

**GRANDEURS LOCALES ET LIAISON CHIMIQUE :**  
**Des Outils d'Analyse pour l'Etude des**  
**Propriétés Macroscopiques des Solides Périodiques**

Mémoire d'Habilitation à diriger des Recherches  
présenté à l'Université Montpellier II

par :

**Marie-Liesse DOUBLET**

Montpellier - 2006



## INTRODUCTION

Les propriétés physiques et/ou chimiques des systèmes infinis relèvent bien souvent d'une physique de basse énergie, c'est-à-dire qu'elles n'impliquent qu'un nombre restreint d'électrons et de niveaux électroniques actifs. Qu'ils soient moléculaires, ioniques ou covalents, organiques ou inorganiques, les matériaux périodiques possèdent des propriétés remarquables directement corrélées à leur structure cristalline. Grâce aux nombreux développements informatiques et théoriques des vingt dernières années, il est désormais possible d'accéder à un grand nombre de grandeurs thermodynamiques et/ou cinétiques permettant de modéliser les comportements macroscopiques de ces systèmes, mais aussi de prédire leurs structures cristallines lorsque les méthodes expérimentales de caractérisation échouent. Les méthodes de chimie quantique mono-électroniques du type "liaisons fortes" ou Hartree-Fock ont largement prouvé leur efficacité lorsqu'il s'agit d'établir des corrélations entre les structures cristallines et les structures électroniques des matériaux périodiques. Cependant, elles sont inadaptées lorsqu'il s'agit de décrire des propriétés physiques gouvernées par des phénomènes de corrélation électronique. La prise en compte effective de certains de ces effets de corrélation a permis à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de trouver une place prépondérante aujourd'hui dans la communauté scientifique, offrant une alternative intéressante en termes de coûts de calculs, aux méthodes Hartree-Fock multi-configurationnelles (post-HF). Cependant, son caractère mono-déterminantal fait toujours obstacle à une bonne description des phénomènes physiques tels que les ordres magnétiques ou les ondes de densités de spin, par exemple. Dans ce dernier cas, il est indispensable de faire appel aux Hamiltoniens effectifs pour reproduire ces propriétés.

Qu'il s'agisse des propriétés physiques comme le transport électronique et le magnétisme, ou des propriétés chimiques comme la réactivité chimique et l'oxydo-réduction, une approche locale visant à modéliser les interactions microscopiques au sein des différents systèmes doit permettre, dans le principe, de reproduire convenablement leurs propriétés macroscopiques (de basse énergie). Pour être efficace, cette approche nécessite une définition correcte de l'entité électronique active mais aussi des grandeurs physiques locales qui la caractérisent, incluant les effets de l'environnement. Établir une corrélation directe entre la nature de la liaison

chimique (microscopique) et les propriétés physico-chimiques (macroscopiques) des matériaux est donc l'objectif dans lequel j'ai inscrit mes travaux de recherches depuis ma soutenance de Thèse en septembre 1994 et mon stage postdoctoral à l'Université libre d'Amsterdam. Mon travail explore à la fois des aspects méthodologiques et des applications, et vise à une meilleure description et une meilleure compréhension des phénomènes électroniques gouvernant l'arrangement structural des matériaux et les propriétés physico-chimiques qui en découlent. Une grande variété de propriétés a donc été abordée (transport, magnétisme, réactivité chimique et réactions électrochimiques), avec laquelle une grande variété de systèmes cristallins (moléculaires, covalents, organiques, inorganiques). A l'interface entre la physique et la chimie, ces études ont nécessité l'utilisation de formalismes théoriques différents mais également un investissement important dans le monde expérimental pour une bonne lecture des caractérisations physico-chimiques et des objectifs industriels.

L'ensemble de mes projets ont été menés en collaboration avec plusieurs groupes français et étrangers, théoriciens ou expérimentateurs. Ces collaborations sont précisées dans chacune des différentes sections de ce mémoire. Un curriculum détaillé, regroupant l'essentiel de ma production scientifique est également donné à la fin de ce mémoire.

# CHAPITRE I

## TRANSPORT ELECTRONIQUE ET MAGNETISME

### DANS LES SYSTEMES DE BASSE DIMENSIONNALITE

Les conducteurs de basse dimensionnalité présentent des propriétés physiques anisotropes et sont le siège de transitions de phases particulières, souvent liées à une instabilité de l'état métallique vis-à-vis d'un état isolant, semi-conducteur, magnétique ou supraconducteur. D'un point de vue théorique, l'étude de tels systèmes représente un véritable défi puisqu'elle requiert des méthodes de calculs capables non seulement de décrire à la fois des états électroniques délocalisés et des états électroniques localisés, mais aussi de mettre en évidence les instabilités électroniques au voisinage des transitions de phases. L'ordre des transitions de phases Métal-Isolant (TMI) relève de la nature des couplages électron-phonon et des répulsions électron-électron dans le matériau. D'une manière générale, les TMI du premier ordre trouvent leur origine dans une instabilité de Peierls du type " onde de densité de charge " (ODC) ou " onde de densité de spin " (ODS) qui conduisent à un fondamental électronique plus stable. Les TMI du second ordre, quant à elles, sont principalement liées à des localisations électroniques induites par les répulsions électron-électron et par les potentiels aléatoires liés aux défauts dans le matériau.

Parmi les matériaux qui répondent à la caractéristique de "basse dimensionnalité", je me suis intéressée en particulier à deux familles de composés :

- ✚ les solides moléculaires organiques
- ✚ les solides covalents inorganiques.

L'étude de la structure électronique de ces deux classes de matériaux requiert des méthodes de calcul et des outils d'analyse différents, puisqu'à la fois le nombre et la nature des orbitales responsables de leurs propriétés sont différents. Une ou deux orbitales suffisent à décrire l'ensemble des propriétés structurales et électroniques des solides moléculaires organiques, tandis que plusieurs orbitales de nature différente peuvent être responsables de la délocalisation ou de la localisation électronique dans les solides covalents inorganiques. Bien qu'appartenant à

la famille des systèmes fortement corrélés, les conducteurs organiques (solides moléculaires) peuvent être traités par des méthodes de type "liaisons fortes", au moins pour ce qui concerne les systèmes métalliques possédant des diagrammes de phases gouvernés par des TMI du premier ordre (Section I-1). Lorsque les diagrammes de phases décrivent des TMI du second ordre, incluant parfois des ordres magnétiques, il est indispensable de faire appel à des méthodes plus quantitatives, prenant en considération les effets de la corrélation électronique, tout en minimisant l'espace des configurations pertinentes pour décrire la physique de ces systèmes (Section I-2). La structure électronique des systèmes covalents inorganiques nécessite, quant à elle, l'utilisation de méthodes quantitatives capables de décrire des états électroniques délocalisés et/ou localisés entre un centre métallique et des ligands du groupe principal. Les excitations électroniques décrivant la corrélation non dynamique n'étant pas prépondérantes dans ces systèmes lorsqu'ils sont métalliques, les méthodes quantiques basées sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité suffisent à reproduire leurs propriétés, même si la DFT ne propose qu'une prise en compte effective et empirique de la corrélation électronique (Section II-1). Lorsqu'ils sont magnétiques en revanche, les méthodes de type post-HF devraient être les seules capables de reproduire les intégrales d'échange responsables des ordres de spin. Nous verrons cependant que dans certains cas très spécifiques, l'approche de type "liaisons fortes" combinée à une description locale des entités magnétiques peut s'avérer non seulement efficace mais surtout légitime pour reproduire la physique de ces systèmes (Section II-2).

## I - LES SOLIDES MOLECULAIRES ORGANIQUES

Depuis la découverte du premier sel à transfert de charge organique<sup>(1)</sup> TTF-TCNQ et des premiers sels de cations radicalaires supraconducteurs TMTSF<sub>2</sub> ClO<sub>4</sub><sup>(2)</sup> et TMTSF<sub>2</sub> PF<sub>6</sub><sup>(3)</sup> l'intérêt pour ce type de conducteurs n'a cessé de grandir. Aujourd'hui, une très grande variété de donneurs et d'accepteurs d'électrons sont utilisés comme précurseurs dans la synthèse de nouveaux solides moléculaires (Donneurs : EDT-TTF, BEDT-TTF, BET-TTF, BETS... ; Accepteurs : M(dmit)<sub>2</sub>, M(dddt)<sub>2</sub>, M(dsit)<sub>2</sub>...). La structure cristalline de ces matériaux est décrite par une alternance de feuillets de donneurs (D) et de feuillets d'accepteurs (A) comme le montre la figure I-1 pour le sel (BEDT-TTF)<sub>4</sub> (SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Le transfert de charge qui s'établit entre les deux feuillets (D<sup>+</sup>/A<sup>-</sup>) conduit à la formation de cations (et/ou d'anions) radicalaires qui, selon leur mode d'empilement, donne lieu à des propriétés de transport uni- ou bidimensionnelles.

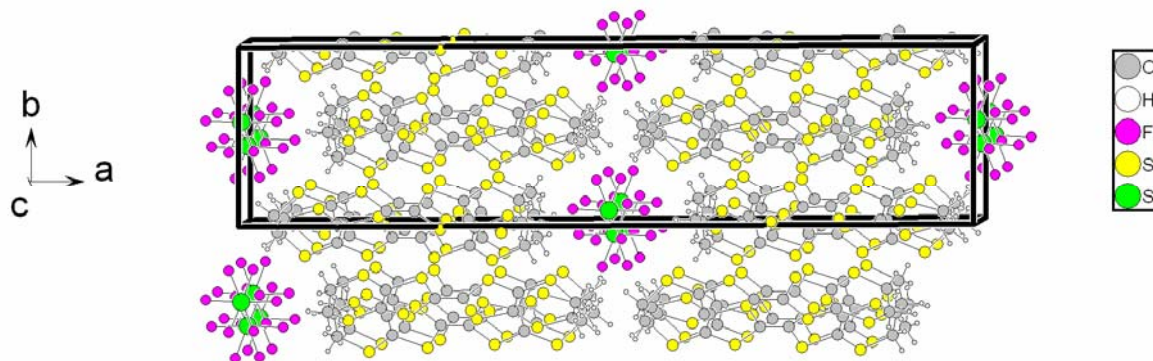


Figure I-1 : Structure cristalline du sel (BEDT-TTF)<sub>4</sub> (SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

Contrairement à la plupart des idées reçues, les systèmes cristallins de basse symétrie et de grande unité de maille ne possèdent pas nécessairement une structure électronique complexe. Les solides moléculaires illustrent parfaitement ce propos. Les précurseurs organiques utilisés dans ces matériaux sont des molécules planes conjuguées. Leur structure électronique est caractérisée par :

- ✚ un système  $\pi_{//}$  tangentiel au plan moyen de la molécule et portant les électrons caractérisant les liaisons du squelette,
- ✚ un système  $\pi_{\perp}$  perpendiculaire au plan moyen de la molécule et portant les électrons délocalisés sur tout le squelette.

Ces deux groupes d'orbitales sont séparés en énergie d'une quantité  $\Delta E$ , directement proportionnelle à la force des liaisons du squelette (intramoléculaire). Les interactions inter-moléculaires étant systématiquement plus faibles que  $\Delta E$ , les bandes d'énergie issues de ces interactions présentent une dispersion  $W$  faible et un ordre énergétique imposé par la nature même des entités moléculaires constituant le réseau. Seules les orbitales moléculaires du système  $\pi_{\perp}$  contribuent donc aux propriétés de transport de ces sels à transfert de charge, et dans le principe, seuls les états électroniques caractérisant leur énergie et leurs intégrales de transfert effectives sont nécessaires pour reproduire la physique de ces systèmes complexes.

Dans une approche effective, les propriétés de transport de tels systèmes se déduisent du rapport  $U/t$ , où  $t$  représente l'intégrale de saut effective entre les différents sites moléculaires ( $t \propto S$ ,  $S$  étant le recouvrement) et  $U$  l'intégrale de répulsion bi-électronique locale, associée à deux électrons sur un même site. Selon que  $t$  ou  $U$  domine, un état métallique (délocalisé) ou un état isolant (localisé) s'établit dans le matériau. La fonction d'onde électronique totale décrit alors le caractère ondulatoire des électrons dans le cas des systèmes délocalisés ( $U = 0$ ) et le caractère corpusculaire des électrons dans le cas des systèmes localisés ( $U \rightarrow \infty$ ). Pour tous les cas intermédiaires ( $U \sim t$ ) l'Hamiltonien qui illustre le plus simplement la dualité onde-corpuscule ( $U \sim t$ ) est l'Hamiltonien Hubbard, décrit initialement pour traiter la physique de basse énergie des systèmes de la limite non corrélée ( $U/t = 0$  Hückel) à la limite fortement corrélée ( $U/t \rightarrow \infty$  Heisenberg).

## I - 1. Les Systèmes délocalisés ( $t \gg U$ )

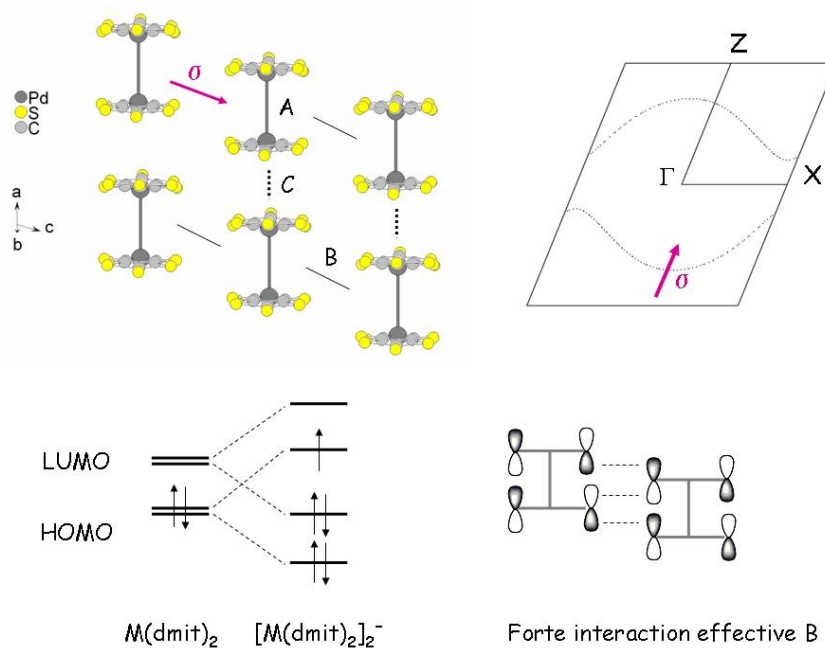
Collaborations : Isabelle Malfant et Patrick Cassoux (LCC, Toulouse) et Daniel Chasseau (ICMCB, Bordeaux).  
Publications depuis 1999 : #11, #15, #16, #17, #21, #39

Dans le cas des sels conducteurs, la méthode Hückel étendue a été largement éprouvée, grâce notamment aux travaux de Canadell et Whangbo.<sup>(4,5)</sup> Le calcul de la structure électronique de près d'une centaine de sels conducteurs m'a permis d'établir une corrélation directe entre les recouvrements inter-moléculaires (locaux) dictés par l'empilement des molécules au sein des feuillets conducteurs, et la topologie de la surface de Fermi des sels. La surface de Fermi est un outil puissant, accessible à la fois par l'expérience et par la modélisation, qui permet de définir la dimensionnalité de la conductivité et donc de prédire le type de transitions de phases pouvant survenir dans les matériaux, selon les conditions de pression, de température ou de remplissage électronique. Elle représente une coupe de la structure de bandes au niveau de Fermi et sa projection dans

l'espace réciproque (première zone de Brillouin) renseigne directement sur le nombre et la mobilité des porteurs de charge impliqués dans les propriétés de transport des matériaux.

Nos études ont montré que la topologie des surfaces de Fermi, et donc la dimensionnalité de la conductivité, n'est dictée que par la nature et la force des interactions inter-moléculaires du système  $\pi_{\perp}$ . Les propriétés de transport sont alors portées par une seule bande issue de l'interaction des orbitales  $\phi_{\perp}$  des radicaux organiques, dont la largeur est (i) directement proportionnelle au recouvrement  $S\phi_{\perp}\phi_{\perp}$  et (ii) indépendante de l'énergie  $E\phi_{\perp}$ . Les interactions inter-moléculaires sont de nature  $\sigma$  ou  $\pi$  selon l'arrangement structural des radicaux au sein des feuilletts et l'interaction effective d'une molécule  $M_i$  avec ses  $n$  molécules voisines peut aisément se déduire des interactions locales calculées indépendamment pour chaque dimère, en utilisant la théorie de Bloch pour représenter le solide infini périodique et un Hamiltonien effectif de type Hückel développé dans la base des orbitales  $\phi_{\perp}$ . Ainsi, un simple calcul des interactions effectives locales  $\beta_{ij} = \langle \phi_{\perp}^i | H | \phi_{\perp}^j \rangle$  pour tous les dimères présents dans les feuilletts conducteurs, grâce à l'Hamiltonien effectif Hückel suffit à comprendre les propriétés de ces systèmes, à préciser la ou les directions de forte conductivité, et à prédire les transitions de phases.

Ces calculs moléculaires, combinés aux calculs de structures de bandes et de surfaces de Fermi m'ont permis de définir plusieurs schémas types d'interactions locales (dont l'un d'entre eux est schématisé sur la [figure I-2](#)) et d'établir une corrélation directe entre ces interactions locales et les propriétés macroscopiques des sels à transfert de charge. La puissance de cette méthode réside dans son caractère prédictif, permettant aux chimistes et aux physiciens du solide de connaître, avant toute mesure physique, non seulement le comportement physique des sels à transferts de charge à température ambiante, mais également les transitions de phases susceptibles d'intervenir dans le matériau, selon les variations de température, de pression ou de remplissage électronique.



**Figure I-2.** : Schéma d'interactions, surface de Fermi et analyse orbitale du sel SMeEt<sub>2</sub> [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Parmi les sels à transfert de charge reportés dans la littérature, certains possèdent des propriétés de transport gouvernées cette fois par deux bandes issues d'orbitales différentes. Il s'agit des sels mixtes dans lesquels, à la

fois les feuillets de donneurs et les feuillets d'accepteurs contribuent à la conductivité, comme par exemple les sels EDT-TTF  $[M(dmit)_2]_2$  ( $M=Ni, Pd, Pt$ ).<sup>(6,7)</sup> Pour ces systèmes, l'étude des propriétés de transport s'effectue de manière rigoureusement identique à celle des systèmes à une bande, la seule différence étant que le niveau de Fermi des feuillets de cations et d'anions peut être modifié par des interactions inter-feuillets, dans certains cas non négligeables.

*Ces études démontrent que les propriétés macroscopiques des solides moléculaires organiques sont gouvernées par des interactions microscopiques essentiellement locales et que la topologie de la surface de Fermi découle directement de ces interactions. Ainsi, pour tous les sels métalliques à température ambiante, la seule connaissance de la structure cristalline des solides moléculaires est suffisante pour déterminer leurs propriétés macroscopiques, grâce à une représentation des orbitales locales portées par les cations ou les anions radicalaires et responsables du transport dans le matériau. L'influence des modifications structurales sur les variations de propriétés électroniques peut alors être élucidée, voire même prédite lorsque les mesures physiques ne sont pas réalisables.*

## I - 2 Les Systèmes Localisés ( $U \gg t$ )

Collaborations : Marie-Bernadette Lepetit (IRSAMC, Toulouse) et Isabelle Malfant (LCC, Toulouse).

Publications depuis 1999 : #14, #19, #42

Lorsque les propriétés physiques des sels à transfert de charge sont dominées par la corrélation électronique, il est nécessaire de prendre en compte les deux grandeurs locales qui gouvernent ces propriétés, à savoir l'intégrale de saut  $t$  et l'intégrale de répulsion électronique intra-site  $U$ . Même si l'Hamiltonien Hubbard<sup>(8)</sup> est aujourd'hui considéré comme un modèle de référence dans la communauté scientifique, son utilisation reste souvent prohibitive, en raison de la taille de l'espace de Hilbert à considérer. L'Hamiltonien  $t$ - $J$ <sup>(9,10)</sup> propose une solution perturbative au modèle de Hubbard dans la limite fortement corrélée ( $U/t \rightarrow \infty$ ). Il s'écrit dans un espace de Hilbert réduit par rapport à celui de Hubbard dans lequel les états de double occupation d'un site, pénalisés par la répulsion  $U$  sont négligés. Leur effet est alors pris en compte de manière perturbative, grâce à l'intégrale d'échange  $J = -2t^2 / U$ . Bien que largement utilisé par la communauté des physiciens du solide, ce modèle  $t$ - $J$  perturbatif n'est cependant pas pertinent pour l'étude des propriétés physiques des sels moléculaires, en particulier parce qu'il conduit à des séparations de phases non physiques, induites par sa limite fortement corrélée. Nous avons donc développé un nouveau modèle, proposant cette fois une solution variationnelle au modèle de Hubbard, dans la même base réduite de l'Hamiltonien  $t$ - $J$  mais s'appliquant maintenant à tout le domaine de corrélation.

### I - 2. 1 Définition de l'Hamiltonien t-J variationnel

Comme nous venons de le voir dans la section précédente, les sels à transfert de charge organiques sont des systèmes à une bande, dans lesquels chaque site peut être décrit par une seule orbitale active,  $\phi_{\text{HOMO}}$  ou  $\phi_{\text{LUMO}}$  selon que les propriétés de transport sont portées par le feuillet de donneurs ou par le feuillet d'accepteurs. Quatre états électroniques sont alors nécessaires pour décrire l'état d'occupation ( $n_e = 0, 1$  ou  $2$ ) et de spin ( $S_z = \pm 1/2$ ) de chaque orbitale active, et l'Hamiltonien de Hubbard s'écrit, dans la base des  $4^p$  états du système :

$$H_{\text{Hub}} = t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} \left( a_{i,\sigma}^{\dagger} a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^{\dagger} a_{i,\sigma} \right) + U \sum_i (n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow})$$

Dans le cas simple d'un dimère, l'Hamiltonien Hubbard se développe dans une base de dimension  $4^2 = 16$ , et ses solutions décrivent un état singulet symétrique  $^1\Sigma_g$  pour le fondamental et un état triplet symétrique  $^3\Sigma_g$  pour le premier état excité :

$$\begin{aligned} ^1\Sigma_g &= \frac{\cos \theta (|\bar{i}\bar{j}\rangle - |\bar{j}\bar{i}\rangle)}{\sqrt{2}} + \frac{\sin \theta (|\bar{i}\bar{i}\rangle + |\bar{j}\bar{j}\rangle)}{\sqrt{2}} \\ ^3\Sigma_g &= \frac{|\bar{i}\bar{j}\rangle + |\bar{j}\bar{i}\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E^{\text{Hub}}(Sg) &= \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} \\ E^{\text{Hub}}(Tp) &= 0 \end{aligned}$$

L'expression même de ces deux états suffit à comprendre l'origine de l'Hamiltonien t-J perturbatif. En effet, pour un système  $1/2$ -rempli, le poids statistique des états de double occupation dans la fonction d'onde électronique totale décroît en  $4t^2 / U^2$  pour les régimes fortement corrélés. Ainsi, les configurations de valence impliquant ces états peuvent être négligées, à condition que leur effet sur la hiérarchie des états propres de l'Hamiltonien total soit pris en compte. En appliquant la méthode des perturbations, on arrive facilement à l'Hamiltonien suivant :

$$\begin{aligned} H_{t-J} &= t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} P a_{i,\sigma}^{\dagger} a_{j,\sigma} P - J \sum_{\langle i,j \rangle} P (S_i \cdot S_j - 1/4 n_i n_j) P \\ &= t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} P a_{i,\sigma}^{\dagger} a_{j,\sigma} P - J \sum_{\langle i,j \rangle} P \left( \frac{a_{i,\uparrow}^{\dagger} a_{j,\downarrow}^{\dagger} - a_{i,\downarrow}^{\dagger} a_{j,\uparrow}^{\dagger}}{\sqrt{2}} \right) \left( \frac{a_{i,\uparrow} a_{j,\downarrow} - a_{i,\downarrow} a_{j,\uparrow}}{\sqrt{2}} \right) P \end{aligned}$$

dans lequel l'intégrale d'échange  $J$  vaut  $J = -2t^2 / U$ . Les limites de ce modèle sont faciles à entrevoir, dès que l'on s'éloigne du  $1/2$  remplissage. En effet, pour un système  $\eta = 1/m$  rempli ( $m > 2$ ), le poids statistique des états  $|\rightarrow\rangle$  (respectivement  $|\rightarrow\rangle$  si  $m < 2$ ) dans la fonction d'onde totale vaut  $\eta^2$  pour  $U = 0$ . En d'autres termes, la délocalisation électronique n'implique pas nécessairement la création d'états ioniques locaux, comme c'est le cas pour les systèmes  $1/2$ -remplis. Contrairement aux hypothèses précédentes, la valeur de  $U$  n'est donc pas la seule grandeur justifiant l'exclusion explicite des états de double occupation de l'espace de Hilbert. Le remplissage électronique joue également un rôle prépondérant. Ainsi, pour reproduire, de manière effective, les fonctions propres et les valeurs propres exactes de l'Hamiltonien Hubbard dans cet espace modèle réduit, nous avons utilisé la théorie des Hamiltoniens effectifs<sup>(11)</sup> pour extraire variationnellement, une nouvelle intégrale d'échange  $J$ , valide dans tout le domaine de corrélation électronique :

$$J(t, U) = \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}$$

Dans cette représentation, les singulets locaux sont bien stabilisés par rapport aux triplets locaux d'une grandeur  $J$  et les problèmes de séparation de phase à  $U \rightarrow \infty$  sont exclus grâce aux nouvelles bornes  $J(t, U=0) = 2|t|$  et  $J(t, U_\infty) = 0$ .

### I - 2.2. Application du Modèle t-J Variationnel

Pour valider notre modèle, nous l'avons testé sur une famille de sels à transfert de charge possédant des structures cristallines très proches mais des propriétés physiques variant du métal au semi-conducteur en fonction de la nature du contre cation : les sels  $\text{NH}_{(4-x)}\text{Me}_x [\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ . Dans ces systèmes, les propriétés de conduction sont portées par le feuillet d'accepteurs et donc par l'orbitale LUMO des molécules  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ . Ils sont décrits par des chaînes de  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  plus ou moins dimérisées. Pour tous ces systèmes, les énergies par site, les gaps de charge et les indices de liaisons ont été calculés en fonction des valeurs de corrélation et de dimérisation, à l'aide des modèles Hubbard et t-J. La méthode du groupe de renormalisation par la matrice densité (DMRG) développée par Steven White<sup>(12,13)</sup> a été utilisée pour diagonaliser ces Hamiltoniens dans le cas infini.

- ✚ Les énergies par site montrent un très bon accord entre les deux modèles, en particulier pour les limites  $U \rightarrow \infty$  et  $U = 0$ . L'erreur relative maximum entre les deux modèles (inférieure à 3%) est obtenue pour les valeurs intermédiaires de corrélation ( $U/t \sim 4$ ) et pour les faibles valeurs de dimérisation  $\delta$ , en raison de l'absence explicite des termes à trois corps ayant un effet maximum sur la fonction d'onde électronique totale dans ces domaines.
- ✚ Les gaps de charge calculés comme la différence entre le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique du système infini présentent le même comportement général pour les deux modèles, même si les gaps t\_J sont légèrement supérieurs aux gaps Hubbard. Pour les deux modèles, les gaps coïncident avec l'asymptote  $2\delta$  attendue<sup>(14)</sup> pour  $U \rightarrow \infty$  et  $\delta \sim 1$ , et suivent le bon comportement exponentiel pour  $U = 0$  quelque soit  $\delta$ .
- ✚ Les indices de liaisons présentent également des comportements équivalents pour les deux modèles dans toute la gamme de corrélation et de dimérisation. Comme pour les énergies par site, l'erreur majeure est observée pour des valeurs modérées de la corrélation électronique et pour des faibles degrés de dimérisation.

*Le développement de ce nouvel Hamiltonien t-J permet de reproduire la physique de basse énergie des sels à transfert de charge organiques, de la limite non corrélée à la limite fortement corrélée, et ceci grâce à l'extraction des interactions effectives locales. La valeur de la corrélation électronique intra-site  $U^{\text{eff}}$  a ainsi pu être déterminée, par simple comparaison des gaps de charge théoriques avec les énergies d'activation expérimentales. Ce résultat est d'autant plus important qu'il met fin à une longue polémique sur la valeur de cette grandeur effective locale.*

## II - LES SOLIDES COVALENTS INORGANIQUES

Les solides covalents inorganiques représentent une immense famille de systèmes dont les structures cristallines et les propriétés physiques sont extrêmement variées. Dans cette partie, nous allons nous intéresser principalement aux systèmes construits sur des édifices  $ML_n$  où M est un métal de transition et L un ligand du groupe principal. La connexion des polyèdres  $ML_n$  *via* un sommet, une arête ou une face conduit à des réseaux périodiques complexes, dont les propriétés physiques sont principalement dictées, comme dans le cas des solides moléculaires, par l'amplitude des interactions locales. En revanche, à la différence des solides moléculaires, l'entité électronique responsable de ces propriétés est bien plus difficile à définir. Elle dépend à la fois de la nature plus ou moins covalente de la liaison Métal-Ligand et de la nature des interactions Métal-Métal qui peuvent être médiées ou non par un ligand. Ces informations sont capitales non seulement pour déterminer les orbitales et les électrons actifs du système, mais aussi pour définir le formalisme théorique adapté à l'étude de chacun de ces systèmes.

### II - 1 Les Chalcogénures de Métaux de Transition

Collaborations : Raymond Brec et Stéphane Jobic (IMJR – Nantes) – Evert-Jahn. Baerends et Pier Philipsen (TC – Amsterdam). Publications depuis 1998 : #18, #20, #43

Dans le cas des solides inorganiques construits sur des liaisons M-L covalentes, les propriétés physiques sont généralement gouvernées par plusieurs bandes de nature très différente. Contrairement au cas moléculaire, la détermination du degré d'oxydation formel du métal de transition est souvent sujette à controverse dans les solides inorganiques. Ceci découle directement de l'amplitude des interactions locales inter-moléculaires qui, à la différence des solides organiques abordés dans la section précédente, peuvent être supérieures aux interactions intramoléculaires. Ainsi, l'ordre énergétique des orbitales, imposé par l'environnement du métal de transition dans les entités  $ML_n$ , peut être bouleversé par les interactions L-L entre ces entités. C'est le cas pour les dichalcogénures de métaux de transition  $MX_2$  (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta ; X = S, Se, Te). Ces systèmes sont des matériaux lamellaires ayant suscité un intérêt tout particulier dans les années 70 pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie. <sup>(15)</sup> Répondant à la caractéristique de basse dimensionnalité, ils possèdent également des propriétés physiques très intéressantes allant du semi-conducteur au métal, ainsi que de nombreuses transitions de phases. Une des structures cristallines les plus couramment rencontrées dans ce type de phases est la structure lamellaire de type 1T. Elle consiste en une succession de feuillets  $MX_2$  selon la direction *c* du réseau cristallin, chaque feuillet décrivant un réseau hexagonal de métaux de transition, dans un environnement octaédrique de chalcogènes. Bien qu'iso-structurales, les phases 1T- $MX_2$  présentent des propriétés physiques très différentes :  $TiS_2$  est semi-conducteur,  $TiSe_2$  est semi-métallique et  $TiTe_2$ ,  $TaS_2$  et  $TaSe_2$  sont métalliques. Alors que le caractère métallique de  $TiTe_2$  est stable en température,  $TaS_2$  et  $TaSe_2$  subissent une TMI associée à une distorsion structurale de modulation  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ . Enfin, le système  $TaTe_2$  n'a jamais été rencontré sous la forme 1T.

Bien que la forte compacité des feuillets  $\text{MX}_2$  ait longtemps laissé penser que les propriétés de conduction s'établissaient dans les plans (**a,b**), un simple calcul de structure de bandes Hückel sur les feuillets  $\text{MX}_2$  suffit à remettre en cause cette hypothèse. Une structure de bande identique est en effet obtenue pour les trois systèmes  $\text{TiX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Elle est directement issue des orbitales locales de l'octaèdre  $[\text{Ti}^{+IV}(\text{X}^{2-})_6]^{-10}$  de la maille, et montre, en accord avec les différences d'électronégativité  $\Delta X(\text{Ti}/\text{X})$  une bande de valence (occupée) à caractère  $np(\text{X})$  et une bande de conduction (vacante) à caractère  $3d(\text{Ti})$ . Ainsi, les différences d'électronégativité et de taille des anions  $\text{X}^{2-}$  sont directement compensées par les longueurs de liaisons  $\text{Ti-X}$  et  $\text{X-X}$  pour donner lieu à des feuillets  $\text{MX}_2$  de structure électronique identique.

L'entité électronique des ces systèmes n'est donc pas l'octaèdre  $\text{TiX}_6$  mais un dimère formé de deux octaèdres appartenant à deux feuillets différents. Pour le prouver, il suffit de suivre l'évolution en énergie des niveaux électroniques issus des interactions locales  $\text{X-X}$  inter-feuillets. L'énergie de ces niveaux électroniques est très sensible à la nature de l'anion chalcogénure. Elle est inférieure, égale ou supérieure à celle des niveaux  $3d$  du titane pour  $X = \text{S}, \text{Se}$  et  $\text{Te}$ , respectivement. Ce résultat montre que les atomes de chalcogènes peuvent, contrairement au cas moléculaire, devenir des donneurs d'électrons face à un métal de transition comme le titane. Nous avons montré qu'un simple calcul des fluctuations de densité électronique autour du titane permet de relier ce caractère  $\pi$ -donneur ou  $\pi$ -accepteur des ions chalcogénures aux propriétés physiques macroscopiques des phases  $1\text{T-TiX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). L'intégration de la densité électronique autour du titane est réalisée par la méthode des sphères de Voronoï implémentée dans le code DFT ADF\_Band.<sup>(16)</sup> Elle est réalisée soit sur le dimère d'octaèdres, soit sur le système cristallin tridimensionnel et est comparée à sa valeur dans l'atome libre ( $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 4e$ ).

Le même type d'analyse a été conduit sur les phases  $\text{TaX}_2$  permettant de relier les transferts électroniques  $\text{Ta} \rightarrow \text{X}$  ou  $\text{X} \rightarrow \text{Ta}$ , aux modulations structurales subies par ces systèmes. Par ailleurs, l'instabilité de la phase  $1\text{T-TaTe}_2$  vis-à-vis d'une distorsion  $2\text{H-TaTe}_2$  a également pu être reliée à l'amplitude des transferts électroniques locaux des niveaux liants  $\text{Ta-Te}$  vers les niveaux anti-liants  $(\text{Ta-Te})^*$ .

## II - 2 Les Oxydes de Métaux de Transition

Collaborations : Marie-Bernadette. Lepetit (IRSAMC – Toulouse) et Etienne Janod (IMJR – Nantes)

Publications : #7, #29.

Dû au caractère ionique de la liaison Métal-Oxygène, la structure électronique des oxydes de métaux de transition cristallins se déduit en général directement de celle des entités moléculaires constituant le réseau. Cette caractéristique est propre aux oxydes et résulte de la grande différence d'électronégativité entre l'oxygène et le métal de transition. Ainsi, pour tous ces systèmes, les propriétés physiques sont généralement portées par la bande métallique et ceci quelque soit l'arrangement structural des différentes unités moléculaires dans le cristal. Alors que cette caractéristique commune à tous les oxydes pourrait laisser présager des propriétés uniques, un très grande variété de propriétés physiques sont reportées pour ces systèmes. Cette richesse de propriétés provient en réalité de la combinaison de trois facteurs : (i) l'environnement du métal de transition qui dicte

l'influence du champ cristallin sur l'éclatement des orbitales métalliques  $nd$ , (ii) le degré d'oxydation formel du métal de transition qui dicte la position du niveau de Fermi et (iii) le type de médiation entre les différentes orbitales métalliques qui dicte la nature des interactions (magnétiques ou non) dans chacune des directions du réseau cristallin. De ces trois informations découlent différents schémas d'interactions locales qui induisent des propriétés de transport associées à des dimensionnalités différentes, et/ou des propriétés magnétiques.

## II - 2.1 Les Oxydes Conducteurs

Les nombreux travaux de Canadell et Whangbo sur les bronzes de tungstène et de molybdène ont largement prouvé l'efficacité des méthodes de type "liaisons fortes" pour déterminer la dimensionnalité électronique de ces systèmes et pour reproduire leur propriétés de transport. Le cas  $\text{NaPt}_3\text{O}_4$  est un exemple supplémentaire, pour lequel le schéma des interactions locales permet non seulement de déterminer l'origine des propriétés physiques mais aussi d'expliquer la stabilité de l'état métallique jusqu'à très basse température.  $\text{NaPt}_3\text{O}_4$  possède une structure cristalline complexe décrite par trois chaînes dimérisées de plans carrés  $\text{PtO}_4$ , orthogonales entre elles comme le montre la [figure II-2](#).

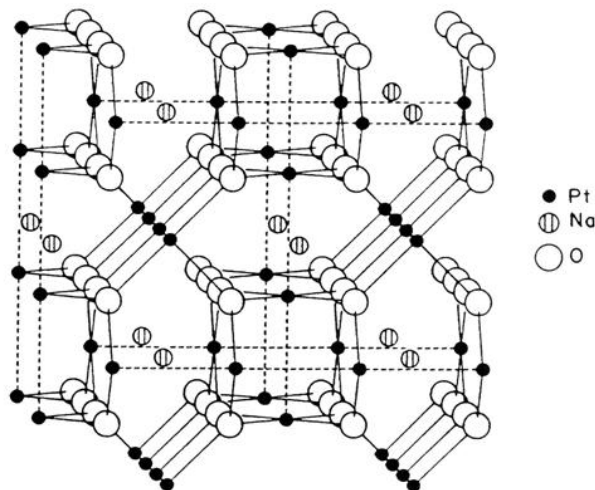
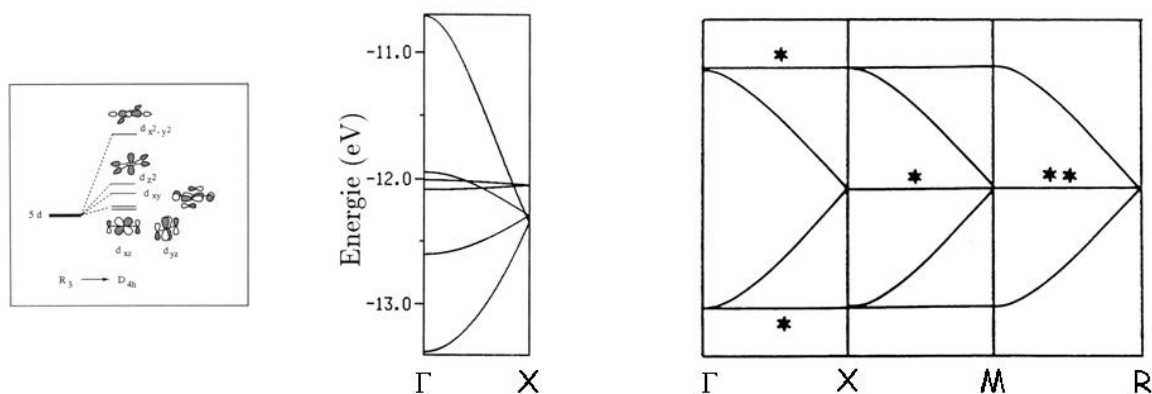


Figure II-1 : Structure cristalline du composé  $\text{NaPt}_3\text{O}_4$ .

L'absence de médiation M-O dans la direction des chaînes, couplée au degré d'oxydation du platine  $\text{II}^{+1/3}$  permet de prédire la structure de bandes du matériau au niveau de Fermi sans qu'un calcul soit nécessaire. La [figure II-3](#) montre qu'une seule bande est présente au niveau de Fermi pour le système  $\text{NaPt}_3\text{O}_4$  : elle est issue des trois systèmes indépendants  $dx^2$ ,  $dy^2$  et  $dz^2$  relatifs à chacune des trois chaînes  $\text{PtO}_4$  et présentant chacun un fort caractère unidimensionnel le long des chaînes. L'absence de transition métal-isolant pour un tel système ne peut alors s'expliquer que par la combinaison de trois facteurs : (i) une faible force motrice associée à l'hexamérisation attendue pour un tel remplissage électronique, (ii) une forte barrière énergétique imposée par le coût d'une telle distorsion, et directement liée aux contraintes structurales imposées par les ponts oxygène existant entre les chaînes et enfin (iii) une faible compressibilité du réseau due à la présence des cations  $\text{Na}^+$  dans la maille.



**Figure II-2 :** (a) Levée de dégénérescence des orbitales métalliques dans un champ cristallin plan carré. (b) Structure de bandes de la chaîne  $(\text{PtO}_4)_n$  calculée par la méthode Hückel étendue (c) Structure de bandes qualitative du système  $\text{NaPt}_3\text{O}_4$  extrapolée pour les bandes  $dx^2$ ,  $dy^2$  et  $dz^2$  à partir des résultats de la chaîne.

## II - 2.2 Les Oxydes Magnétiques

A la différence des systèmes délocalisés, les systèmes localisés nécessitent, dans le principe, des méthodes de calculs bien plus sophistiquées, assurant un traitement multi-configurationnel de la fonction d'onde totale et donc un traitement "exact" des intégrales de répulsion bi-électroniques de Coulomb et d'échange. Même si les récents développements des codes périodiques DFT à base d'orbitales (ADF-Band) ou d'ondes planes (VASP, WIEN2K) autorisent désormais un traitement quantitatif de systèmes périodiques toujours plus complexes, un certain nombre de défis déjà relevés par les méthodes moléculaires multi-configurationnelles, persistent pour le solide. En particulier, on notera l'échec de la méthode DFT à reproduire le caractère isolant de l'oxyde de nickel ou les intégrales d'échange de la plupart des magnets. Même si les méthodes LDA+U et GGA+U sont venues en partie répondre à ces lacunes en proposant une re-localisation des orbitales métalliques, nul doute que ce type de prise en compte effective des effets de la corrélation électronique ne pourra corriger l'absence du traitement multi-configurationnel requis pour ce type de problématique.

Les oxydes de vanadium sont connus pour leurs propriétés physiques remarquables, liées à une compétition entre les ordres de charge et les ordres de spin. <sup>(17-20)</sup> Récemment, la mise en évidence d'un comportement supraconducteur dans la famille  $\beta\text{-AV}_6\text{O}_{15}$  ( $A=\text{Li, Na, Ag, Ca, Sr, Cu}$ ) a relancé l'intérêt pour ce type de composés. Ce sont des conducteurs unidimensionnels subissant tous une TMI en température associée à un ordre de charge. Toutes les phases associées à un cation monovalent présentent un ordre magnétique à  $T < T_{MI}$  alors qu'aucun ordre n'a été observé dans celles associées à un cation divalent, excepté pour le composé  $\text{SrV}_6\text{O}_{15}$  pour lequel un gap de spin s'ouvre juste après la transition Métal-Isolant.

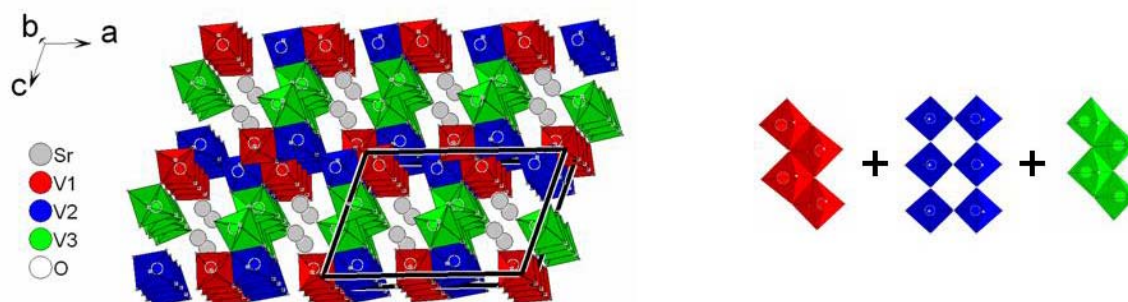


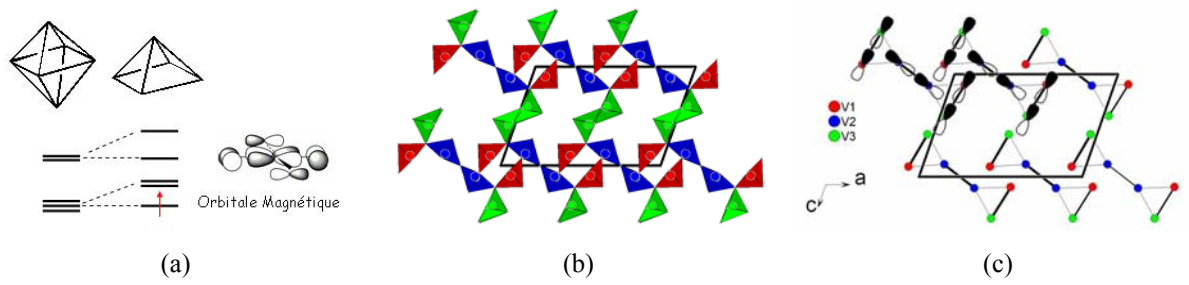
Figure II-3 : Structure cristalline du composé  $\text{SrV}_6\text{O}_{15}$  et description des 3 sous réseaux  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$ .

### III-2.2.1 Vision Locale de l'orbitale Magnétique

La structure cristalline complexe de ces systèmes fait apparaître 3 centres métalliques différents. Comme le montre la figure II-3, elle a été initialement décrite par 3 sous réseaux : deux sous réseaux  $V_1$  et  $V_3$  formant des chaînes en zigzag le long de la direction  $b$  du réseau cristallin et un sous réseau  $V_2$  formant une échelle le long de la même direction. Cette représentation ne permettant pas d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur la phase  $\text{SrV}_6\text{O}_{15}$ , elle a été remise en cause par les physiciens du solide. Notre approche locale va nous permettre, une fois de plus, d'établir un nouveau schéma d'interactions magnétiques dans ce type de systèmes, sans même qu'un calcul soit nécessaire. Les phases  $\beta\text{-AV}_6\text{O}_{15}$  se prêtent parfaitement à une telle étude, puisque leurs propriétés physiques sont portées par une seule orbitale magnétique, localisée sur chacun des centres métalliques. En effet, la présence d'une liaison vanadyle sur chacun des centres métalliques du réseau conduit à une distorsion pyramidale des octaèdres  $\text{VO}_6$  et à une levée de dégénérescence des orbitales métalliques, comme le montre le schéma de la figure II-4a. Compte tenu du degré d'oxydation formel du métal ( $V^{4+2/3}$ ), seule la plus basse des 5 orbitales métalliques sera responsable des propriétés du système. Elle est perpendiculaire à la liaison vanadyle et bien séparée en énergie des orbitales suivantes.

### III-2.2.2 Schéma des Interactions Magnétiques

Sur la base de ces considérations locales, un nouveau schéma des interactions magnétiques peut être élucidé, avant même d'envisager le moindre calcul (figure II-4b). Dans le cas d'un recouvrement de type  $\pi$  entre les orbitales magnétiques, un super échange est possible avec l'oxygène pontant, conduisant à une interaction antiferromagnétique dont l'amplitude est déterminée par un simple calcul de type « liaison fortes ». Dans le cas d'un recouvrement  $\delta$ , les orbitales métalliques sont orthogonales et l'interaction est ferromagnétique.



**Figure II-4 :** (a) Levée de dégénérescence des orbitales moléculaires de l'octaèdre parfait sous l'effet d'une distorsion locale pyramidale (b) Représentation des polyèdres pyramidaux du système  $\text{SrV}_6\text{O}_{15}$ . (c) Les interactions de type  $\pi$  et  $\delta$  qui s'établissent entre les orbitales magnétiques centrées sur les atomes de vanadium et orientées perpendiculairement à la liaison vanadyle, conduisent à des interactions antiferromagnétiques fortes (barreaux des échelles (traits épais), des interactions antiferromagnétiques moyennes entre les échelles d'un même IPN et des interactions ferromagnétiques (pas de trait) entre les IPN.

Contrairement à la description proposée pour caractériser les différents réseaux magnétiques du  $\text{SrV}_6\text{O}_{15}$ , notre analyse a révélé une structure magnétique très différente, décrite par 3 échelles de spin (2 échelles mixtes V1-V3 et une échelle V2-V2) formant une structure de type 'IPN'. L'approche locale utilisée a permis de calculer le rapport des interactions magnétiques (directement proportionnelles au recouvrement entre les deux centres métalliques via l'oxygène pontant) et la même approche est appliquée aujourd'hui sur l'ensemble des systèmes de cette famille.

## Références :

- [1] J. Ferraris, D.O. Cowan, V.J. Walatka, J.H. Perlstein *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948.
- [2] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard *J. Phys. Lett.* 41 (1980) L12.
- [3] K. Bechgaard, K. Carneiro, F.G. Rasmussen, K. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H.J. Peterson, J.E. Scott *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2440.
- [4] M.H. Whangbo in “*Crystal Chemistry and Properties of Material with Quasi-One Dimensional Structures*” ed. J. Rouxel (Reidel, Dordrecht) 1 (1986).
- [5] E. Canadell and M.H. Whangbo *Chem. Rev.* (1991) 965.
- [6] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Naito, M. Tamura, H. Tajima, H. Kuroda *Chem. Lett.* (1989) 1839.
- [7] B. Garreau, B. Pomarède, C. Faulmann, J.-M. Fabre, P. Cassoux, J.-P. Legros *C. R. Acad. Sci. II t.313* (1991) 509.
- [8] J. Hubbard, *Proc. R. Soc.* 276 (1963) 238.
- [9] W. Anderson *Science* 235 (1987) 1196.
- [10] F.C. Zhang and T.M. Rice *Phys. Rev. B* 37 (1988) 3759.
- [11] C. Bloch *Nucl. Phys.* 6 (1958) 329.
- [12] S. R. White *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 2863.
- [13] S. R. White *Phys. Rev. B* 48 (1993) 10345.
- [14] K. Penc, F. Mila *Phys. Rev. B* 50 (1994) 11429.
- [15] P.M. Williams in « *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*” Ed. F. levy (Reidel, Dordrecht) 2 (1976) 51.
- [16] G. te Velde and E.-J. Baerends *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7888.
- [17] M. Isobe and Y. Ueda *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (1996) 1178.
- [18] M. Köppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel, and F. Steglich *Phys. Rev. B* 57 (1998) 8466.
- [19] H. Yamada and Y. Ueda *J. Phys. soc. Jpn.* 68 (1999) 2735.
- [20] H. Yamada and Y. Ueda *Physica B* 284 (2000) 1651.

## CHAPITRE 2

### REACTIONS REDOX ET PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

#### DES MATERIAUX POUR LE STOCKAGE DE L'ENERGIE

Dans le domaine du stockage de l'énergie, et plus particulièrement celui des batteries au lithium, un travail théorique important reste à faire pour comprendre les mécanismes redox liés à l'insertion de  $\text{Li}^+$  dans les matrices covalentes utilisées comme matériaux d'électrode. Une des raisons majeures de cette lacune réside dans la difficulté de la chimie théorique à traiter des systèmes périodiques complexes dans lesquels coexistent des liaisons de nature très différente, comme par exemple des liaisons covalentes et des liaisons ioniques. Le traitement quantitatif des effets de polarisation induits par les petits cations métalliques sur la structure électronique du matériau hôte constitue également un défi difficile à relever pour les méthodes de chimie quantique mono-déterminantes, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Enfin, on peut citer les effets cinétiques non Born-Oppenheimer, prépondérants dans ce type de processus "hors équilibre", mais dont le traitement quantique est pour le moins prohibitif (TD-DFT, dynamique moléculaire).

Même si un grand nombre de défis méthodologiques et techniques persistent, le développement de nouvelles méthodes expérimentales permettant de travailler à l'équilibre thermodynamique a récemment ouvert des perspectives plus qu'ambitieuses aux chimistes théoriciens en particulier pour aiguiller les expérimentateurs dans leur quête de nouveaux matériaux d'électrode plus performants. Si les recherches engagées ces 10 dernières années tendent à désigner les oxydes de métaux de transition comme les meilleurs candidats pour les électrodes positives, <sup>[21]</sup> beaucoup d'interrogations subsistent concernant les matériaux d'électrode négative. C'est le graphite qui occupe aujourd'hui la première place industrielle des électrodes négatives. <sup>[22]</sup> Ses propriétés électrochimiques, bien qu'encore inégalées par d'autres matériaux, posent plusieurs problèmes qui nuisent à une sécurité optimum des batteries Li-Ion et à leur durée de vie.

Si l'on en juge par les volontés industrielles des dix dernières années, le matériau d'anode de demain doit répondre à un cahier des charges très strict :

- ✚ Posséder une grande capacité spécifique (ou volumique), *i.e.* le plus grand rapport  $\Delta x / M$  où  $\Delta x$  et  $M$  correspondent au nombre d'ions  $\text{Li}^+$  échangés au cours d'un cycle complet de charge ou de décharge, et à la masse molaire du matériau d'électrode.
- ✚ Présenter le moins de variations de volume possible au cours de l'insertion de  $\text{Li}^+$  pour garantir l'intégrité des électrodes au cours des cycles.
- ✚ Garantir une bonne réversibilité des mécanismes redox en charge et en décharge pour optimiser le temps de vie de la batterie
- ✚ Posséder un potentiel chimique faible par rapport à celui du lithium métal, mais supérieur à zéro pour éviter les problèmes de court-circuit posés actuellement par l'anode de graphite.
- ✚ Être compatibles avec les normes écologiques liées à l'environnement et au traitement des déchets.

*L'utilisation de concepts simples de liaison chimique et de structure électronique permet de transcrire la plupart des points de ce cahier des charges en langage théorique, et de dégager les critères structuraux et électroniques indispensables à un matériau d'anode compétitif. Une fois encore, les grandeurs locales vont jouer un rôle capital dans la détermination de ces critères.*

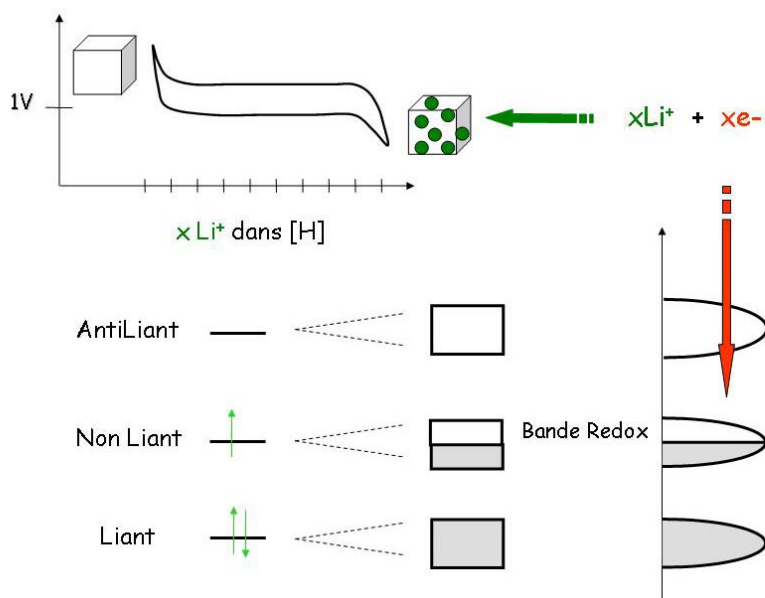
### III - CONCEPTION "THEORIQUE" DU MATERIAU D'ANODE IDEAL

Dans un modèle de bandes rigides et dans une description purement ionique des interactions  $\text{Li}^+$  avec la matrice hôte, la densité d'états et la courbe des populations de recouvrement du matériau idéal devraient correspondre à celles schématisées sur la [figure III-1](#). Tout d'abord, une forte densité d'états doit être présente au niveau de Fermi pour constituer un réservoir d'électrons important dans une faible gamme d'énergie. Ensuite, les états électroniques présents au niveau de Fermi doivent être issus d'interactions locales quasi non-liantes pour éviter les modifications structurales importantes. Enfin, la structure hôte doit présenter un grand volume libre, accessible aux ions  $\text{Li}^+$ .

#### III - 1. Le Matériau Hôte

Un simple raisonnement de symétrie permet de désigner le réseau cubique à faces centrées *c.f.c.* comme un système répondant, au moins partiellement, aux différents critères énoncés précédemment. Il offre un total de 12 sites cationiques par maille et son caractère tridimensionnel, longtemps considéré comme un obstacle à une bonne diffusion des ions  $\text{Li}^+$  par rapport aux matériaux d'intercalation lamellaires, lui confère une stabilité

structurale certaine. Sa symétrie locale tétraédrique conduit à un nombre important de niveaux quasi non-liants (COOP = 0), dans un intervalle d'énergie intermédiaire à celui des niveaux liants (COOP > 0) et anti-liants (COOP < 0). Si le réseau *c.f.c.* est construit sur un élément du groupe principal Pn, sa structure électronique locale (basées sur les orbitales *np*) est alors décrite par une bande d'énergie assez large, issue des niveaux locaux liants bas en énergie, des niveaux locaux anti-liants hauts en énergie et des niveaux quasi non-liants d'énergie intermédiaire. Le remplissage électronique de cette bande dépend évidemment de la nature de l'élément Pn choisi pour construire le réseau *c.f.c.*.



**Figure III-1** : Transcription des propriétés électrochimiques macroscopiques « idéales » en langage théorique : (Haut) Courbe potentiel/composition du matériau d'anode idéal. (Bas de droite à gauche) Densité d'états et structure de bandes issues des niveaux locaux de la matrice hôte.

Pour qu'elles soient compatibles avec l'application recherchée, les réactions d'oxydo-réduction liées à l'insertion et à l'extraction d'ions  $\text{Li}^+$  dans le réseau *c.f.c.*  $\text{Pn}_4$  devront impliquer autant que possible la bande d'énergie issue des niveaux non-liants. De cette manière, les variations de charge imposées par la composition en lithium ne devraient pas affecter la structure cristalline du réseau hôte. Compte tenu de ces informations, les éléments du groupe principal dont la structure électronique fondamentale correspond à un remplissage électronique  $ns^2np^m$  avec  $m \leq 3$  sont très certainement les meilleurs candidats. Ceci explique très certainement pourquoi les recherches de ces dix dernières années se sont dirigées vers les alliages binaires  $\text{Li}_x\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) par exemple. <sup>(23-28)</sup> Un inconvénient majeur fait cependant obstacle à une industrialisation de ces matériaux : ils subissent des variations de volume très importantes en fonction de leur composition en lithium. Ces variations proviennent de plusieurs facteurs :

- ✚ les rayons ioniques de ions  $\text{Pn}^{n-}$  (spécialement pour  $\text{Pn} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Sn}$ ) varient énormément en fonction de leur degré d'oxydation,
- ✚ les réseaux *c.f.c.*  $\text{Pn}_4$  (spécialement pour  $\text{Pn} = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) n'offrent pas un volume libre suffisant pour insérer un grand nombre d'ions  $\text{Li}^+$ ,

- ✚ les niveaux anti-liants du réseau *c.f.c.* sont très rapidement remplis par les électrons du lithium conduisant à des interactions **2c-4é**.

Pour remédier à ces variations de volume, il faut non seulement choisir un élément du groupe principal dont le rayon ionique est très peu sensible aux variations de degré d'oxydation, mais aussi diminuer le nombre d'électrons formellement apportés au réseau *c.f.c.* afin d'en garantir sa stabilité. En d'autres termes, il est primordial de changer radicalement la nature du centre redox, tout en conservant les avantages structuraux et électroniques liés au réseau *c.f.c.*. Nous allons voir dans la section suivante que la combinaison d'un élément du groupe V (N, P, As, Sb) et d'un métal de transition *3d* rempli l'ensemble des conditions nécessaires à la conception d'un matériau d'anode "idéal".

### III - 2. Le Centre Redox

Reprenons la structure électronique d'un réseau *c.f.c.*  $\text{Pn}_4$  où Pn est un élément du groupe principal de configuration électronique fondamentale  $ns^2np^m$  (avec  $m \leq 3$ ). Si Pn est le centre redox, alors l'insertion de lithium dans ces réseaux *c.f.c.*  $\text{Pn}_4$  va conduire inévitablement à un remplissage des niveaux  $(\text{Pn-Pn})^*$  anti-liants, et donc à une déstabilisation de ces liaisons. Pour minimiser les interactions **2c - 4é** induites par le remplissage de ces niveaux, deux alternatives sont envisageables :

- ✚ une distorsion structurale locale conduisant à réduire le nombre de contacts Pn-Pn dans le réseau,
- ✚ une diminution du nombre d'électrons effectifs apportés aux atomes Pn par les atomes de lithium.

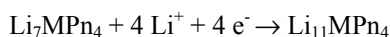
Pour conserver les avantages structuraux et électroniques liés au réseau *c.f.c.*, le choix se porte naturellement sur la seconde option. Le moyen le plus efficace de diminuer la charge nette portée par un anion  $\text{Pn}^-$  est de le lier, de manière covalente, à un autre élément de la classification périodique, comme par exemple un métal de transition de la première ligne. La formation de liaisons covalentes M-Pn ne doit cependant pas remettre en cause le caractère anionique global du réseau  $\text{MPn}_4$ , afin de favoriser une forte réactivité avec le lithium. Parmi les éléments du groupe principal considérés jusqu'à maintenant, *i.e.* les éléments dont la configuration électronique fondamentale est  $ns^2np^m$  avec  $m \leq 3$ , seuls les éléments pnictogène possèdent des niveaux électroniques *np* d'énergie inférieure à ceux des niveaux *3d* d'un métal de transition. Les pnictogénures de métaux de transition sont donc les matériaux désignés par cette analyse locale.

### IV – APPLICATION AUX PHASES TERNAIRES $\text{Li}_x\text{MPn}_4$

Les phases ternaires  $\text{Li}_x\text{MPn}_4$  (M = métal de transition des colonnes IV et V ; Pn = Pnictogène) ont été synthétisées pour des fortes teneurs en lithium ( $x \geq 7$ ) puis caractérisées par diffraction de rayons X et testées en tant qu'anode par Laure Monconduit (LAMMI – Montpellier) avec laquelle je collabore depuis fin 1996. Toutes ces phases cristallisent dans un réseau *c.f.c.* d'atomes de pnictogène (Pn = N, P, As) dans lequel les 12 sites

cationiques peuvent être occupés (partiellement ou totalement selon la composition) par un métal de transition et  $x$  atomes de lithium. La taille des anions pnictogénures  $\text{Pn}^{3-}$  conduit à des mailles cubiques de paramètre  $a$  proche de 6 Å et donc à un grand volume libre, accessible pour l'insertion d'ions  $\text{Li}^+$ . Dans tous les cas de figures, le métal de transition occupe l'un des 8 sites tétraédriques de la maille *c.f.c.*, de manière statistique.

En accord avec les critères structuraux et électroniques énoncés plus haut, les mesures électrochimiques réalisées sur l'ensemble de ces systèmes ont révélé un intervalle de composition en lithium beaucoup plus large que celui prévu dans les années 60 par Juza d'après la réaction <sup>(29)</sup>:



Cette réaction avait été proposée à partir d'une simple analyse de charges formelles permettant de relier le degré d'oxydation du métal de transition à la stœchiométrie du matériau  $(\text{Li}^+)_{2n-3}\text{M}^{+n}(\text{Pn}^{3-})_{n-1}$ . C'est en se basant sur cette description totalement ionique de la liaison chimique M-Pn, que Juza avait envisagé une insertion de 4 ions  $\text{Li}^+$  dans les mailles *c.f.c.*, accompagnée d'une réduction du métal de transition de  $\text{M}^{+n}$  à  $\text{M}^{+(n-4)}$ . Aucune extraction d'ions  $\text{Li}^+$  à partir de la stœchiométrie  $(\text{Li}^+)_{2n-3}\text{M}^{+n}(\text{Pn}^{3-})_{n-1}$  n'avait cependant été envisagée avant les mesures électrochimiques de Laure Monconduit. Pourtant, des compositions en lithium très inférieures à 7 sont obtenues par voie électrochimique pour l'ensemble des systèmes Li-M-Pn.

D'une manière générale, les phases  $\text{Li}_x\text{MPn}_4$  possèdent les caractéristiques électrochimiques suivantes :

- ✚ Un domaine de variation de composition en lithium allant de  $x=2-3$  à  $x=10-11$  par unité formulaire.
- ✚ Un potentiel moyen d'insertion/extraction de l'ordre de 1V sur tout le domaine de composition en lithium.
- ✚ Des mécanismes différents d'insertion et d'extraction de  $\text{Li}^+$ . La charge (extraction de lithium) correspond à un mécanisme biphasé (B : plateau de potentiel) tandis que la décharge est décrite par deux ou trois mécanismes différents. Selon le nombre de lithium insérés dans l'électrode, deux processus monophasés (S1 et S2) sont observés en décharge, suivis d'un processus biphasé (B1).
- ✚ Des capacités spécifiques de l'ordre de 1000 mAh/g, c'est-à-dire 2 à 3 fois supérieures à celle du carbone graphite.

## IV - 1. Corrélation Théorie / Expérience

Collaborations : Laure Monconduit et Frédéric Favier (LAMMI – Montpellier). Jean-Marie Tarascon et Mathieu Morcrette (LRCS – Amiens). Philippe Moreau (IMJR – Nantes). Publications : #2, #9, #10, #12, #13.

### IV-1.1 Influence du métal de transition

Une étude de la structure électronique de l'ensemble de ces phases pour des compositions en lithium variant de 0 à 11, confirment que le métal de transition est bien à l'origine de l'excellent comportement électrochimique de ces phases. Les liaisons covalentes qu'il forme avec les ions pnictogénures conduisent à une entité électronique tétraédrique stable  $(\text{MPn}_4)^{x-}$  qui constitue le centre redox des réactions électrochimiques. Le schéma de la [figure](#)

IV-1 donne une représentation qualitative des résultats obtenus sur les phases ternaires associées à des métaux de transition de la gauche de la ligne comme le vanadium ou le titane. Une analyse des orbitales cristallines des réseaux *c.f.c.*  $\text{Li}_{12}\text{Pn}_4$  et  $\text{Li}_x\text{M}^{n+}\text{Pn}_4$  (avec  $x+n = 12$ ) met clairement en évidence l'influence de l'hybridation  $\text{M}(3d)/\text{Pn}(np)$  sur la structure électronique des deux systèmes. Pour  $\text{Li}_3\text{Pn}$  ( $=\text{Li}_{12}\text{Pn}_4$ ), la structure *c.f.c.* n'est pas stable en raison d'interactions **2c-4é** induites par le remplissage des niveaux locaux anti-liants  $(\text{Pn-Pn})^*$  de la bande redox. Ceci est confirmé par la forme hexagonale reportée dans la littérature pour les phases binaires  $\text{Li}_3\text{Pn}$  ( $\text{Pn} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ), autorisant une diminution du nombre d'interactions  $\text{Pn-Pn}$  de 12 à 6 lorsqu'on passe du réseau *c.f.c.* au réseau hexagonal. Pour  $\text{Li}_x\text{M}^{n+}\text{Pn}_4$ , l'hybridation des niveaux  $\text{M}(3d)$  et  $\text{Pn}(np)$  induit deux bandes redox distinctes, directement issues des niveaux locaux d'un tétraèdre  $(\text{MPn}_4)^{x-}$ . La première (basse en énergie) provient des niveaux locaux liants  $(\text{M-Pn})$  et non liants  $(\text{Pn-Pn})$ , tandis que la seconde (plus haute en énergie) provient des niveaux locaux anti-liants  $(\text{M-Pn})^*$  et  $(\text{Pn-Pn})^*$ . Ainsi, la déstabilisation de la plupart des niveaux anti-liants  $(\text{Pn-Pn})^*$  au dessus du niveau de Fermi permet d'assurer la stabilité du réseau hôte, quelque soit la composition en lithium de  $x=0$  à  $x=11$ .

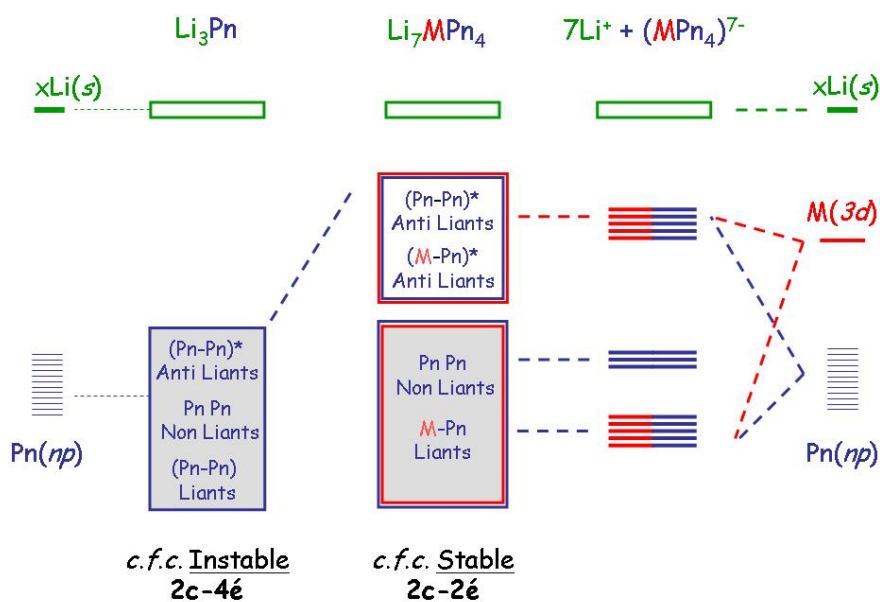


Figure IV-1: Schéma des Bandes Redox dans les phases binaires  $\text{Li}_3\text{Pn}$  et ternaires  $\text{Li}_7\text{MPn}_4$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}$ )

Ainsi, les phases  $\text{Li}_x\text{MPn}_4$  décrivent alors un réseau d'anions  $(\text{MPn}_4)^{x-}$  dopé par des  $\text{Li}^+$  et non pas un réseau *c.f.c.* de  $\text{Pn}$  dopé par des cations  $\text{M}^{n+}$  et  $\text{Li}^+$  comme initialement proposé par Juza. Les anions tétraédriques sont en faible interaction les uns avec les autres, favorisant ainsi la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  entre les tétraèdres. Par ailleurs, ils possèdent une impressionnante capacité à amortir les fortes variations de charge associées aux différentes compositions en lithium. De très faibles variations de la densité électronique du tétraèdre sont obtenues quand  $x$  varie de 3 à 7, en accord avec une augmentation simultanée des populations atomiques sur  $\text{M}$  et sur  $\text{Pn}$ . Ainsi, lorsque des ions  $\text{Li}^+$  sont extraits ou insérés dans l'électrode, les anions tétraédriques s'adaptent instantanément à la variation de charge en déformant leur densité électronique vers l'intérieur ( $\text{Li}^+$  extraits) ou vers l'extérieur ( $\text{Li}^+$  insérés) de la sphère de coordination tétraédrique du métal de transition. Ce mécanisme a été expliqué par des effets de rétro-donation Métal – Ligand et par le fait que la présence d'ions  $\text{Li}^+$  au sein du

réseau polarise efficacement tout excédent de charge sur l'anion  $(\text{MPn}_4)^{x-}$  afin de minimiser les répulsions électroniques sur les liaisons M-Pn.

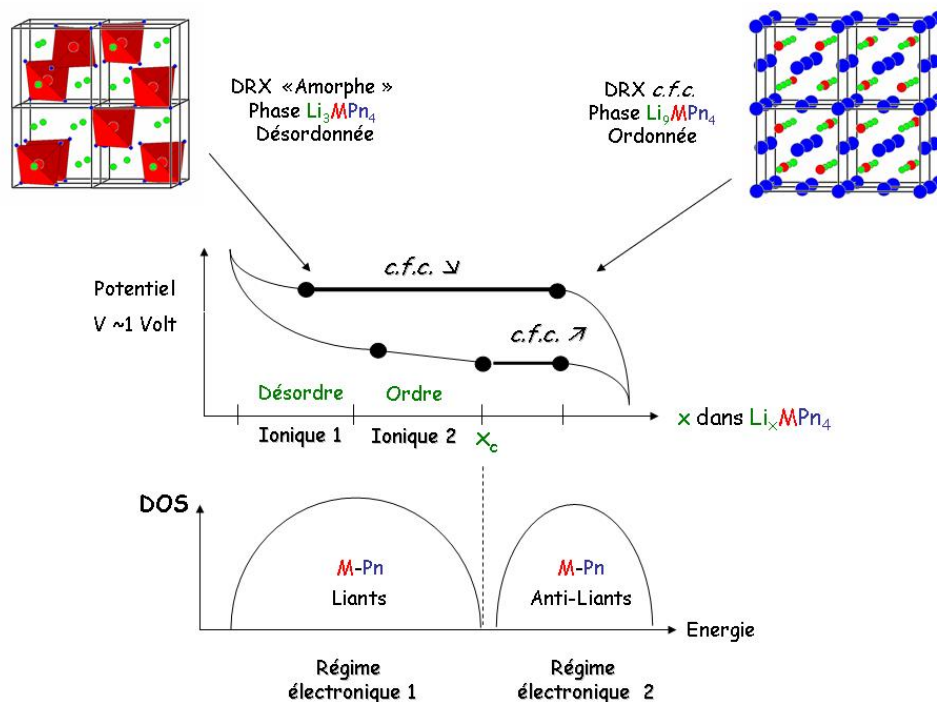
*Cette nouvelle description de l'entité redox dans les phases  $\text{Li}_x\text{MPn}_4$ , bien que bouleversant un certain nombre de concepts de « charges formelles » largement utilisés dans le domaine des batteries au lithium, permet de relier directement les propriétés électrochimiques de ces systèmes à la nature des niveaux locaux M-Pn et Pn-Pn dont sont issues les bandes redox impliquées par l'insertion/extraction des ions  $\text{Li}^+$ .*

#### IV-1.2 Mécanisme d'extraction/insertion

Pour suivre l'évolution des structures cristallines en fonction de la composition en lithium, nous avons réalisé des optimisations structurales de l'ensemble de ces matériaux, grâce au programme VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package). Ce programme est l'un des seuls codes périodiques permettant de réaliser des optimisations complètes de structures cristallines, en relaxant simultanément les paramètres de maille et les coordonnées internes. Nous avons montré que l'extraction (l'insertion) de lithium provoque une contraction (élongation) des liaisons M-Pn au sein de la maille, associée à une contraction (élongation) moins importante du paramètre  $a$  du réseau cubique. Cette « respiration » des tétraèdres  $(\text{MPn}_4)^{x-}$  conduit à sortir (replacer) les atomes Pn de leur position cristallographique 4a, provoquant une perte (reconstruction) de la symétrie *c.f.c.* initiale, tout en conservant une empreinte du réseau cubique initial. Cette perte de symétrie a été confirmée expérimentalement par des mesures de diffraction de rayons X, réalisées *in situ* en cours de charge et de décharge par les équipes de Laure Monconduit (LAMMI – Montpellier) et de Jean-Marie Tarascon (LRCS – Amiens), ainsi que par des mesures de spectroscopie XANES, EXAFS effectuées au LURE et pour lesquelles des simulations théoriques ont été réalisées par Philippe Moreau (IMJR – Nantes). La charge correspond à une « amorphisation » de l'électrode mais au maintien des tétraèdres  $\text{MPn}_4$  et la décharge à une recristallisation du réseau *c.f.c.* initial.

Ainsi, comme le montre le schéma de la [figure IV-2](#), les différents processus observés en charge et en décharge sont maintenant complètement élucidés, en accord avec l'ensemble des mesures expérimentales réalisées sur ces nouvelles anodes. Deux régimes électroniques différents ont pu être déterminés par le calcul en fonction de la bande impliquée dans les processus redox. Lorsque la bande issue des niveaux électroniques locaux liants (M-Pn) est impliquée dans les processus redox, l'électrode est amorphe aux rayons X en raison de la contraction des liaisons M-Pn du tétraèdre. Le réseau conserve son empreinte cubique et le calcul des énergies électrostatiques pour  $x$  variant de 0 à 7 montre l'existence de deux régimes ioniques différents en fonction de la composition en lithium : pour  $x < 5$ , les ions  $\text{Li}^+$  sont désordonnés autour des tétraèdres  $(\text{MPn}_4)^{x-}$  dans des sites qui correspondraient aux sites tétraédriques et octaédriques de la maille *c.f.c.* initiale ; pour  $x > 5$ , les répulsions  $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$  deviennent significatives et les ions  $\text{Li}^+$  se répartissent dans les sites tétraédriques pour minimiser leurs contacts. Au dessus de la composition  $x=x_c$  ( $x_c = 12-n$ ) la bande impliquée dans les processus redox est issue des niveaux électroniques locaux (M-Pn)\*. Une reconstruction du réseau *c.f.c.* devient alors possible par élongation

des liaisons M-Pn du tétraèdre. Les différents processus observés en charge et en décharge ont été attribués aux effets cinétiques importants liés à la faible (forte) diffusion des ions  $\text{Li}^+$  dans les phases hautement (faiblement) lithiées.



**Figure IV-2 :** Corrélation entre les résultats électrochimiques (courbe potentiel/composition) obtenus expérimentalement pour les systèmes  $\text{Li}_x\text{MPn}_4$  ( $\text{M}=\text{Ti},\text{V}$  ;  $\text{Pn}=\text{P},\text{As}$ ) et leurs structures cristallines et électroniques.

*Un tel mécanisme, encore jamais rencontré dans les matériaux d'électrode, présente un sérieux atout pour une application dans le domaine des matériaux d'électrode puisqu'il conduit à une très faible variation du volume de la maille en cyclage. L'intégrité de l'électrode est alors garantie sur un grand nombre de cycles.*

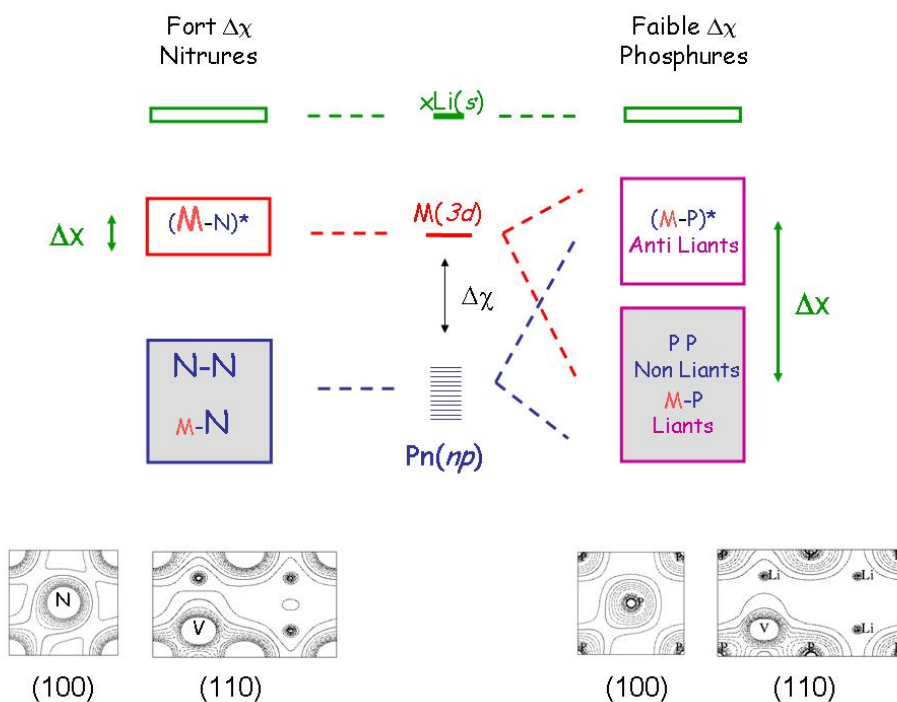
## IV - 2. Extrapolation à d'autres Systèmes

Collaborations : Laure Monconduit et Frédéric Favier (LAMMI – Montpellier). Jean-Marie Tarascon et Mathieu Morcrette (LRCS – Amiens). Publications : #3, #4, #5, #6, #8.

Pour valider l'approche utilisée pour interpréter les propriétés électrochimiques des phosphures et arséniures de métaux de transition, nous l'avons étendue à d'autres systèmes analogues, combinant différents couples M/Pn. L'objectif de ces études était de prédire l'évolution des propriétés électrochimiques de ces phases ternaires, en fonction des variations structurales et électroniques engendrées par la nature des éléments M et Pn.

### IV - 2.1. Les Nitrures de Métaux de Transition

Dû au caractère plus électronégatif de l'azote par rapport au phosphore et à l'arsenic, un comportement structural et électrochimique différent est prédit pour les phases  $\text{Li}_x\text{MN}_4$ . D'un point de vue structural, la petite taille des ions  $\text{N}^{3-}$  conduit à des réseaux *c.f.c.* beaucoup plus petits que ceux observés avec  $\text{P}^{3-}$  et  $\text{As}^{3-}$  offrant un plus faible volume libre pour les ions  $\text{Li}^+$ . D'un point de vue électronique, les liaisons M-N du tétraèdre sont beaucoup plus ioniques que celles des tétraèdres  $\text{MPn}_4$  ( $\text{Pn}=\text{P,As}$ ), conduisant à des niveaux électroniques beaucoup moins hybridés  $\text{M}(3d)\text{-N}(2p)$  et à une seule bande redox, comme le montre le schéma de la figure IV-3. Ceci se traduit par une polarisation de la densité électronique des tétraèdres  $\text{MN}_4$  vers l'extérieur de la sphère de coordination du métal, (confirmée par les calculs de densité électronique) qui limite une bonne diffusion des  $\text{Li}^+$  dans le réseau. Ces deux facteurs prédisent des capacités systématiquement inférieures pour les électrodes  $\text{Li}_x\text{MN}_4$  par rapport à celles obtenues pour leurs analogues  $\text{Li}_x\text{MP}_4$  et  $\text{Li}_x\text{MAS}_4$ , et ceci quelque soit M. Cette prédiction théorique a été confirmée par l'expérience grâce aux récents travaux de Palacin et collaborateurs<sup>(30)</sup> reportant des capacités inférieures à 300mAh/g pour les nitrures alors qu'elles sont de l'ordre de 900-1000mAh/g pour les phosphures ou arséniures.



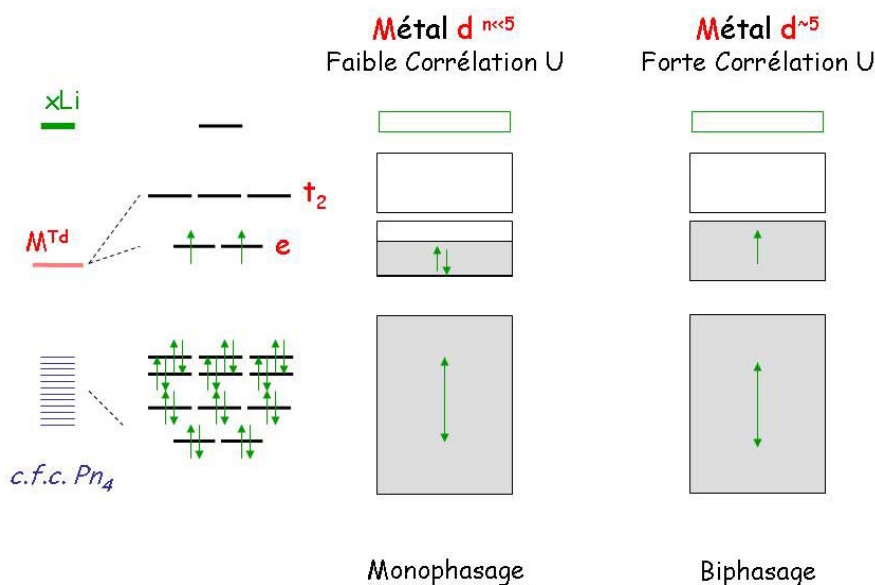
**Figure IV-3 :** (Haut) Schéma de la structure électronique des Nitrures (à gauche) et des Phosphures (à droite) en fonction de la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  entre le métal de transition et le pnictogène. (Bas) Densités électroniques obtenues par un calcul DFT périodique (GGA-PW91) sur les phases  $\text{Li}_7\text{VN}_4$  et  $\text{Li}_7\text{VP}_4$  et projetées sur les plans (100) et (110) du réseau *c.f.c.*.

### IV - 2.2 Les Métaux Post-Transitionnels

A la différence des éléments de transition impliquant leurs orbitales  $nd$ ,  $(n+1)s$  et  $(n+1)p$  dans les interactions avec le réseau  $Pn_4$ , les éléments post-transitionnels tels que In et Sn, possèdent une couche  $nd$  complète et contractée. L'hybridation  $M(s,p)$ - $Pn(np)$  n'est donc plus suffisante pour déstabiliser l'ensemble des niveaux  $Pn$ - $Pn$  anti-liants du réseau *c.f.c.* de pnictogènes. Ainsi, pour garantir la stabilité structurale du réseau *c.f.c.* et conserver ainsi les propriétés remarquables de ce type de phases, plusieurs éléments post-transitionnels doivent être présents dans la maille de départ. Cette prédiction théorique a également été confirmée par l'expérience, notamment pour les réseaux  $Li_xIn_4Sb_4$  dans lesquels un rapport 1 :1 existe entre le métal et le pnictogène. Pour des raisons évidentes de nombre de sites disponibles et de poids molaire de l'unité de maille, les capacités de ces systèmes sont là encore beaucoup plus faibles que celles obtenues pour les phosphures de métaux de transition de la gauche de la ligne. <sup>(31)</sup>

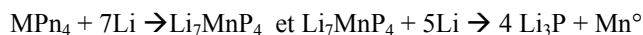
### IV - 2.3. Les Métaux de Transition de Milieu de Ligne

Pour tous les métaux de transition situés à droite du vanadium dans la classification périodique, le décompte électronique formel  $(Li^+)_7M^V(Pn^{3-})_4$  conduit à une occupation partielle de la bande redox issues des niveaux  $(M-Pn)$  anti-liants et donc à une déstabilisation plus franche des liaisons  $M-Pn$  et  $Pn-Pn$  pour un même nombre d'ions  $Li^+$  insérés dans la maille. Par ailleurs, du fait du caractère plus corrélé des orbitales  $3d$  des métaux du milieu de ligne par rapport à ceux du début de ligne, des polarisations de spin sont attendues en fonction de la composition en lithium. Des réactions biphasées devraient alors gouverner les processus redox des systèmes basés sur des éléments de transition à forte corrélation électronique  $U$  et dont la configuration électronique fondamentale conduit à un  $1/2$ -remplissage des bandes redox, comme le montre la figure IV-4.



**Figure IV-4** : Structure de bandes qualitative des phases  $Li_xMPn_4$  selon la nature plus ou moins corrélée du métal de transition. Le schéma de gauche correspondrait par exemple au système  $Li_9VP_4$  tandis que celui de droite serait  $Li_7MnP_4$ .

Ces études prédictives ont été validées par l'expérience, en particulier pour le système  $\text{MnP}_4$ ,<sup>(32)</sup> pour lequel l'insertion de lithium procède en deux étapes biphasées conduisant à la formation d'une phase  $\text{Li}_7\text{MnP}_4$  puis à l'extraction de nano-particules métalliques par déstabilisation complète des liaisons Mn-P :



Comme le montre le schéma de la [figure IV-4](#), le comportement électrochimique de cette phase a pu être relié directement à la structure électronique locale des entités  $\text{MnP}_4$  en fonction du nombre de lithium auquel elles sont associées. Partant d'un composé  $\text{MnP}_4$  dans lequel le métal de transition au degré d'oxydation +IV (haut spin  $t_{2g}^3$ ) est en environnement octaédrique, l'insertion de lithium conduit à une phase *c.f.c.*  $\text{Li}_7\text{MnP}_4$  dans laquelle le métal est maintenant au degré d'oxydation +V (haut spin  $e^2$ ) et en environnement tétraédrique. Ce simple décompte électronique formel suffit à prouver que le métal de transition n'est pas le centre redox dans la phase  $\text{MnP}_4$ , en accord avec la structure électronique locale des entités octaédrique  $(\text{Mn}^{+IV}\text{P}_6)^{2-}$  qui montre la présence d'orbitales vacantes issues des niveaux  $3p$  du phosphore. L'insertion de lithium dans la maille  $\text{MnP}_4$  conduit donc à une réduction des phosphores de  $\text{P}^-$  à  $\text{P}^{3-}$  et à la formation de la phase  $\text{Li}_7\text{MnP}_4$  dans laquelle la liaison Mn-P devient le nouveau centre redox. La seconde étape d'insertion conduit alors à la déstabilisation de ces liaisons, favorisée par le caractère fortement corrélé du manganèse.

#### IV - 2.4. Les Métaux de Transition de fin de Ligne

Pour les éléments de la droite de la ligne comme par exemple le cuivre, seule l'orbitale  $4s$  est impliquée dans l'hybridation avec le réseau *c.f.c.* Il est donc isolobal au lithium et possède un rayon ionique  $\text{Cu}^+$  très proche de celui du  $\text{Li}^+$ . Dans ce cas, même si le nombre de métaux présents dans la maille est maximum (*i.e.* 12), l'ensemble des niveaux Pn-Pn anti-liants ne peut être déstabilisé au-dessus du niveau de Fermi, conduisant à une instabilité du réseau *c.f.c.* Le système  $\text{Cu}_3\text{P}$  a été synthétisé et caractérisé par Laure Monconduit et Frédéric Favier et confirme cette prédiction. Comme pour la phase  $\text{Li}_3\text{P}$ , il possède une structure cristalline de type hexagonale. Dans cette structure, le nombre d'interactions Pn-Pn est plus faible que dans le cas du réseau *c.f.c.* minimisant ainsi les répulsions électroniques induites par les anions fortement chargés  $\text{Pn}^{3-}$ . Ce système a été testé par voie électrochimique et l'étude des mécanismes d'insertion de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{Cu}_3\text{P}$  a montré une très bonne tenue en cyclage du matériau, associée à différentes réactions de déplacement réversibles.<sup>(33)</sup>

## V - CONCLUSION

Les résultats obtenus pour rationaliser les propriétés électrochimiques des phases ternaires  $\text{Li}_x\text{MPn}_4$  démontrent une fois de plus la force de l'approche locale pour l'étude de telles propriétés, ainsi que la validité de la méthode DFT pour quantifier l'amplitude des interactions microscopiques dans les matériaux d'électrode. Bien qu'une

partie des effets de polarisation induits par les ions  $\text{Li}^+$  sur la matrice hôte ne soit pas prise en compte par la méthode DFT, l'accord théorie/expérience obtenu sur ces systèmes ainsi que les validations expérimentales de nos prédictions théoriques, tendent à montrer que ces effets ne dominent pas les propriétés électrochimiques de tels systèmes. A première vue, ce résultat pourrait être directement corrélé au fait que le lithium est beaucoup plus proche de  $\text{Li}^0$  que de  $\text{Li}^+$  dans les anodes, comme le prouve son potentiel chimique  $V \sim 1\text{Volt}$  dans les anodes, par rapport à  $V \sim 5\text{Volt}$  dans les cathodes. Ainsi, les corrélations électroniques liées aux interactions charge-dipôle ou charge-charge ne devraient pas dominer l'énergie de ces systèmes, justifiant alors le l'utilisation d'une méthode DFT mono-déterminentale.

Mais comment justifier alors la très mauvaise reproduction DFT de l'énergie de cohésion du lithium métal par rapport à l'énergie expérimentale ? Les travaux de Ceder et collaborateurs<sup>(34)</sup> ont d'abord incriminés l'erreur DFT sur l'énergie du lithium métal pour expliquer le mauvais accord théorie/expérience obtenu pour le calcul des potentiels moyen d'intercalation de lithium dans les cathodes. Plus tard, c'est l'erreur liée à la self-interaction dans les oxydes de métaux de transition qui leur a permis de justifier ces différences.<sup>(35)</sup>

**Table V-1** : Energies de cohésion du lithium métallique  $E(\text{Bulk})$  calculées en eV/Li pour différents potentiels atomiques (US-PP et PAW) et différentes fonctionnelle d'échange et de corrélation, (LDA et GGA) avec ou sans la correction de spin sur l'atome Li, et le pourcentage d'erreur associé ( $\Delta E(\text{Th}/\text{Exp})$ ) par rapport à l'énergie expérimentale.

Fonctionnelle–Potentiel	Spin non polarisé		Spin polarisé	
	$E(\text{Bulk})$ eV/Li	$\Delta E(\text{Th}/\text{Exp})$ %	$E(\text{Bulk})$ eV/Li	$\Delta E(\text{Th}/\text{Exp})$ %
LDA – US-PP	-2,044	25,02	-1,823	11,51
LDA – PAW	-2,042	24,91	-1,82361	11,54
GGA – US-PP	-1,913	16,97	-1,645	0,60
GGA – PAW	-1,893	15,76	-1,637	0,15

Comme le montre la [table V-1](#), l'erreur sur l'énergie du lithium métal est de l'ordre de 25% en LDA et de 16% en GGA, quelque soit la fonctionnelle et le potentiel utilisés. Contrairement à ce qui a été avancé initialement, cette erreur ne peut pas être imputée totalement au formalisme DFT mais surtout à la polarisation de spin dans l'atome de lithium. Comme le montre la [table V-1](#), un traitement DFT en spin polarisé sur l'atome Li permet de minimiser l'erreur du cristal de 25 à 11% en LDA et de l'annuler en GGA. Ainsi, les potentiels moyens d'intercalation de lithium dans les matériaux d'anodes sont en parfait accord avec l'expérience, comme le démontrent les résultats de la [table V-2](#) pour la série  $\text{Li}_x\text{MPn}_4$  ( $M/\text{Pn} = \text{Ti}/\text{P}, \text{V}/\text{P}, \text{V}/\text{As}$ ).

**Table V-2** : Comparaison des potentiels moyens d'intercalation calculés en GGA-PAW avec la fonctionnelle PBE pour les réactions biphasées de  $\text{Li}_x\text{MnP}_4$  avec les résultats expérimentaux.

Étape	V (volt)	$\text{Li}_x\text{VP}_4$	$\text{Li}_x\text{VAS}_4$	$\text{Li}_x\text{TiP}_4$
charge	$V_{11 \rightarrow 3}$	1.19	1.12	1.37
	$V_{9 \rightarrow 3}$	1.66	1.54	1.98
décharge	$V_{7 \rightarrow 9}$ ( $V_{8 \rightarrow 10}$ )	0.60	0.74	0.71
	$V_{7 \rightarrow 11}$ ( $V_{8 \rightarrow 11}$ )	0.18	0.30	0.13
expérience	$V_{\text{exp}} \text{ Charge}$	1.2	1.18	1.3
	$V_{\text{exp}} \text{ Décharge}$	0.7	0.7	0.7

**Références**

- [21] A.R. Armstrong, P.G. Bruce *Nature* 381 (1996) 499.
- [22] R. Yazami, P. Touzain *J. Power Sources* 9 (1983) 365.
- [23] K.D. Kepler, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999) 307.
- [24] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1671.
- [25] J.L.C. Rowsell, V. Pralong, V. L.F. Nazar. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8598.
- [26] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto. *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2659.
- [27] T. Brousse, F. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2472.
- [28] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon *Nature* 407 (2000) 496.
- [29] R. Juza, K. Langer, K. von Benda *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 5.
- [30] J. Cabana, G. Rouse, A. Fuertes, M. R. Palacín, *J. Mater. Chem.* 10 (2003) 2402.
- [31] Thackeray et al. *Electrochem. Solid State Letters* 3 (2000) 13.
- [32] D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson, L.F. Nazar *Science* 296 (2002) 2012.
- [33] M.-P. Bichat, T. Politova, J.-L. Pascal; F. Favier, L. Monconduit *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2074.
- [34] Aydinol, M.K. ; Kohan, A.F. ; Ceder, G. ; Cho, K. ; Joannopoulos, J. *Phys. Rev. B.* 3 (1997) 1354.
- [35] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, and G. Ceder *Phys. Rev. B* 70 (2004) 235121.

## CONCLUSION - PERSPECTIVES

L'approche locale développée dans ce mémoire pour comprendre et prédire les propriétés de basse énergie des solides infinis périodiques s'est révélée être une méthode puissante pour l'étude d'un grand nombre de matériaux associés à des structures cristallines et électroniques extrêmement variées. Grâce à des concepts simples de liaison chimique, les propriétés macroscopiques des solides peuvent donc être reliées aux grandeurs microscopiques locales, si tant est que l'entité électronique responsable de ces propriétés est proprement définie et que le formalisme théorique utilisé pour quantifier l'amplitude des interactions locales est bien adapté.

Les résultats mentionnés dans ce mémoire me permettent d'envisager l'utilisation de cette approche locale pour élucider les propriétés physico-chimiques toujours plus riches des matériaux de demain. Un tel objectif est d'autant plus fascinant qu'il nécessitera le développement de nouveaux outils théoriques capables de répondre aux nouveaux problèmes soulevés par la complexité croissante des matériaux actuels.

Parmi les nombreuses perspectives qui s'ouvrent à la lecture de nos résultats, le développement d'outils théoriques simples permettant d'accéder à des grandeurs thermodynamiques telles que l'entropie de configuration ou l'entropie de vibration et de construire ainsi les diagrammes de phases des matériaux d'électrodes, constitue un objectif important. Si les méthodes Monte Carlo classiques ont pris ces dernières années une place importante dans ce domaine, elles apportent plus un éclairage énergétique de l'espace des configurations qu'une réelle compréhension des phénomènes locaux gouvernant les transitions ordre / désordre dans les solides. Pour traiter l'entropie liée à une distribution statistique de défauts ou de cations métalliques dans les solides, l'approche locale peut s'avérer très utile. Nous l'avons récemment appliquée au cas simple du système Li-Graphite, en développant un nouveau modèle statistique (de type Bethe-Peierls) basé sur le schéma des interactions locales  $\text{Li}^+-\text{Li}^+$  dans ce système. Aussi simple qu'elle puisse être, cette approche nous a permis d'élucider les derniers résultats expérimentaux publiés sur ce système, mais surtout de proposer une nouvelle méthode d'analyse capable de prédire des transitions de phases associées à de très faibles variations d'énergie libre, et de discriminer les processus monophasés des processus biphasés. Elle est adaptée aujourd'hui à d'autres

---

systèmes plus complexes dans le cadre d'une thèse que je dirige depuis octobre 2005 (Financement Ministériel).

Un autre défi intéressant dans le domaine du stockage de l'énergie concerne le développement d'une nouvelle génération de matériaux d'électrodes, combinant à la fois les atouts technologiques requis par le marché des énergies durables mais aussi les critères structuraux et électroniques établis par nos études fondamentales. C'est le cas, par exemple des phosphures de métaux de transition binaires  $M_xPn_y$  étudiés actuellement dans mon équipe, dans le cadre d'une thèse financée par l'ADEME (Agence gouvernementale De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie).

Dans le domaine de la physique du solide, et plus particulièrement celui des fermions fortement corrélés, la richesse des propriétés physiques et des diagrammes de phases s'associe à une richesse des méthodes capables de les reproduire. Les résultats développés dans le premier chapitre de ce mémoire tendent à désigner les Hamiltoniens modèles comme la méthode de choix pour l'étude des matériaux à propriétés remarquables comme les conducteurs de basse dimensionnalité, les supraconducteurs et les magnets. Associés à une bonne description de l'entité électronique et à une réduction efficace de l'espace des configurations électroniques pertinentes, ils permettent non seulement une modélisation fiable des propriétés physiques mais également la détermination de paramètres effectifs inaccessibles expérimentalement.

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	
<b>CHAPITRE 1 : TRANSPORT ET MAGNETISME DANS LES SYSTEMES DE BASSE DIMENSIONNALITE</b>	<b>3</b>
<b>I - Les Solides Moléculaires Organiques</b>	<b>4</b>
I - 1. Les Systèmes Délocalisés	5
I - 2. Les Systèmes Localisés	7
I - 2.1. Définition de l'Hamiltonien t-J Variationnel	8
I - 2.2 Application du Modèle t-J Variationnel	9
<b>II - Les Solides Covalents Inorganiques</b>	<b>10</b>
II - 1. Les Chalcogénures de Métaux de Transition	10
II - 2. Les Oxydes de Métaux de Transition	11
II - 2.1. Les Oxydes Conducteurs	12
II - 2.2. Les Oxydes Magnétiques	13
<b>CHAPITRE 2 : REACTIONS REDOX ET PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES MATERIAUX POUR LE STOCKAGE DE L'ENERGIE</b>	<b>17</b>
<b>III - Conception « Théorique » du Matériau d'Anode Idéal</b>	<b>18</b>
III - 1. Le Matériau Hôte	18
III - 2. Le Centre Redox	20
<b>IV - Application aux Phases Ternaires <math>Li_xMPn_4</math></b>	<b>20</b>
IV - 1. Corrélation Théorie / Expérience	21
IV - 1.1. Influence du Métal de Transition	21
IV - 1.2. Mécanismes d'Extraction / Insertion	23
IV - 2. Extrapolation à d'Autres Systèmes	24
IV - 2.1. Les Nitrures de Métaux de Transition	25
IV - 2.2. Les Métaux Post-Transitionnels	26
IV - 2.3. Les Métaux de Milieu de Ligne	26
IV - 2.4. Les Métaux de Fin de Ligne	27
<b>V - CONCLUSION</b>	<b>27</b>
<b>PERSPECTIVES</b>	<b>31</b>

