_6 , LiC_2 , CaC_6 , SrC_6 , BaC_6 , SmC_6 , EuC_6 , YbC_6 , KC_8 , CsC_8 et RbC_8) les éléments suivant :

- Courbes de dispersion de phonons
- Densité d'états
- Chaleur spécifique
- Température de Debye
- Constantes d'élasticité

Ce modèle pourrait être amélioré en ajoutant un certain nombre d'interactions supplémentaires, mais étant donné le grand nombre d'atomes contenus dans les différentes mailles (matrices de rang compris entre 21 et 216) ce travail deviendrait vite excessivement complexe à traiter. De plus le modèle que nous avons utilisé nous donnant de très bons résultats, le peu d'informations supplémentaires que nous aurions pu obtenir ne nous a pas semblé en rapport avec le nombre d'interactions supplémentaires à calculer.

De plus étant donné les propriétés recherchées (chaleur spécifique, température de Debye et constantes d'élasticité) et la forte covalence des plans de graphène nous avons négligé dans ce travail les interactions coulombiennes. Une étude de propriétés diélectriques de ces matériaux nécessiterait donc simplement le rajout de ces interactions.

Ce travail nous a permis d'obtenir une table de l'ensemble des températures de Debye dans les CIG de type donneur, cette table sera utile dans le calcul des températures critiques de supraconductivité de ces composés. En effet pour le moment une température de Debye de 250 K était choisie pour l'ensemble des composés pour les calculs de λ en utilisant la relation de McMillan. Lorsque les températures critiques de ces corps aura été mesurée cette table permettra le calcul du coefficient λ entrant dans cette relation, coefficient relié au transfert de charge (ou lorsque le transfert de charge de ces composés sera connu de calculer les températures critiques de ces corps).

Nous avons également pu estimer la température critique du KC_2 connaissant celles des autres composé de la famille KC_n .

Par ce travail nous avons pu remarquer qu'une grande partie des propriétés des CIG était due au graphite, mais que l'influence des atomes insérés était loin d'être négligeable en effet pour la température de Debye on peut remarquer par exemple que celle-ci varie entre 292 K pour le KC_8 et 654 K pour le LiC_2 .

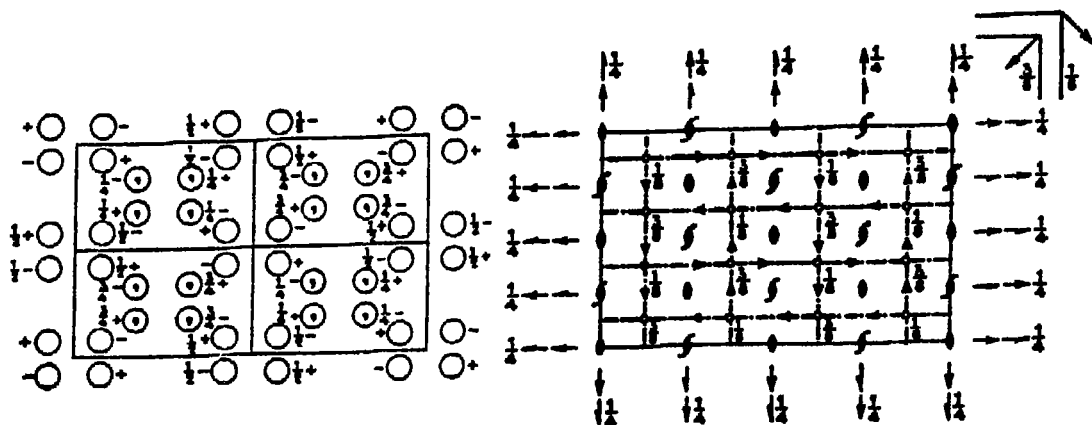
De plus un fait intéressant se dégage du développement de la chaleur spécifique aux températures intermédiaires (T compris entre 7 et 100 K); en effet l'indice n qui représente le caractère bidimensionnel (n proche de 2) ou tridimensionnel (n proche de 3) suit une loi variant dans le même sens que la masse (2.975 pour le LiC_2 composé pour lequel l'atome inséré est très peu massique et qui en plus comporte un grand nombre d'interactions carbone-inséré jusqu'à 2.025 pour le EuC_6 composé comportant un atome très lourd). Ce comportement peut être expliqué par le fait que le plan d'atomes insérés devient de plus en plus massique et que par conséquent la fréquence des vibrations liées aux interactions carbone-inséré devient de plus en plus faible; ces vibrations se découplent totalement des vibrations liées aux interactions carbone-carbone très élevées. On peut donc considérer que l'on se trouve dans le cas de plans vibrant indépendamment les uns des autres (cristaux bidimensionnels).

Ces calculs permettront lorsque la théorie de la supraconductivité, étudiée actuellement au laboratoire par Rodolphe Heyd, dans ces composés sera mise au point de pouvoir calculer en connaissant de plus le transfert de charge, calculée également au laboratoire par Sandrine DOYEN-LANG, de pouvoir prévoir les températures critiques pour des composés non encore étudiés.

Cette étude devrait être ensuite appliquée aux composés d'insertion du fullerène C_{60} , dont l'étude a déjà débutée au laboratoire notamment en ce qui concerne le transfert de charge par Sandrine DOYEN-LANG, qui présentent des températures critiques bien plus élevées et donc qui du point de vue supraconductivité sont bien plus intéressants. La principale difficulté résidera dans le fait que ces composés possèdent un très grand nombre d'atomes par maille et donc auront des matrices dynamique très difficiles à diagonaliser.

ANNEXE

Tables de WYCKOFF



Origin at 222, at $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ from $\bar{1}$ (compare next page for alternative origin)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

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

General:

32 *h* 1 $x, y, z; \bar{x}, y, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;$
 $x, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z.$

hkl: $h+k, k+l, (l+h)-2n$
Ok: $k+l=4n; (k, l-2n)$
h0l: $l+h=4n; (l, h-2n)$
hk0: $h+k=4n; (h, k-2n)$
h00: $(h=4n)$
Ok0: $(k=4n)$
00l: $(l=4n)$

Special: as above, plus

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

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

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

16 *d* 1 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}.$

16 *c* 1 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}.$

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

8 *a* 222 $0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$
hkl: $h, k, l=2n+1$ or $4n$
or $4n+2$
(not mixed)
hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$

Fddd
D_{2h}²⁴

No. 70

F 2/d 2/d 2/d

m m m Orthorhombic

Diagrams as on previous page but with origin shifted to $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Origin at I, at $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ from 222 (compare previous page for alternative origin)

Number of positions,
Wyckoff notation
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

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

General:

32 *h* 1 $x, y, z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z;$
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}.$

hkl: $h+k, k+l, (l+h)=2n$
Ok: $k+l=4n; (k, l=2n)$
h0l: $l+h=4n; (l, h=2n)$
hk0: $h+k=4n; (h, k=2n)$
h00: $(h=4n)$
0k0: $(k=4n)$
00l: $(l=4n)$

Special: as above, plus

16 *g* 2 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2}, \bar{z}, \bar{z}; \frac{1}{2}, \bar{z}, \frac{1}{2} + z.$

16 *f* 2 $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}.$

16 *e* 2 $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{z}, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \bar{z}, \bar{z}.$

16 *d* 1 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, \bar{z}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{z}, \bar{z}.$

16 *c* 1 $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$

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

hkl: $h, k, l=2n+1$ or $4n$
or $4n+2$
not mixed

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

8 *b* 222 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{z}, \bar{z}.$

8 *a* 222 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{z}, \bar{z}.$

Symmetry of special projections

(001) *cm*m; $a' = a/2, b' = b/2$

(100) *cm*m; $b' = b/2, c' = c/2$

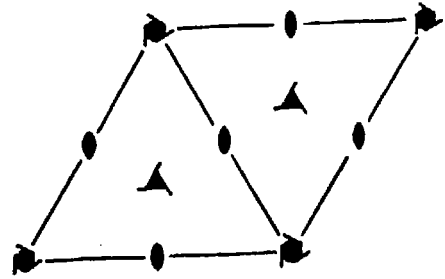
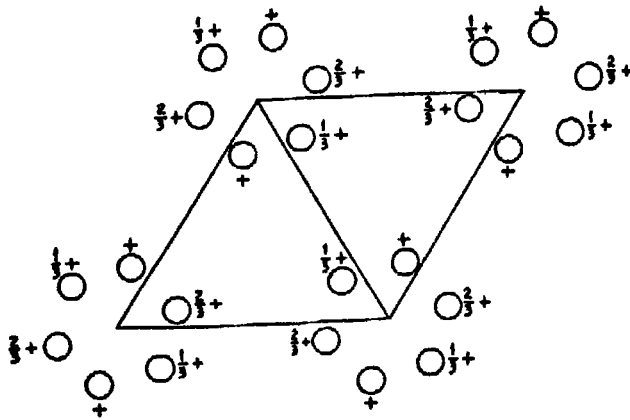
(010) *cm*m; $c' = c/2, a' = a/2$

$P6_2$
 C_6^4

No. 171

$P6_2$

6 Hexagonal



Origin on 6_2

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

General:

hki : No conditions
 $00l$: $l=3n$

Special:

hki : If $h=2n$ and $k=2n$,
then $l=3n$

hki : $l=3n$

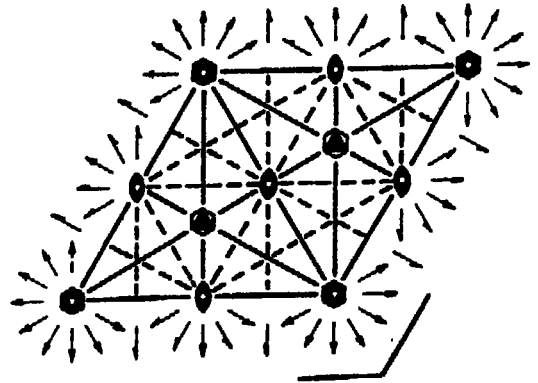
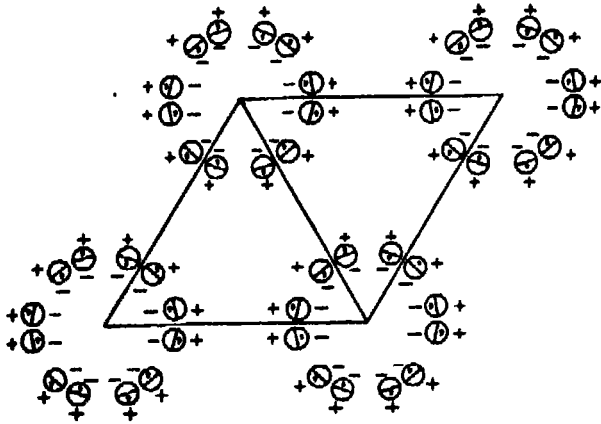
6	c	1	$x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, z;$	$\bar{y}, x-y, \frac{2}{3}+z;$ $y, y-x, \frac{2}{3}+z;$	$y-x, \bar{x}, \frac{1}{3}+z;$ $x-y, x, \frac{1}{3}+z.$
3	b	2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{2}{3}+z;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}+z.$
3	a	2	$0, 0, z;$	$0, 0, \frac{1}{3}+z;$	$0, 0, \frac{2}{3}+z.$

$P6/mmm$
 D_{6h}^1

No. 191

$P6/m2/m2/m$

$6/mmm$ Hexagonal



Origin at centre ($6/mmm$)

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions						Conditions limiting possible reflections
24	<i>r</i>	1	$x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, z;$ $x, y, \bar{z};$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$	$\bar{y}, x-y, z;$ $y, y-x, z;$ $\bar{y}, x-y, \bar{z};$ $y, y-x, \bar{z};$	$y-x, \bar{x}, z;$ $x-y, x, z;$ $y-x, \bar{x}, \bar{z};$ $x-y, x, \bar{z};$	$y, x, z;$ $\bar{y}, \bar{x}, z;$ $y, x, \bar{z};$ $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z};$	$\bar{x}, y-x, z;$ $x, x-y, z;$ $\bar{x}, y-x, \bar{z};$ $x, x-y, \bar{z};$	$x-y, \bar{y}, z;$ $y-x, y, z;$ $x-y, \bar{y}, \bar{z};$ $y-x, y, \bar{z};$	<p>General: No conditions</p> <p>Special: No conditions</p>
12	<i>q</i>	<i>m</i>	$x, y, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2};$	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{2};$ $y, y-x, \frac{1}{2};$	$y-x, \bar{x}, \frac{1}{2};$ $x-y, x, \frac{1}{2};$	$y, x, \frac{1}{2};$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, y-x, \frac{1}{2};$ $x, x-y, \frac{1}{2};$	$x-y, \bar{y}, \frac{1}{2};$ $y-x, y, \frac{1}{2};$	
12	<i>p</i>	<i>m</i>	$x, y, 0;$ $\bar{x}, \bar{y}, 0;$	$\bar{y}, x-y, 0;$ $y, y-x, 0;$	$y-x, \bar{x}, 0;$ $x-y, x, 0;$	$y, x, 0;$ $\bar{y}, \bar{x}, 0;$	$\bar{x}, y-x, 0;$ $x, x-y, 0;$	$x-y, \bar{y}, 0;$ $y-x, y, 0;$	
12	<i>o</i>	<i>m</i>	$x, 2x, z;$ $\bar{x}, 2\bar{x}, z;$	$2\bar{x}, \bar{x}, z;$ $x, \bar{x}, z;$	$x, \bar{x}, z;$ $\bar{x}, 2\bar{x}, z;$	$2x, x, z;$ $\bar{x}, x, z;$	$\bar{x}, x, z;$ $x, \bar{x}, z;$		
12	<i>n</i>	<i>m</i>	$x, 0, z;$ $\bar{x}, 0, z;$	$0, x, z;$ $0, \bar{x}, z;$	$\bar{x}, \bar{x}, z;$ $\bar{x}, 0, z;$	$\bar{x}, 0, z;$ $0, \bar{x}, z;$	$x, x, z;$ $x, \bar{x}, z;$		
6	<i>m</i>	<i>mm</i>	$x, 2x, \frac{1}{2};$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$x, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2};$	$2x, x, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, x, \frac{1}{2};$	
6	<i>l</i>	<i>mm</i>	$x, 2x, 0;$	$2\bar{x}, \bar{x}, 0;$	$x, \bar{x}, 0;$	$\bar{x}, 2\bar{x}, 0;$	$2x, x, 0;$	$\bar{x}, x, 0;$	
6	<i>k</i>	<i>mm</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>mm</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>	<i>mm</i>	$\frac{1}{2}, 0, z;$	$0, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z};$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z};$	

Hexagonal $6/m m m$

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

No. 191

$P 6/m m m$

D_{6h}^1

(continued)

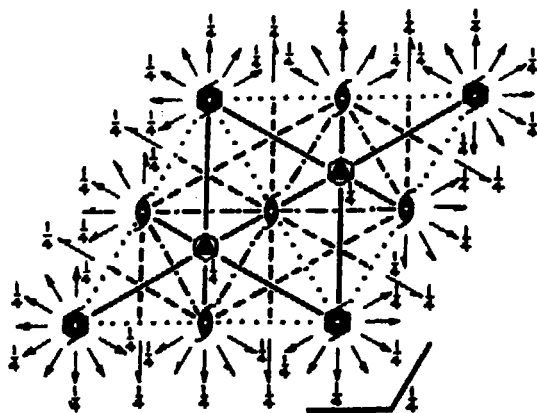
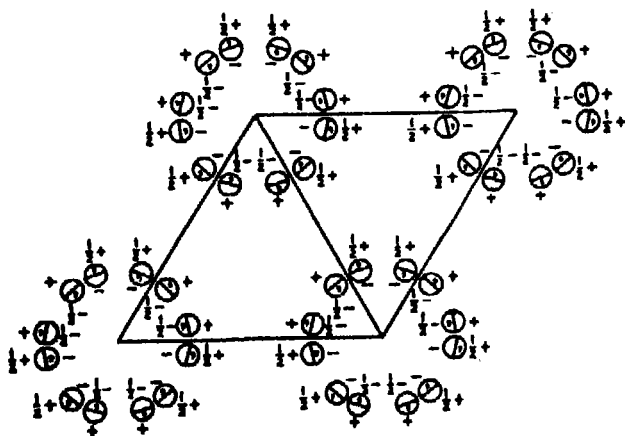
4	<i>h</i>	$3m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}.$
3	<i>g</i>	mmm	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	
3	<i>f</i>	mmm	$\frac{1}{2}, 0, 0;$	$0, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$	
2	<i>e</i>	$6mm$	$0, 0, z;$	$0, 0, \bar{z}.$		
2	<i>d</i>	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$		
2	<i>c</i>	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$		
1	<i>b</i>	$6/mmm$	$0, 0, \frac{1}{2}.$			
1	<i>a</i>	$6/mmm$	$0, 0, 0.$			

$P 6_3/m m c$
 D_{6h}^4

No. 194

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

$6/m m m$ Hexagonal



Origin at centre ($\bar{3}m1$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions
24	<i>l</i>	1	$x, y, z; \bar{y}, x - y, z; y - x, \bar{x}, z; \bar{y}, \bar{x}, z; x, x - y, z; y - x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; y, y - x, z; x - y, x, \bar{z}; y, x, \bar{z}; \bar{x}, y - x, \bar{z}; x - y, \bar{y}, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; y, y - x, \frac{1}{2} + z; x - y, x, \frac{1}{2} + z;$ $x, y, \frac{1}{2} - z; \bar{y}, x - y, \frac{1}{2} - z; y - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$ $y, x, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, y - x, \frac{1}{2} + z; x - y, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z; x, x - y, \frac{1}{2} - z; y - x, y, \frac{1}{2} - z.$
12	<i>k</i>	<i>m</i>	$x, 2x, z; 2\bar{x}, \bar{x}, z; x, \bar{x}, z; \bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}; 2x, x, z; \bar{x}, x, \bar{z};$ $\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2} + z; 2x, x, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, x, \frac{1}{2} + z;$ $x, 2x, \frac{1}{2} - z; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z; x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z.$
12	<i>j</i>	<i>m</i>	$x, y, \frac{1}{2}; \bar{y}, x - y, \frac{1}{2}; y - x, \bar{x}, \frac{1}{2}; \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}; x, x - y, \frac{1}{2}; y - x, y, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}; y, y - x, \frac{1}{2}; x - y, x, \frac{1}{2}; y, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, y - x, \frac{1}{2}; x - y, \bar{y}, \frac{1}{2}.$
12	<i>i</i>	2	$x, 0, 0; 0, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; x, 0, \frac{1}{2}; 0, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, 0, 0; 0, \bar{x}, 0; x, x, 0; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}; 0, \bar{x}, \frac{1}{2}; x, x, \frac{1}{2}.$
6	<i>h</i>	<i>mm</i>	$x, 2x, \frac{1}{2}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}; x, \bar{x}, \frac{1}{2}; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2}; 2x, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, x, \frac{1}{2}.$
6	<i>g</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
4	<i>f</i>	$3m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z.$
4	<i>e</i>	$3m$	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}; 0, 0, \frac{1}{2} + z; 0, 0, \frac{1}{2} - z.$

General:

hkl : No conditions
 $hh2hl$: $l = 2n$
 $hk0l$: No conditions

Special: as above, plus

no extra conditions

$hkil$: $l = 2n$

no extra conditions

$hkil$: $l = 2n$

$hkil$: If $h - k = 3n$,
then $l = 2n$

$hkil$: $l = 2n$

(continued on next page)

Hexagonal $6/m m m$

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

No. 194 $P 6_3/m m c$
 D_{6h}^4
 (continued)

2	<i>d</i>	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2	<i>c</i>	$\bar{6}m2$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2	<i>b</i>	$\bar{6}m2$	$0, 0, \frac{1}{2}; 0, 0, \frac{1}{2}$
2	<i>a</i>	$\bar{3}m$	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$

} *hkl*: If $h - k = 3n$,
 then $l = 2n$

} *hkl*: $l = 2n$