HAL
open science

Modélisation ab-initio Appliquée à la Conception de Nouvelles Batteries Li-Ion

Cécil Combelles

To cite this version:

Cécil Combelles. Modélisation ab-initio Appliquée à la Conception de Nouvelles Batteries Li-Ion. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT : . tel-00421182

HAL Id: tel-00421182

https://theses.hal.science/tel-00421182v1

Submitted on 1 Oct 2009

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.

UNIVERSITÉ MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline : Chimie Physique
Formation Doctorale : Physico-Chimie Théorique
École Doctorale : Sciences chimiques

présentée et soutenue publiquement par

Cécil COMBELLES
le 10 Juin 2009

Titre :

Modélisation ab-initio Appliquée à la Conception de Nouvelles Batteries Li-Ion

JURY

M. Jerzy Zajac	Université de Montpellier 2	Président
M. Abdou Boucekkine	Université de Rennes	Rapporteur
Mme Marie-Bernadette Lepetit	ENSI de Caen	Rapporteur
M. Philippe Moreau	Université de Nantes	Examinateur
M. Guillaume Maurin	Université de Montpellier 2	Examinateur
Mme Marie-Liesse Doublet	Université de Montpellier 2	Directeur de Thèse
M. Jean-Sébastien Filhol	Université de Montpellier 2	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'institut Charles Gerhardt de Montpellier dans l'équipe « Chimie Théorique, Méthodologies, Modélisation » animée par Mme Odile Einsenstein (Directrice de Recherche au CNRS). Je la remercie pour son accueil mais aussi pour son écoute auprès des étudiants les impliquant aussi dans la vie du laboratoire.

Je tiens tout particulièrement à exprimer mon immense gratitude à ma directrice de thèse, Marie-Liesse Doublet (Chargée de Recherches au CNRS), sans qui cette thèse n'aurait pas commencé et ne se serait sans doute pas finie. Je la remercie pour m'avoir trouvé un financement et encadré pendant cette longue aventure. Je voudrais aussi mettre en avant sa patience et sa confiance en mes capacités qui a toujours été présente même quand je n'avais plus trop confiance en moi.

Je souhaite aussi remercier mon co-directeur de thèse, Jean-Sébastien Filhol (Maître de Conférence à l'Université Montpellier 2), pour toutes les discussions scientifiques, techniques et autres que nous avons eues et pour toute l'attention qu'il a apporté à mon travail durant toute cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Abdou Boucekkine (Directeur de Recherche à l'Université de Rennes 1) et Mme Marie-Bernadette Lepetit (Directrice de Recherche à l'ENSICAEN) de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail en qualité de rapporteurs. Mes remerciements vont également à M. Guillaume Maurin (Maître de Conférence à l'Université Montpellier 2), M. Philippe Moreau (Maître de Conférence à l'Université de Nantes) et mon président de Jury M. Jerzy Zajac (Professeur à l'Université Montpellier 2).

Je remercie aussi toutes les personnes du laboratoire présentes et passées pour les discussions sur les sciences, sur l'enseignement et sur la moto qui m'ont permis de passer outre les différentes périodes qui ont ponctué ces trois années. Merci à Claude, Tophe, Fabien, Christophe, Fréd, Gérard, Éric, Falk, Yohann, Benjamin, Ully, Mouna et à la relève des thésards du laboratoire, Julie et Anne-Laure, sans oublier l'expert informatique Fabrice qui m'a apporté une aide technique précieuse. Je n'oublierai surtout pas mes collègues de bureau, Martha et Jean-Séb qui m'ont supporté dans notre bureau exigu.

Je tiens aussi à remercier mes très chers compères thésards, Gauthier et Jérôme avec qui j'ai partagé les galères mais aussi de bonnes soirées montpelliéraines.

Je ne saurais oublier M. Patrick Meffre (Professeur à l'Université de Nimes) pour m'avoir permis de finir ma thèse grâce à un poste de Demi-ATER et m'avoir fait confiance pour faire des manipulations de chimie organique qui se sont bien déroulées grâce à l'aide de David Bénimélis.

Je ne pourrais finir cette partie sans remercier les membres de ma famille et les personnes qui m'ont permis de devenir ce que je suis. Je dédie ce travail à mes parents, Louis et Myriam, à mes frères, Jean-Louis et Gérald. J'ai aussi de nombreuses pensées pour Mme Porté, Mme Jouïnes, M. Clément et Mme Busque qui m'ont encouragé et avec qui j'ai eu de nombreuses discussions très enrichissantes. Je voudrais aussi remercier toutes les personnes qui ont été là pendant cette thèse Céline, Dominique, Agnès, Hervé, Caty, Tristan et mes beaux parents, Marie-Vé et Marcel.

Je remercie ma femme pour son amour, sa présence et son soutien jour après jour durant ces dix années d'études. Merci chérie d'avoir lu cette thèse et d'avoir mis à profit ton métier de professeur des écoles pour éradiquer un grand nombre de fautes de ce manuscrit.

Table des matières

Contexte et Objectifs **1**

I Méthodologie Générale **5**

I.1 Électrochimie / Thermodynamique / Calculs **7**
I.1.1 Fonctionnement d'une Batterie 7
I.1.2 Grandeurs Caractéristiques 9
a Le Potentiel 9
b La Capacité 9
c La Polarisation 10
I.1.3 Grandeurs Thermodynamiques Mesurables 11
a Principe d'un OCV(x) 11
b Principe d'un OCV(x ;T) en Température 12
I.1.4 Liens avec les Grandeurs Calculables 13
a Calcul du Potentiel Moyen 13
I.1.5 Diagrammes de Stabilité de Phases 16
a Notre Approche 16
b Les Calculs « Double Référence » 17

I.2 Méthode de Calcul à T = 0 K **21**
I.2.1 Position du Problème 21
I.2.2 Méthodes de la Chimie Quantique 22
a La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 23
b La Méthode DFT+U 37

I.3 Méthode de Calcul à Température Finie **43**
I.3.1 Enthalpie 43
I.3.2 Entropie Statistique à Forte Dilution 44
I.3.3 Discussion et Approximations 45

I.4 Quel système ? / Quelle méthodologie ? **47**
I.4.1 Les Composés d'Intercalation du Lithium dans le Graphite 47
I.4.2 Les composés Hybrides Organiques / Inorganiques 48

II Insertion de Lithium dans le Graphite 51

II.1 Introduction **53**
II.1.1 Le Graphite 54
a Structure Cristalline 55
b Structure Électronique 57
II.1.2 Les Composés d'Intercalation du Graphite 58
a Description Structurale 58
b Mesures Électrochimiques des Li-GICs 59
c Nouveaux Résultats Expérimentaux 61

II.2 Les Phases Li_xC_6 **65**
II.2.1 Paramètres Numériques et Méthode de Calcul 65
a Optimisation de la Base d'Ondes Planes 65
b Choix du Pseudo et de la Fonctionnelle 65
c Compressibilité Uniaxiale 68
d Méthode de Calcul « Double Référence » 69

II.3 Application aux Li-GICs à T = 0 K **73**
II.3.1 Empilement dans le Graphite 73
II.3.2 Empilement dans les GICs 74
a Environnement du Lithium 74
b Séquence Autour d'un Inter-feuillet Vide 74
c Défaut en Lithium pour une Composition Donnée 75
II.3.3 Diagramme de Phase à T = 0 K 78

II.4 Application aux Li-GICs à T = 300 K **81**
II.4.1 Interactions Li − Li dans un Inter-feuillet 81
II.4.2 Le Modèle dérivé de Bethe-Peierls 83
II.4.3 Diagramme de Phase à T = 300 K 90

II.5 Comparaison avec les Données Expérimentales **93**

II.6 Conclusion **99**

III Les Nouveaux Matériaux d'Électrodes 101

III.1 Introduction **103**
III.1.1 Présentation des MOFs 107
a Structures des MOFs 108
b Propriétés des MOFs 108
III.1.2 Caractérisation Électrochimique des MOFs 109

III.2 Le Composé MIL-53(Fe) **111**
III.2.1 Paramètres Numériques et Méthode de Calculs 114
a Optimisation de la Grille de Points **k** 114
b Optimisation de la Base d'Ondes Planes 115
c Choix de la Fonctionnelle 116
d Choix de la Méthode DFT+U 118
III.2.2 Description Théorique du **MIL-53(Fe)** 121
a Structure Cristalline du **MIL-53(Fe)** 121
b État Fondamental du **MIL-53(Fe)** 126
c Densités d'États et Gaps d'Énergie 130
d Densités Électroniques 132
III.2.3 Bilan 134

III.3 Étude des Propriétés Électrochimiques du MIL-53(Fe) **137**
III.3.1 Réactivité Électrochimique du **MIL-53(Fe)** 137
a Rappel des Mesures Éxpérimentales 137
b Approche Théorique 139
III.3.2 Hypothèses de Travail 141
a Chaînes de Spin 141
b Peierls et Spin-Peierls 142
c Valence Mixte 143
III.3.3 Réduction du **MIL-53(Fe)** par un Électron 145
a Calculs à Géométrie Fixe 145
b Calculs Totalement Relaxés 148
c Bilan 150
III.3.4 Réduction du **MIL-53(Fe)** par un Lithium 151
a Les Sites Possibles pour le Lithium 151
b Calcul de Différentes Configurations de Li 154
c Calculs des Potentiels 158
d Influence du Fluor 160

III.4 Discussion et Conclusion **161**
III.4.1 La Phase Neutre **MIL-53(Fe)** 161
III.4.2 Les Phases Réduites Li_x**MIL-53(Fe)** 161

Conclusion Générale **165**
1 Les Interactions de Van der Waals 165
2 Les Effets de Température 166
3 Les Effets de Corrélation 166
4 Méthodologie d'Analyse 166

Annexe **169**

Annexe A : Équations Fondamentales **169**
1 Équation de Schrödinger 169
2 Approximation de Born-Oppenheimer 170
3 La Méthode Hartree-Fock 172
a Équations de Hartree-Fock 172
b Équations de Roothan et Hall 175
c Discussion 177
4 Les Méthodes « *post*-Hartree-Fock » 178
5 Conclusion 179

Annexe B : Méthodes d'Implémentation **181**
1 Conditions aux Limites Périodiques 181
a Application 181
b Échantillonnage de la Zone de Brillouin 183
c Complétude de Base 184
2 Les Pseudo-Potentiels 184
a Remarques 186

Bibliographie **187**

Contexte et Objectifs

Accompagnant l'augmentation de la population mondiale et le développement de pays émergents comme la Chine, la consommation mondiale d'énergie primaire devrait doubler d'ici 2030. Par énergie primaire, on entend celle qu'il faut transformer, en électricité par exemple, pour l'utiliser. Par ailleurs, un consensus s'établit autour de la nécessité de diminuer la part des énergies non renouvelables, et souvent polluantes, dans la production d'énergie. C'est en particulier dans le domaine de l'automobile que se portent les efforts des chercheurs et des industriels. Pour preuve, tous les grands fabricants mondiaux de l'automobile ont aujourd'hui des projets plus ou moins aboutis de développement de voitures électriques ou hybrides. Le point central de ces projets est la source d'énergie et la possibilité de disposer de batteries rechargeables, non seulement de grande puissance mais aussi de faible poids et de faible volume, pour assurer une autonomie proche de celle des véhicules à moteur à explosion. Ces demandes rejoignent celles des industriels de la téléphonie mobile et des technologies nomades en général, également à la recherche de batteries rechargeables à la fois miniatures et puissantes.

Dans ce contexte, les batteries au lithium sont certainement celles qui présentent le plus d'intérêt, en raison notamment de leur grande densité d'énergie. Ces dispositifs qu'on nomme également *accumulateurs* ne sont toutefois pas sans défaut, notamment en termes de sécurité. Pour remédier à ces limitations et améliorer les performances des matériaux d'électrode, des ruptures technologiques sont nécessaires. Ceci impose donc de reconsidérer les aspects fondamentaux liés aux propriétés électrochimiques des matériaux. À cet égard, les méthodes de la chimie quantique peuvent apporter une aide précieuse pour comprendre

les phénomènes électroniques microscopiques à l'origine de la production et du stockage de l'énergie. Elles ont déjà prouvé leur efficacité dans ce domaine, en aidant au développement de matériaux capables d'accumuler trois à quatre fois plus d'énergie que ceux couramment utilisés dans les batteries actuellement commercialisées.

L'une des raisons principales du succès de la chimie quantique dans le domaine des matériaux (pour le stockage de l'énergie) réside dans le fait que les propriétés électrochimiques n'impliquent que très peu de niveaux électroniques et d'électrons au voisinage du niveau de Fermi. Par conséquent, les propriétés macroscopiques de ces systèmes peuvent être interprétées par des analyses locales de liaison chimique et donc par l'extraction des grandeurs microscopiques pertinentes (responsables de la propriété rédox). Établir une relation directe entre la nature de la liaison chimique (microscopique) et les propriétés physico-chimiques (macroscopiques) de matériaux d'électrode pour batteries Li-Ion est donc l'objectif dans lequel s'inscrivent les travaux exposés dans cette thèse. Les matériaux d'électrode étudiés sont des composés d'insertion de lithium déjà connus, ou développés à l'occasion de ce travail.

Électrodes Négatives

Les premiers systèmes étudiés sont les composés d'intercalation du graphite connus sous le nom de GIC (de l'anglais : « *Graphite Intercalation Coupounds* »). Ces matériaux sont aujourd'hui utilisés à l'électrode négative (bas potentiel) des batteries Li-Ion commerciales mais présentent, comme nous le verrons dans la partie II de ce mémoire, des problèmes de sécurité importants conduisant à des court-circuits voire même à l'explosion des batteries. Il est donc capital aujourd'hui de comprendre les mécanismes rédox à l'origine des transformations électrochimiques induites par insertion de lithium dans ces matériaux. D'un point de vue théorique, il n'existe à ce jour aucune étude complète de la réactivité électrochimique des GICs dans la littérature. Deux raisons essentielles pourraient expliquer cette lacune : d'une part, si les structures cristallines et électroniques des plans de graphène sont aisément reproduites par les méthodes classiques de la chimie quantique, un traitement pertinent et précis des interactions faibles entre ces feuillets requiert des méthodes plus sophistiquées qui ne sont malheureusement pas disponibles dans les codes de modélisation adaptés aux systèmes périodiques. D'autre part, les nombreuses études expérimentales réalisées sur les GICs lithiés (Li_xGICs) démontrent que l'insertion électrochimique de lithium entre les plans de graphène s'accompagne de transformations électroniques et structurales associées à de très faibles variations d'énergie libre. De ce fait, les méthodes à $T = 0\,K$ de la chimie quantique ne suffisent plus à reproduire les effets microscopiques à l'origine des propriétés remarquables de ces matériaux d'électrode.

Pour mieux comprendre ces effets, nous avons développé une méthode simple couplant des calculs de chimie quantique à des modèles de physique statistique, nous permettant d'introduire les effets d'entropie associés aux configurations les plus probables du système pour une composition en lithium donnée. Cette méthode nous a permis de calculer le diagramme de phase des Li-GICs à température finie et de caractériser plusieurs nouvelles phases, ouvrant des perspectives technologiques intéressantes pour remédier aux problèmes de sécurité des batteries actuelles.

Électrodes Positives

Dans une seconde partie nous avons abordé un aspect plus prédictif des méthodes de chimie quantique dont le but était de concevoir de nouveaux matériaux d'électrode pour batteries Li-Ion. En nous basant sur des concepts simples de liaison chimique et de structure de bandes, nous avons proposé un ensemble de critères structuraux et électroniques permettant d'orienter les électrochimistes vers de nouveaux types de matériaux, cette fois pour les électrodes positives à haut potentiel : les architectures poreuses de type MOFs (de l'anglais : « *Metal Organic Framework* »). Testés pour la première fois expérimentalement vis-à-vis du lithium, ces matériaux hybrides ont démontré une activité électrochimique non seulement inattendue en raison du caractère isolant des matériaux poreux mais aussi impressionnante par sa très grande réversibilité électrochimique. Alliant une partie organique et une partie inorganique, ces matériaux complexes sont un véritable défi pour les méthodes de chimie quantique. En effet, leur complexité est présente au niveau de leurs structures cristallines (une centaine d'atomes) mais aussi de la nature de leurs liaisons chimiques. Ces dernières vont des liaisons inorganiques fortes (iono-covalentes Métal-Ligand) aux liaisons faibles (interactions de Van der Waals dans les pores) en passant par des liaisons organiques π-conjuguées (covalentes) ou des liaisons purement ioniques du réseau avec les petits cations métalliques Li^+. L'ensemble de ces caractéristiques conduit à des propriétés électroniques remarquables telles que le magnétisme et les ordres de charge ou de spin qui ont nécessité l'utilisation de méthodes théoriques capables de prendre en compte les effets de corrélation électronique et de polarisation de spin. Pour reproduire et comprendre la physique de ces systèmes, nous avons donc réalisé une étude systématique de l'effet de la corrélation électronique (telle qu'elle est proposée dans la méthode DFT+U) sur les grandeurs structurales, électroniques, magnétiques de ces systèmes.

Ce travail explore à la fois des aspects méthodologiques et des applications. Il vise à proposer des méthodologies d'analyse simples permettant de traiter les réactions électrochimiques d'un point de vue théorique et de déterminer les mécanismes microscopiques

mis en jeu au cours des cycles de charge et de décharge des batteries Li-Ion. Une première partie de ce manuscrit sera consacrée à une brève présentation des batteries Li-Ion et des techniques expérimentales utilisées pour caractériser leur réactivité électrochimique. Puis nous aborderons les concepts de base utilisés pour relier les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des matériaux d'électrode aux calculs de chimie quantique. Nous développerons en particulier les méthodes de calculs à T = 0 K (DFT, DFT+U) et les modèles statistiques classiques généralement utilisés pour accéder aux termes d'entropie de configuration. La seconde et la troisième partie de ce manuscrit seront respectivement consacrées aux matériaux Li-GICs et Li-MOFs présentés plus haut.

Première partie

Méthodologie Générale

I.1 Lien entre l'électrochimie, la thermodynamique et les calculs

Un des objectifs de ce travail sera de comparer nos résultats théoriques avec les données expérimentales. Dans cette partie, nous allons donc définir succinctement les données expérimentales que nous serons amenés à utiliser. Nous commencerons par rappeler le fonctionnement d'une batterie et les grandeurs thermodynamiques associées puis nous verrons comment nous pouvons relier ces grandeurs aux calculs.

I.1.1 Fonctionnement d'une Batterie

Dans le principe, produire de l'énergie (électrique) consiste à convertir une forme particulière d'énergie (photons, réaction chimique, température, ...) en un courant électrique. Parmi les différentes technologies développées à ce jour, on trouve par exemple les piles à combustible, les batteries ou accumulateurs, les cellules solaires ou photovoltaïques ou encore les cellules thermoélectriques. Les piles, accumulateurs ou batteries désignent des dispositifs dont la fonction est de transformer l'énergie libérée par une réaction chimique en énergie électrique. La réaction électrochimique globale est scindée en deux demi-réactions, une oxydation et une réduction, qui se produisent simultanément à chacune des deux électrodes du dispositif. Les électrons libérés par l'oxydation d'une électrode sont utilisés pour la réduction de l'autre électrode, si le circuit électrique reliant les deux pôles du dispositif est fermé. Comme le montre la Figure I.1.1 dans le cas d'une batterie Li-Ion, l'équilibre des charges est alors assuré par un échange d'ions Li^+ entre les électrodes *via* un électrolyte (conducteur ionique) qui peut être liquide ou solide.

Quand le générateur est chargé, ces réactions sont spontanées et les électrons échangés entre les électrodes vont générer un courant électrique jusqu'à la décharge complète de la pile. Dans le cas de réactions irréversibles, la décharge du générateur est définitive : on parle alors d'un système primaire ou d'une pile. Dans le cas de réactions réversibles, les électrodes peuvent être ramenées à leur état initial grâce à une source d'énergie externe

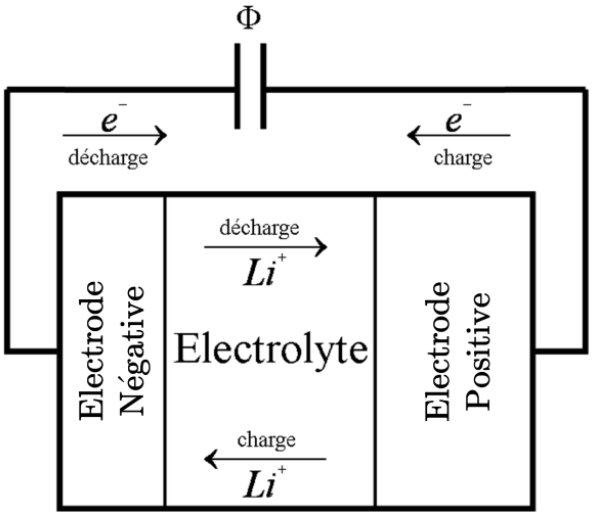


Fig. I.1.1 – Schéma d'une cellule électrochimique de batterie rechargeable au lithium.

qui va recharger le dispositif : l'électrode oxydée (resp. réduite) lors de la décharge est réduite (resp. oxydée) lors de la charge. On parle alors de système secondaire, de batterie ou d'accumulateur.

Une des particularités des accumulateurs Li-Ion [1–3] réside dans le fait que tout matériau susceptible d'insérer de manière réversible des ions Li^+ est un candidat potentiel pour jouer le rôle d'électrode. Pour que les réactions d'oxydation et de réduction se produisent spontanément, il faut bien entendu qu'il existe une force électromotrice entre les deux pôles de la batterie : une batterie chargée doit donc associer un réducteur à l'électrode négative (potentiel redox standard le plus bas possible) à un oxydant à l'électrode positive (potentiel redox standard le plus haut possible). Lors de la décharge, les ions Li^+ sont libérés (désinsertion) de l'électrode négative qui est alors oxydée (anode) et viennent s'insérer dans l'électrode positive qui est alors réduite (cathode). Les réactions sont inversées lors de la charge (et les électrodes restaurées dans leur état initial) au moyen d'une source d'énergie extérieure : l'électrode positive (resp. négative) est alors oxydée (resp. réduite) et se comporte comme l'anode (resp. la cathode) du dispositif. Chaque électrode joue donc alternativement le rôle d'anode et de cathode dans les processus de décharge et de charge : on notera que par abus de langage, la communauté scientifique des batteries Li-Ion appellent l'électrode négative *anode* et l'électrode positive *cathode*.

I.1.2 Grandeurs Caractéristiques

a Le Potentiel

Un potentiel d'électrode est une grandeur connue à une constante près. Pour le définir, il faut choisir un potentiel de référence. Bien que l'électrode normale à hydrogène (ENH) soit choisie comme électrode de référence en électrochimie, dans le domaine des batteries au lithium, l'électrode de référence naturelle est l'électrode au lithium associée au couple Li^+/Li^0. Son potentiel est l'un des plus bas vis-à-vis de l'ENH ($E^0_{Li^+/Li^0} = -3.04\,V/ENH$) et cette référence sera toujours associée à l'électrode négative. Ainsi, quel que soit le matériau d'insertion dont nous voulons connaître le potentiel, il sera toujours associé à une électrode en lithium métal pour former une cellule électrochimique dont on mesure alors la force électromotrice (f.e.m.) au cours des différents cycles de charge et de décharge. Le potentiel de cette batterie est alors indépendant de la concentration en Li^+ dans l'électrolyte. Sa f.e.m. variera d'une valeur maximale ΔV_0 quand la batterie est chargée à une valeur nulle quand la batterie est totalement déchargée.

b La Capacité

Une donnée particulièrement importante d'un accumulateur est la quantité d'énergie ($W_{él}$) qu'il peut fournir au circuit extérieur, c'est-à-dire son autonomie. Cette énergie stockée est proportionnelle au produit du potentiel moyen $\overline{V}$ par la quantité d'électron échangée (i.e. la charge Q).

$$W_{él} = \overline{V} \cdot Q \tag{I.1.1}$$

Étant donné que le potentiel moyen est limité par l'électronégativité des éléments qui constituent l'électrode, il ne peut varier que sur une plage des quelques volts (0-6 V). En pratique, pour augmenter l'énergie stockée, il faudra donc augmenter la quantité d'électrons échangés au cours d'un cycle. Cette quantité est appelée la capacité de l'accumulateur et est mesurée en ampère-heure (Ah). Ainsi une batterie d'une capacité de 100 mAh peut fournir un courant de 5 mA pendant 20 heures ou de 20 mA pendant 5 heures.

Cependant cette grandeur n'est pas directement intéressante car il s'agit d'une grandeur extensive. Pour cette raison, on utilise plutôt la capacité massique (ou volumique) qui est une grandeur intensive définie par le rapport $\Delta Q/M$ où ΔQ est la quantité de charge échangée et M la masse (ou le volume). Il faudra garder à l'esprit que cette grandeur est la capacité maximale théorique qui ne tient pas compte de l'usure de la batterie au cours du temps.

Technologie	Capacité		Potentiel
Plomb (1ère génération)	20 Wh/kg	9.5 mAh/g	2.1 V
Nickel - Cadmium (Ni - Cd)	50 Wh/kg	41.7 mAh/g	1.2 V
Lithium (Ni - MH) (1ère génération)	75 Wh/kg	62.5 mAh/g	2.1 V
Plomb (2ème génération)	75 Wh/kg	35.7 mAh/g	2.1 V
Lithium - Ion (Li-Ion) (1ère génération)	90 Wh/kg	24.3 mAh/g	3.7 V
Lithium polymère (Li - Po)	120 Wh/kg	33.3 mAh/g	3.7 V
Lithium - Ion (Li-Ion) (2ème génération)	150 Wh/kg	40.5 mAh/g	3.7 V

Tab. I.1.1 – Capacité et potentiel de différents accumulateurs.

c La Polarisation

La polarisation (ΔP) d'une électrode est la différence de potentiel qui peut apparaître entre le potentiel moyen de décharge ($\overline{V}_d$) et le potentiel moyen de charge ($\overline{V}_c$) (cf. Figure I.1.2). Si le potentiel d'une batterie varie bien entre deux valeurs fixées *a priori*, les

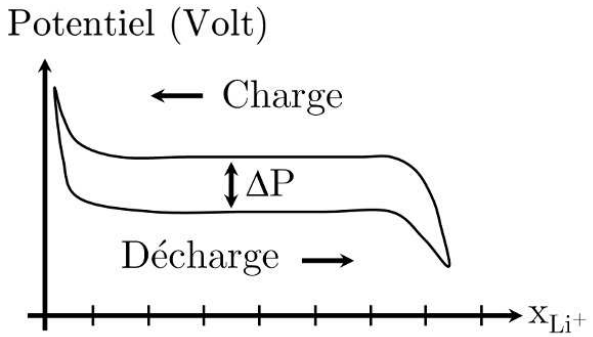


Fig. I.1.2 – Représentation qualitative de la variation du potentiel au cours d'un cycle de charge et de décharge et mise en évidence du potentiel de polarisation (ΔP).

potentiels moyens mesurés au cours de la décharge et de la charge ne sont pas nécessairement égaux. Ces différences peuvent provenir, par exemple, d'une cinétique différente des réactions électrochimiques au cours des processus de charge et décharge de la batterie. Généralement, le potentiel moyen en charge est plus élevé que celui mesuré en décharge et la différence des deux est connue sous le terme de *polarisation*. Cette polarisation varie de quelques mV à quelques dizaines de mV selon les cas, et nuit évidemment au rendement d'un accumulateur. Ce dernier est défini comme le rapport entre l'énergie délivrée par la batterie et celle nécessaire pour la recharger et doit se rapprocher le plus possible de 1. Une polarisation importante signifie que l'énergie qu'il faut fournir pour recharger une batterie sera plus élevée que l'énergie qu'elle a délivrée en décharge. Énergie et potentiel étant directement reliés, le rendement sera donc d'autant plus élevé que la polarisation

sera faible.

I.1.3 Grandeurs Thermodynamiques Mesurables

a Principe d'un OCV(x)

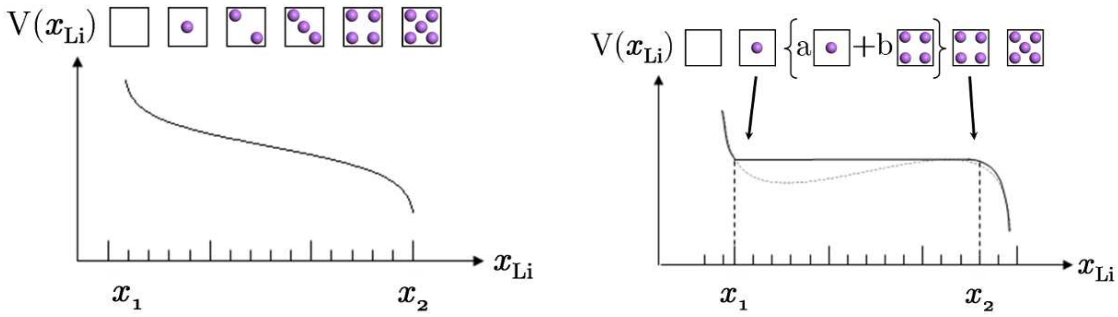
Un OCV(x) (de l'anglais : « *composition-dependent open circuit voltage* ») mesure la différence de potentiel d'équilibre en circuit ouvert ($E_{\text{exp}}(\text{x})$) entre une électrode positive et une électrode négative de référence (Li-métal).

Expérimentalement, la chronopotentiométrie est utilisée pour mesurer la capacité d'une cellule : un courant constant est appliqué à la cellule pendant que le potentiel est mesuré en fonction du temps, en charge et en décharge. Le choix du courant appliqué est déterminé à partir de la capacité théorique de la cellule et rend compte du régime d'insertion. La mesure s'effectuant avec un excès de lithium métal, la capacité sera déduite de la masse de l'électrode active consommée. Pour se référer au courant traversant la cellule pendant les cycles, le régime C est défini. Un régime de cyclage de C/n signifie que la batterie sera complètement chargée (ou déchargée) en n heures. Habituellement, un régime de C/10 est choisi car il combine un temps de cycle relativement court pour une charge complète et une polarisation limitée. La polarisation observée peut être due à la différence de concentration en lithium entre la surface et l'intérieur des grains qui se crée quand la vitesse de diffusion du lithium est plus lente que le régime appliqué. Il s'agit donc d'un phénomène hors équilibre. Pour connaître le régime C/n, la formule suivante est appliquée :

$$I = \frac{\text{C}}{\text{n}} = \frac{m_C Q_{th}}{\text{n}} \tag{I.1.2}$$

avec m_C la masse de l'électrode active et Q_{th} la capacité théorique du matériau. Dans de telles conditions la lithiation complète durera n heures.

L'évolution du potentiel va dépendre du nombre d'ions lithium (Li^+) échangés x, mais aussi du type de réaction électrochimique mise en jeu. L'insertion ou la désinsertion du lithium dans un matériau peut s'effectuer selon deux types de processus électrochimiques : soit un processus monophasé, soit un processus biphasé. Lors d'une réaction monophasée, il se forme un domaine de solution solide. Le passage d'une composition x_1 à une composition x_2 se fait par la formation successive de nouvelles phases de compositions intermédiaires x ($x_1 \leq \text{x} \leq x_2$) de façon continue. Dans ce cas, à pression et température constantes, le potentiel suit une loi de Nernst (cf. Figure I.1.3a) et la variance réduite du système est égale à 1. Lors d'une réaction biphasée, il n'existe pas de domaine de solution solide stable donc il y a coexistence des deux phases de composition x_1 et x_2 dans des



(a) Réaction monophasée (b) Réaction biphasée

FIG. I.1.3 – Illustration de la variation des potentiels d'équilibre d'une batterie pour une réaction monophasée (a) et biphasée (b). Les phases décrivant l'électrode à chaque pas de l'insertion sont schématisées par un carré noir et le lithium par des sphères violettes.

proportions qui dépendent de l'avancement de la réaction selon la règle des moments. La variance réduite du système est alors égale à 0 et le potentiel est constant ($d\mathrm{V}/d\mathrm{x} = 0$) de x_1 à x_2 (cf. Figure I.1.3b). Nous pouvons remarquer que les deux types de réactions peuvent être observés au cours d'une même décharge (ou charge), chacune étant associée à un domaine particulier de composition en lithium.

b Principe d'un OCV(x ;T) en Température

Le potentiel électrique d'équilibre mesuré pendant une OCV(x), dans la limite C/∞, est relié à l'enthalpie libre de réaction par l'identité thermodynamique :

$$\Delta_r G = -nFE \tag{I.1.3}$$

où E est le potentiel d'équilibre de l'électrode, F la constante de Faraday et n la quantité d'électrons échangés dans la réaction électrochimique associée à la pile fermée. La variation d'un OCV(x) entre différentes températures [4] est étudiée pour déterminer l'évolution de l'enthalpie et de l'entropie de réaction pour l'intercalation du lithium dans les matériaux d'insertion, notés $\mathrm{Li_x[H]}$, en fonction de la composition x.

La variation d'enthalpie libre de réaction s'exprime comme :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \tag{I.1.4}$$

Nous obtenons ainsi la variation d'entropie de réaction :

$$\Delta_r S = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n_i} \tag{I.1.5}$$

et la variation d'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = nF\left(T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,n_i} - E\right) \tag{I.1.6}$$

La variation d'enthalpie $\Delta_r H$ et d'entropie $\Delta_r S$ de la réaction d'intercalation du lithium sont donc déduites des variations du potentiel aux bornes de la cellule en fonction de la température. Par la suite, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ seront supposées indépendantes de la température sur la plage de température étudiée (quelques dizaines de degrés autour de la température ambiante). Cette hypothèse est vérifiée aussi longtemps qu'il n'y a aucune transition de phase dans la gamme de température considérée. Si ce n'est pas le cas et qu'il se produit un changement de phase $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ ne seront plus constantes et une enthalpie de changement de phase devra être prise en compte.

Nous pouvons noter que $E = V_{[\mathrm{H}]} - V_{réf}$ est la différence de potentiel expérimentale entre le matériau étudié et l'électrode de référence. Les OCV(x ; T) peuvent ainsi permettre d'extraire expérimentalement les variations d'entropie et d'enthalpie au cours de la réaction.

I.1.4 Liens avec les Grandeurs Calculables

a Calcul du Potentiel Moyen

Les premiers calculs de potentiel basés sur des méthodes de type premiers principes découlent des travaux de Ceder *et al.* [5–9]. Ces auteurs ont montré qu'il était possible de prédire le potentiel moyen de n'importe quel matériau d'électrode à partir de calculs d'énergie totale [5].

Les potentiels sont calculés pour la batterie Li | $\mathrm{Li^+}$ ‖ $\mathrm{Li_{x_1}[H]}$ | $\mathrm{Li_{x_2}[H]}$:

$$\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}]_{(\mathrm{cathode})} + (x_2 - x_1)\mathrm{Li}_{(\mathrm{anode})} \rightleftharpoons \mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}]_{(\mathrm{cathode})}$$

où $\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}]_{(\mathrm{cathode})}$ et $\mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}]_{(\mathrm{cathode})}$ représentent les deux phases en équilibre à la cathode et où [H] est le matériau hôte dans lequel les cations $\mathrm{Li^+}$ sont insérés.

Cette réaction est la somme des deux demi-équations :

$$(x_1 - x_2) \times \left[\mathrm{Li}^+_{(\mathrm{anode})} + e^- \rightleftharpoons \mathrm{Li}_{(\mathrm{métal})}\right]$$

$$\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}]_{(\mathrm{cathode})} + (x_2 - x_1)\mathrm{Li}^+_{\mathrm{cathode}} + (x_2 - x_1)e^- \rightleftharpoons \mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}]_{(\mathrm{cathode})}$$

Le circuit est alors virtuellement ouvert au niveau de l'électrolyte et fermé pour le circuit extérieur. Le potentiel électronique est donc le même dans les deux électrodes. Par contre, le potentiel du Li^+ va dépendre de l'électrode considérée puisque les $Li^+_{(anode)}$ et les $Li^+_{(cathode)}$ ne sont pas en équilibre. La différence de potentiel entre les deux électrodes de cette cellule électrochimique (cf. Figure I.1.1) dépend donc de la différence de potentiel chimique du lithium entre l'anode et la cathode :

$$E(\mathrm{x}) = -\frac{\mu_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{cathode}}(\mathrm{x}) - \mu_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{anode}}}{zF} \tag{I.1.7}$$

où F est la constante de Faraday et z est la charge (en électrons) transportée par le lithium à travers l'électrolyte.

Si nous nous plaçons dans le cas d'une réaction d'insertion topotactique, c'est-à-dire une réaction associée à des modifications structurales négligeables du matériau hôte au cours de l'insertion et à une ionisation complète du lithium, alors l'insertion électrochimique peut être assimilée à un remplissage progressif de la première bande d'énergie vacante du matériau hôte.

Le potentiel électrochimique de l'électrode négative est alors constant et assimilable à l'enthalpie libre de la demi-batterie $\mathrm{Li} \mid \mathrm{Li}^+$ (μ^*_{Li}) où la concentration en ion Li^+ est toujours constante.[1] L'énergie électrostatique échangée au cours de l'insertion $W_{él}$ (par mole d'électron échangée) entre les compositions x_1 et x_2 s'écrit :

$$W_{él} = \int_0^{q_{tot}} E(\mathrm{x})dq = -\int_0^{q_{tot}} \frac{\mu_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{cathode}}(\mathrm{x}) - \mu^*_{\mathrm{Li}}}{e} dq \tag{I.1.8}$$

où $q_{tot} = e(x_2 - x_1)$ et e est la charge élémentaire. Ainsi, si toute la charge déplacée correspond au lithium, $dq = e d\mathrm{x}$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} W_{él} &= -\int_{x_1}^{x_2} \left[\mu_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{cathode}}(\mathrm{x}) - \mu^*_{\mathrm{Li}}\right] d\mathrm{x} \\ &= -\left[G_{\mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}]_{(\mathrm{cathode})}} - G_{\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}]_{(\mathrm{cathode})}} - (x_2 - x_1) G_{\mathrm{Li}_{(\mathrm{métal})}}\right] \\ W_{él} &= -\Delta_r G \end{aligned}$$

où $\Delta_r G$ correspond à l'enthalpie libre de la réaction d'insertion qui fait passer le matériau hôte d'une composition x_1 à une composition x_2. Nous obtenons alors le potentiel moyen

[1] Notons qu'à partir de maintenant, nous ne parlerons que d'enthalpie libre molaire G (assimilable au potentiel chimique μ).

calculé entre ces deux compositions :

$$\overline{E}(x_1 \rightarrow x_2) = -\frac{\Delta_r G}{(x_2 - x_1)\, F} \tag{I.1.9}$$

La variation d'enthalpie libre étant une grandeur difficilement calculable, elle est souvent assimilée à la variation de l'énergie interne ($\Delta_r U$) à T=0 K en négligeant les contributions volumiques ($P\Delta_r V$) et entropiques ($T\Delta_r S$). Cette approximation est pour bien des cas pertinente puisque, dans la matière condensée, la contribution à l'enthalpie libre du terme $P\Delta_r V$ est négligeable (de l'ordre de 10^{-5} eV) devant celle de l'énergie interne $\Delta_r U$ (de l'ordre de 1 eV). Le terme $T\Delta_r S$ contribue quant à lui pour une plus grande part à l'enthalpie libre du système puisqu'il est de l'ordre de la contribution vibrationnelle à l'énergie thermique dans un solide ($3 \cdot \mathrm{k}_B\mathrm{T} \approx 75$ meV à 300 K).

$$\Delta_r G = \Delta_r U + P\Delta_r V - T\Delta_r S \approx \Delta_r U \tag{I.1.10}$$

Dans ces conditions, l'équation I.1.9 devient :

$$\overline{V}(x_1 \rightarrow x_2) = -\frac{U_{\mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}]} - U_{\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}]} - (x_2 - x_1) U_{\mathrm{Li}_{(\text{métal})}}}{(x_2 - x_1)\, F} \tag{I.1.11}$$

où $U_{\mathrm{Li}_{x_i}[\mathrm{H}]}$ représente l'énergie calculée pour le matériau hôte à la composition x_i, en considérant une distribution ordonnée des atomes de lithium dans la structure.

Cette méthode, si elle a permis à ses auteurs de reproduire les potentiels électrochimiques moyens mesurés pour les oxydes de métaux de transition, apparaît néanmoins assez restrictive. Elle suppose en effet des processus biphasés pour lesquels l'insertion électrochimique n'est pas gouvernée par des effets entropiques. Dans le cas où le domaine de composition choisi pour calculer ce potentiel moyen correspond à une succession de monophasages associés par exemple à des variations structurales importantes, l'erreur devient grande. D'autre part, le transfert d'électrons dans le matériau hôte peut conduire à une modification importante de la liaison chimique que les méthodes de chimie quantique ne reproduisent pas avec la même précision. Enfin, elle utilise l'énergie du lithium métal comme référence énergétique alors que les matériaux d'insertion sont souvent des oxydes ioniques : le lithium est alors dans un état électronique très différent de la référence métal qui peut conduire dans les calculs à une erreur systématique importante.

Il est donc nécessaire de réaliser des calculs :

- qui prennent en compte les modifications structurales induites par l'insertion du lithium dans la matrice, c'est-à-dire des calculs de type premiers principes incluant les relaxations structurales complètes à chaque pas de l'insertion ;

- qui permettent de traiter les réactions électrochimiques aussi bien dans le cas d'une solution solide que dans le cas d'un bi-phasage ;
- qui s'affranchissent de l'énergie du lithium métal.

I.1.5 Diagrammes de Stabilité de Phases

a Notre Approche

Alors que du point de vue théorique, nous avons facilement accès aux grandeurs absolues, du point de vue expérimental seules les grandeurs de réaction sont accessibles. Il faut donc trouver un moyen de comparer ces données. Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé une nouvelle approche pour comparer les résultats expérimentaux et théoriques. Cette méthode est basée sur les idées suivantes.

Dans le cas d'une réaction électrochimique d'insertion quelconque, l'équation bilan peut toujours s'écrire :

$$\frac{1}{\epsilon}\mathrm{Li_x[H]} + \mathrm{Li} \rightleftharpoons \frac{1}{\epsilon}\mathrm{Li_{x+\epsilon}[H]}$$

La variation d'enthalpie libre associée à une variation infinitésimale ϵ fait apparaître la dérivée de l'enthalpie libre de composition $\mathrm{Li_x[H]}$:

$$\Delta_r G = \frac{\partial G(\mathrm{Li_x[H]})}{\partial \mathrm{x}} - G(\mathrm{Li}) \tag{I.1.12}$$

L'enthalpie libre expérimentale associée $\Delta_r G(\mathrm{x})$ est directement reliée au potentiel électrochimique expérimental $E(\mathrm{x})$ par :

$$\Delta_r G(\mathrm{x}) = -FE(\mathrm{x}) \tag{I.1.13}$$

où F est la constante de Faraday. Pour un ϵ infinitésimal, $E(\mathrm{x})$ peut facilement être reliée à l'enthalpie libre de $\mathrm{Li_x[H]}$ ($G_{\mathrm{Li_x[H]}}$) et du lithium métal (G_{Li}) par la relation :

$$E(\mathrm{x}) = -\frac{1}{F}\Delta_r G(\mathrm{x}) = -\frac{1}{F}\left(\frac{\partial G(\mathrm{Li_x[H]})}{\partial \mathrm{x}} - G(\mathrm{Li})\right) \tag{I.1.14}$$

L'évaluation de la dérivée dans l'équation (I.1.14) est un challenge numérique qui suppose de calculer l'enthalpie libre d'une infinité de phases, toutes associées à des compositions en lithium différentes. Pour remédier à ce problème, il faut utiliser la forme intégrée de cette équation, comme nous allons le voir maintenant.

b Les Calculs « Double Référence »

Lorsque deux composés définis de composition x_1 et x_2 (avec $x_1 < x_2$) sont connus et que l'on cherche à caractériser les phases stables $\mathrm{Li_x[H]}$ de composition intermédiaire ($x_1 \leq \mathrm{x} \leq x_2$), il est intéressant d'utiliser la réaction qui transforme $\mathrm{Li_{x_1}[H]}$ en $\mathrm{Li_{x_2}[H]}$ comme la réaction de référence :

$$\frac{1}{(x_2 - x_1)}\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}] + \mathrm{Li} \rightleftharpoons \frac{1}{(x_2 - x_1)}\mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}]$$

Ainsi la formation d'une phase intermédiaire, $\mathrm{Li_x[H]}$, peut être comparée à celle du mélange proportionnel des deux phases limites $\mathrm{Li_{x_1}[H]}$ en $\mathrm{Li_{x_2}[H]}$ suivant l'équation bilan :

$$\frac{x_2 - \mathrm{x}}{(x_2 - x_1)}\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}] + \frac{\mathrm{x} - x_1}{(x_2 - x_1)}\mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}] \rightleftharpoons \mathrm{Li_x[H]}$$

et l'enthalpie libre de double référence sera alors définie comme la différence d'énergie entre la phase intermédiaire et l'électrode biphasée pour une même composition :

$$\Delta G^{\mathrm{dr}} = G(\mathrm{Li_x[H]}) - \frac{[(x_2 - \mathrm{x})\, G(\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}]) + (\mathrm{x} - x_1)\, G(\mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}])]}{(x_2 - x_1)} \tag{I.1.15}$$

Les enthalpies libres doublement référencées des phases intermédiaires $\Delta G^{\mathrm{dr}}(\mathrm{x})$ peuvent alors être placées sur un diagramme en fonction de la composition x (cf. Figure I.1.4). La ligne de base représente le mélange biphasé des phases $\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}]$ et $\mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}]$. Un diagramme de stabilité de phases, calculé en fonction de la composition en lithium (x) de l'électrode est alors obtenu en rassemblant les valeurs de $\Delta G^{\mathrm{dr}}(\mathrm{x})$ pour un grand nombre de compositions : les structures stables appartiennent alors à l'enveloppe convexe définie par les phases les plus stables. L'enthalpie libre de double référence renseigne directement sur la stabilité relative de la phase $\mathrm{Li_x[H]}$ par rapport à la réaction biphasée de référence, à travers la variation d'enthalpie libre de double référence $\Delta G^{\mathrm{dr}}(\mathrm{x})$. Ainsi, une valeur négative de $\Delta G^{\mathrm{dr}}(\mathrm{x})$ correspondra à un intermédiaire de réaction plus stable que le biphasage tandis qu'une valeur positive correspondra à un intermédiaire métastable.

Le calcul de $\Delta G^{\mathrm{dr}}(\mathrm{x})$ revient alors à utiliser la forme intégrée de l'équation (I.1.14) par rapport aux deux références $\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}]$ et $\mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}]$. En effet, si nous posons :

$$\begin{aligned} G(\mathrm{Li}_{x_1}[\mathrm{H}]) &= G(x_1) \\ G(\mathrm{Li}_{x_2}[\mathrm{H}]) &= G(x_2) \\ G(\mathrm{Li_x[H]}) &= G(\mathrm{x}) \end{aligned}$$

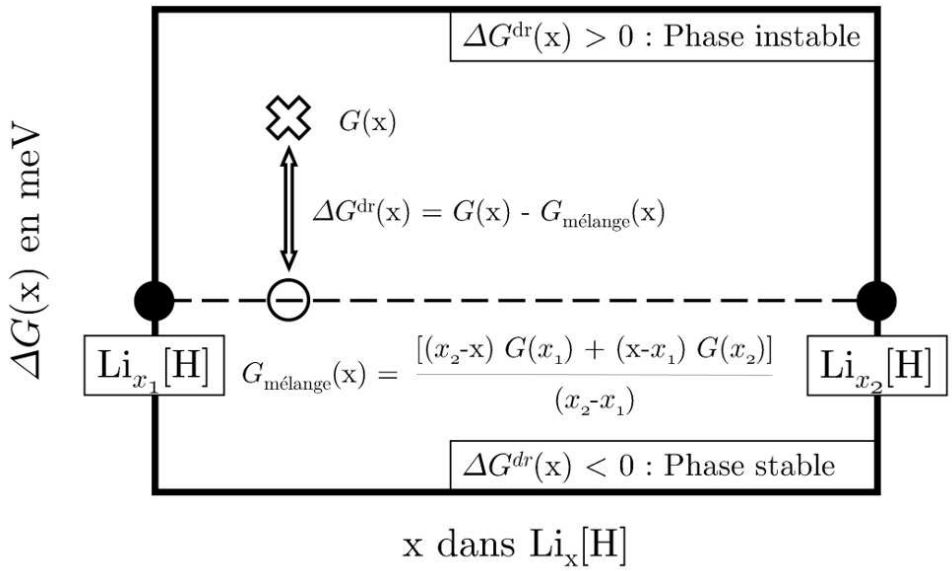


FIG. I.1.4 – Diagramme de stabilité de phase entre les compositions x_1 et x_2.

et qu'on intègre l'équation (I.1.14) par rapport à la référence $G(x_1)$ (par exemple), nous obtenons :

$$G(\mathrm{x}) - G(x_1) = \int_{x_1}^{\mathrm{x}} \Delta G^0_{\mathrm{exp}}(x')dx' + (\mathrm{x} - x_1)\, G(\mathrm{Li}^0) \tag{I.1.16}$$

De même, en utilisant la seconde référence :

$$G(x_2) - G(x_1) = \int_{x_1}^{x_2} \Delta G^0_{\mathrm{exp}}(x')dx' + (x_2 - x_1)\, G(\mathrm{Li}^0) \tag{I.1.17}$$

Nous pouvons exprimer $G(Li^0)$ par rapport aux références $G(x_2)$ et $G(x_1)$:

$$G(\mathrm{Li}^0) = \frac{1}{(x_2 - x_1)} \left\{ \int_{x_1}^{x_2} \Delta G_{\mathrm{exp}}(x')dx' + G(x_2) - G(x_1) \right\} \tag{I.1.18}$$

et le substituer dans l'équation (I.1.16). Nous retrouvons alors l'expression de l'énergie de double référence $\Delta G^{\mathrm{dr}}(\mathrm{x})$:

$$\Delta G^{\mathrm{dr}}(\mathrm{x}) \;=\; \int_{x_1}^{\mathrm{x}} \Delta G_{exp}(x')dx' - \frac{(\mathrm{x} - x_1)}{(x_2 - x_1)} \int_{x_1}^{x_2} \Delta G_{exp}(x')dx' \tag{I.1.19}$$

où $\Delta G_{\mathrm{exp}}(x')$ représente l'énergie de Gibbs mesurée.

Notons que cette relation permet non seulement de résoudre le problème numérique soulevé par le terme dérivé de l'équation (I.1.14) mais aussi de s'affranchir du calcul de l'énergie du Li-métal, assez mal reproduite par la méthode DFT. Par ailleurs, elle relie di-

rectement les énergies de double référence ($\Delta G^{\mathrm{dr}}(\mathrm{x})$) calculées pour les différentes phases hypothétiques considérées, à l'intégrale du potentiel électrochimique expérimental, autorisant alors des comparaisons directes théorie / expérience. Enfin, elle a également pour avantage de minimiser les erreurs liées à un traitement non équivalent des différents types de liaisons par les méthodes de chimie quantique. En effet, grâce à la double référence, les phases intermédiaires sont comparées (pour un degré d'avancement de la réaction donné) à des phases de référence proches en nature. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas qui nous préoccupe puisque les phases initiales et finales sont caractérisées par des liaisons chimiques de nature très différente. Ainsi, une phase modèle calculée pour un faible taux de lithium sera directement comparée à une électrode de référence majoritairement constituée du matériau de départ. La méthode de double référence nous permet alors de passer, de manière continue, d'une nature de liaison à une autre, et donc de minimiser les erreurs associées au traitement théorique de ces différentes liaisons.

I.2 Méthode de Calcul à T = 0 K

I.2.1 Position du Problème

Comme nous venons de le voir, l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode pour batterie Li-ion passe par la détermination de leur énergie totale. Les matériaux d'électrode auxquels nous nous sommes intéressés au cours de ce travail sont des systèmes complexes qui subissent des transformations ou transitions de phase au cours de processus électrochimiques. La complexité de leur traitement théorique ne réside pas seulement dans leur taille (en particulier pour accéder à des pas d'insertion de lithium relativement faibles), mais aussi dans la nature des interactions présentes dans les réseaux et dans les effets de température.

L'étude théorique de ces systèmes nécessitant le traitement numérique de mailles élémentaires pouvant aller jusqu'à une centaine d'atomes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de anglais : « *Density Functional Theory* ») s'impose alors naturellement comme la méthode de choix. Beaucoup moins coûteuse que les méthodes *post*-Hartree-Fock perturbatives (aujourd'hui disponibles dans le code CRYSTAL développé à l'Université de Turin [10]) elle permet en effet de traiter quantiquement des systèmes de taille importante avec une précision « chimique ». Cependant, elle est également connue pour ne pas reproduire correctement les interactions de Van der Waals (et en particulier les forces de dispersion de London) [11–14] ou les effets de corrélation électronique liés à la présence d'électrons localisés [15–18]. Pour comprendre d'où proviennent ces difficultés, nous allons résumer dans ce premier chapitre, les différentes approximations utilisées dans les méthodes de chimie quantique, dans le but de choisir la méthode théorique la plus adaptée aux systèmes étudiés dans ce mémoire, à savoir les composés d'intercalation du graphite (Li_xC_6) et les matériaux hybrides organiques / inorganiques.

I.2.2 Méthodes de la Chimie Quantique

Les méthodes liaisons fortes implémentées depuis le début des années 80 ont prouvé leur efficacité pour établir une correspondance qualitative entre les propriétés chimiques et électroniques d'un grand nombre de systèmes. Cependant, elles posent des problèmes de transférabilité et ne permettent d'obtenir une précision de calcul suffisante que pour les systèmes sur lesquelles elles sont paramétrées. Les méthodes Hartree-Fock sont des méthodes « premiers principes » donc transférables. Cependant, elles atteignent leurs limites lorsqu'il s'agit de décrire les systèmes dans lesquels la corrélation électronique devient prépondérante. Pour améliorer cela, des méthodes « *post*-Hartree-Fock » utilisant des approches perturbatives ont été développées mais du fait de leur coût calculatoire, elles ne sont restreintes qu'à des systèmes périodiques de petite taille.

Cette inadaptation à la simulation des solides périodiques a induit un fort intérêt pour la théorie de la fonctionnelle de la densité. En effet, cette méthode permet la prise en compte effective de certains effets de corrélation pour un coût bien inférieur aux méthodes *post*-Hartree-Fock. Cependant, la méthode DFT implémentée actuellement possède certaines lacunes telles que par exemple la description des liaisons de Van der Waals. Ceci provient essentiellement du caractère local ou semi-local des fonctionnelles DFT [19, 20] et donc de l'inaptitude de la DFT à traiter les forces de dispersions (effet de la corrélation électronique à longue portée). Même si de récents développements tels que ceux apportés par les méthodes hybrides à séparation de portée (RSH, de anglais : « *Range Separated Hybrid* ») [21] permettent aujourd'hui de mieux appréhender les systèmes à liaisons faibles, leur implémentation dans les codes périodiques commerciaux n'est que très récente.

Une autre lacune de la DFT est liée à son caractère mono-déterminantal qui, ajouté au caractère local ou semi-local de son potentiel d'échange-corrélation fait obstacle à une bonne description des phénomènes physiques tels que les ordres magnétiques ou les ondes de densités de spin, par exemple. Pour mieux décrire les systèmes fortement corrélés, des méthodes hybrides DFT/HF ont récemment été introduites [22, 23]. Malheureusement, les codes de chimie du solide qui ont implémenté ces méthodes sont encore inadaptés aux systèmes que nous avons étudiés de par leur coût computationnel. Pour traiter la corrélation électronique (par essence non-locale) à moindre coût, un terme empirique de répulsion électronique de type Hubbard peut être ajouté à l'hamiltonien DFT. Nous obtenons ainsi la méthode DFT+U. Cette dernière est beaucoup moins coûteuse du point de vue calcul que les méthodes hybrides. Dans cette partie, nous allons décrire brièvement les différentes approximations utilisées dans les méthodes de la chimie quantique.

a La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Dans l'annexe A de ce mémoire, nous avons détaillé les méthodes Hartree-Fock et *post*-Hartree-Fock qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour accéder à la fonction d'onde électronique totale d'un système de N particules en interaction. Ces méthodes présentent l'avantage d'utiliser l'Hamiltonien électronique exact mais l'inconvénient de ne pas traiter la corrélation électronique (Hartree-Fock) ou de la traiter au moyen de méthodes numériques extrêmement coûteuses (*post*-Hartree-Fock). La connaissance de la fonction d'onde du système est particulièrement importante car cette grandeur regroupe absolument toute l'information qu'il est possible de connaître sur un système. C'est pour cette raison que les développements de la chimie quantique se sont d'abord tournés vers ces méthodes dites *ab initio*. Cependant, un espace de $4N$ degrés de liberté (trois variables d'espace décrivent la position et une variable décrit le spin) est nécessaire pour exprimer une fonction d'onde. Or ce nombre important de degrés de liberté peut rendre la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie $E[\Psi]$ insoluble.

Nous pouvons alors nous demander si la connaissance de la fonction d'onde est vraiment nécessaire pour résoudre le problème d'un système de N électrons en interaction décrit par un hamiltonien électronique (cf. Annexe A page 169) et si nous ne pourrions pas décrire la corrélation électronique pour un coût inférieur ou égal à celui de la méthode Hartree-Fock. Ces interrogations sont le point de départ de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. L'idée d'utiliser la densité ($\rho(\mathbf{r})$) remonte à la fin des années 1920 et au modèle développé par Thomas et Fermi. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Hohenberg et Kohn pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Il semble particulièrement attrayant d'utiliser la densité ($\rho(\mathbf{r})$) car il s'agit d'une observable de la chimie définie dans l'espace physique $\mathbb{R}^3$.

La Densité Électronique

La densité électronique est définie à partir de la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ par la relation :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)|^2 \, d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \tag{I.2.1}$$

$\rho(\mathbf{r})$ représente la probabilité de trouver un des N électrons du système dans l'élément de volume $d\mathbf{r}$.

Elle présente plusieurs propriétés :

1. $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace dont l'intégrale sur tout l'espace est égale au nombre d'électrons :

$$\int \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N \tag{I.2.2}$$

2. $\rho(\mathbf{r})$ est une observable qui peut être directement mesurée expérimentalement par la diffraction des rayons X.

3. Sur chaque position atomique I, le gradient de $\rho(\mathbf{r})$ présente une discontinuité.

4. Dans le cas moléculaire, $\rho(\mathbf{r})$ tend vers zéro quand $\mathbf{r}$ tend vers l'infini et son asymptote est exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau.

$$\lim_{\mathbf{r}\to\infty} \rho(\mathbf{r}) = 0 \tag{I.2.3}$$

et

$$\rho(\mathbf{r}) \underset{\mathbf{r}\to\infty}{\sim} \exp\left(-2\sqrt{2\mathrm{PI}}\mathbf{r}\right) \tag{I.2.4}$$

avec PI l'énergie de première ionisation exacte.

Modèle de Thomas-Fermi

Avant de voir la méthode de Hohenberg et Kohn, intéressons-nous à la méthode de Thomas [24] et Fermi [25, 26] qui ont tous deux utilisé la densité électronique comme variable centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger.

L'énergie est donc obtenue comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E_{\mathrm{TF}}[\rho] = T_{\mathrm{TF}}[\rho] + E_v[\rho] + J[\rho] \tag{I.2.5}$$

Le terme T_{TF} est l'énergie cinétique exacte d'un gaz d'électrons homogène non-corrélé. Ce gaz d'électrons est caractérisé par des électrons libres ($V_{en} = 0$) et indépendants les uns des autres ($V_{ee} = 0$). Pour ces électrons non-corrélés, l'énergie cinétique est relativement simple à calculer puisqu'elle découle des équations du puits de potentiel infini, à 3 dimensions. Elle s'exprime en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ sous la forme :

$$T_{\mathrm{TF}}[\rho] = C_{\mathrm{F}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}}\, d\mathbf{r} \tag{I.2.6}$$

où C_{F} est une constante, fonction des paramètres du puits quantique et de la masse de l'électron. En 1935, Von Weizsäcker introduit une correction prenant en compte le

potentiel des noyaux permettant ainsi la stabilisation des molécules :

$$T_{\mathrm{TFW}}[\rho] = T_{\mathrm{TF}}[\rho] + C_{\mathrm{W}} \int |\nabla \sqrt{\rho}|^2 \, d\mathbf{r} \tag{I.2.7}$$

où C_{W} est une constante.

Les autres termes, $E_v[\rho]$ et $J[\rho]$, sont des termes d'énergie potentielle. Le premier reflète le potentiel d'attraction électron-noyau et de toute autre source extérieure comme par exemple un champ électrique ou magnétique ($v = V_{en} + v_{ext}$). Le second reflète quant à lui, la répulsion électron-électron V_{ee}. Nous pouvons exprimer facilement l'énergie potentielle :

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \, v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \tag{I.2.8}$$

Par contre, l'énergie de répulsion biélectronique est beaucoup plus problématique comme nous le verrons par la suite. Les auteurs proposent donc d'écrire cette énergie de répulsion comme une intégrale de Coulomb J_{12} représentant l'interaction de la densité électronique en deux points $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ de l'espace. Elle s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \, \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{I.2.9}$$

Dans ce modèle, les répulsions électroniques sont traitées par simple produit de deux densités monoélectroniques. En toute rigueur, la densité biélectronique exacte s'écrirait plutôt comme le produit :

$$\rho(\mathbf{r}_1) \, \rho\left(\mathbf{r}_{2/1}\right)$$

où $\rho\left(\mathbf{r}_{2/1}\right)$ est la probabilité de trouver l'électron 2 en $\mathbf{r}_2$ sachant que l'électron 1 se trouve déjà en $\mathbf{r}_1$.

Comme dans le cas de la méthode de Hartree, le modèle de Thomas-Fermi, du fait de la simplification faite sur l'expression de l'énergie de répulsion biélectronique, ne respecte pas le principe de Pauli. Afin de corriger cela, Dirac ajoute en 1930 un terme supplémentaire K_{D}, dit d'échange, pour rendre compte du « trou » créé par un électron autour de lui-même pour exclure la présence d'un autre électron de même spin.

$$K_{\mathrm{D}} = -C_{\mathrm{D}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} \, d\mathbf{r} \tag{I.2.10}$$

où C_{D} est une constante.

Ce modèle est appelé TFD et a été employé pour les solides qui ne présentent, en

général, que des variations lentes de la densité électronique en fonction de $\mathbf{r}$. Dans ce cas, il donne d'assez bons résultats.

Le modèle incluant les corrections supplémentaires de Dirac et de Von Weizsäcker est appelé TFDW. Il fut étudié en détail par Lieb [27] pour différents systèmes et Lions [28] démontra l'existence et l'unicité d'une distribution électronique pour une molécule ou un ion chargé positivement. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle est linéaire par rapport au nombre d'électrons N. De plus, dans la mesure où elle a tendance à lisser les couches électroniques, elle était utilisée plutôt pour calculer des propriétés moyennes.

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Comme nous venons de le voir, le modèle de Thomas-Fermi-Dirac a mis en avant l'idée que la densité électronique peut être la variable centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger. Mais Hohenberg et Kohn sont les premiers à avoir démontré par l'intermédiaire de deux théorèmes qu'un système à N électrons peut être traité uniquement à partir de la densité électronique [29]. Ces deux théorèmes sont particulièrement importants car ils constituent les fondements de la DFT.

Premier théorème de Hohenberg et Kohn Le premier théorème de Hohenberg et Kohn peut s'énoncer de la manière suivante :

Théorème : Soit une famille d'hamiltoniens $\mathcal{H} = T_e + V_{ee} + V_{ext}$ ne différant que par le potentiel externe $V_{ext} = \sum_i v(\mathbf{r}_i)$. Le potentiel externe V_{ext} est alors déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental.

L'hamiltonien $\mathcal{H}$ de ce théorème peut s'identifier à l'hamiltonien électronique $\mathcal{H}_{élec}$ si et seulement si le potentiel externe V_{ext} est le potentiel d'interaction électron-noyau V_{en}[1] (cf. Annexe A page 169). La démonstration de ce théorème, établie seulement pour un système dans son état fondamental non dégénéré, est basée sur un raisonnement par l'absurde[2] : il faut tout simplement supposer que le potentiel extérieur n'est pas défini de manière univoque par la densité électronique de l'état fondamental, pour finalement arriver à une contradiction.

Démonstration : Si le potentiel extérieur n'est pas déterminé de manière univoque par la densité électronique de l'état fondamental, alors nous pouvons trouver deux poten-

[1] Pour simplifier l'écriture à partir de maintenant, nous emploierons la notation v pour noter le potentiel électron-noyau.

[2] Ce théorème a été ensuite généralisé par Lévy pour y inclure les états dégénérés. [30, 31]

tiels extérieurs différents, V_{ext} et V'_{ext} (avec $V_{ext} - V'_{ext} \neq C$, où C est une constante), qui donnent la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Définissons par Ψ et $E_0 = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental associées à l'hamiltonien $\mathcal{H} = T_e + V_{ee} + V_{ext}$, et par Ψ' et $E'_0 = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle$ la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental associées à l'hamiltonien $\mathcal{H}' = T_e + V_{ee} + V'_{ext}$. A priori, les fonctions d'onde Ψ et Ψ' sont différentes puisqu'elles obéissent à des hamiltoniens différents. En prenant Ψ' comme fonction d'essai pour l'hamiltonien $\mathcal{H}$, le principe variationnel nous permet d'écrire :

$$E_0 < \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \mathcal{H} - \mathcal{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle \quad \text{(I.2.11)}$$

De même, si nous prenons maintenant Ψ comme fonction d'essai pour $\mathcal{H}'$, on a :

$$E'_0 < \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \mathcal{H}' - \mathcal{H} | \Psi \rangle = E_0 - \langle \Psi | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi \rangle \quad \text{(I.2.12)}$$

Enfin, en prenant la somme des équations I.2.11 et I.2.12, nous obtenons :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad \text{(I.2.13)}$$

ce qui est évidemment une contradiction. Par conséquent, nous en concluons que deux potentiels externes différents ne peuvent pas donner la même densité électronique pour l'état fondamental.

Ce premier théorème est particulièrement important. En effet, l'hamiltonien électronique $\mathcal{H}_{élec}$ est complètement déterminé si le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel d'interaction électron-noyau v sont connus. Cependant, puisque la densité électronique détermine, d'une part le nombre d'électrons, et d'autre part v, il s'ensuit que la densité électronique détermine complètement l'hamiltonien du système électronique. Par conséquent, toutes les propriétés de l'état fondamental qui peuvent être obtenues à l'aide de l'hamiltonien peuvent s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité électronique. En particulier, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique telle que :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\, v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \quad \text{(I.2.14)}$$

où $F[\rho] = T_e[\rho] + E_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle car elle est valable pour n'importe quel système électronique puisqu'elle ne dépend pas du potentiel extérieur v.

Nous venons de voir que la densité électronique de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés thermodynamiques d'un système électronique.

Maintenant, nous pouvons nous demander si une densité électronique donnée est bien celle de l'état fondamental recherché ? Cette question est résolue par le second théorème de Hohenberg et Kohn.

Second théorème de Hohenberg et Kohn Le second théorème de Hohenberg et Kohn est tout simplement l'application du principe variationnel pour la densité électronique, et s'énonce de la manière suivante :

Théorème : Si une densité électronique d'essai $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ telle que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N$ et $\tilde{\rho}$ v-représentable alors :

$$E[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] \tag{I.2.15}$$

où $E[\rho_0]$ est l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental ρ_0.

Démonstration : D'après le théorème de Hohenberg et Kohn, une densité électronique $\tilde{\rho}$ définit son propre potentiel extérieur, son propre hamiltonien et sa propre fonction d'onde $\Psi[\tilde{\rho}]$. Ainsi, il y a une correspondance entre le principe variationnel dans sa version « fonction d'onde » et dans sa version « densité électronique » de telle sorte que :

$$\langle \Psi[\tilde{\rho}] | \mathcal{H} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle = E[\tilde{\rho}] \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \tag{I.2.16}$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn démontre donc que l'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Par conséquent, le principe variationnel prouve que la DFT ne recherche que l'état fondamental du système électronique et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie d'espace et de spin donnée.

Remarque sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn L'énoncé des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn nous permet d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger (Equation A.9 page 171) avec la densité électronique comme variable fondamentale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant dans un potentiel v est alors une fonctionnelle de la densité électronique. La recherche de l'énergie de l'état fondamental consiste donc à minimiser l'expression :

$$E[\rho] = \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\, v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \right\} \tag{I.2.17}$$

sous la contrainte que les densités par rapport auxquelles se font la minimisation vérifient la condition de normalisation (Equation I.2.2).

La v- et le N-repésentabilité de la densité électronique Nous avons montré dans le paragraphe précédent que seulement la densité électronique de l'état fondamental permet de déterminer toutes les propriétés de cet état. Il est aussi nécessaire que la densité électronique soit associée à une fonction d'onde antisymétrisée. Dans le formalisme Hohenberg et Kohn, la densité électronique de l'état fondamental est donc seulement définie comme associée à un potentiel extérieur. Cette restriction est appelée la v-repésentabilité. Nous dirons qu'une densité électronique est v-repésentable si elle est associée à une fonction d'onde antisymétrique de l'état fondamental d'un hamiltonien de la forme $\mathcal{H} = T_e + V_{ee} + v$ avec $v(\mathbf{r})$ le potentiel extérieur (qui n'est pas nécessairement Coulombien). Cependant, Lévy a montré que toutes les densités électroniques ne sont pas forcément v-représentables. Ceci signifie que le formalisme Hohenberg et Kohn n'est plus applicable. Heureusement, Lévy a reformulé la théorie de Hohenberg et Kohn que pour la densité électronique obéisse à une condition moins stricte. Cette condition est la N-représentabilité. Nous dirons qu'une densité électronique est N-repésentable si elle peut-être obtenue à partir d'une quelconque fonction d'onde antisymétrique. Cette condition est évidemment nécessaire pour qu'une densité électronique soit v-représentable. Ceci montre que l'espace v-repésentable est bien un sous espace de l'espace N-représentable. Les conditions pour qu'une densité électronique soit v-repésentable sont inconnues. En revanche, la N-repésentabilité est caractérisée par les trois conditions suivantes [31–33] :

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \qquad \int \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N, \qquad \int \left| \nabla \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{2}} \right|^2 d\mathbf{r} < \infty \tag{I.2.18}$$

Équations de Kohn et Sham

Un an après la formulation des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham [34] ont eu l'idée d'utiliser des particules fictives sans interaction pour minimiser la fonctionnelle (Equation I.2.17). Ils ont donc proposé de remplacer le problème de N électrons en interaction par un ensemble de particules fictives indépendantes reproduisant la même densité électronique que le vrai système électronique. Dans ces conditions, chaque particule fictive est soumise à un potentiel effectif $v_{\mathrm{S}}(\mathbf{r})$ qui représente le potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ et l'effet des autres électrons. De plus, ils voulaient pouvoir réécrire les équations DFT pour les rendre proches des équations de Roothaan et Hall afin de simplifier leur résolution.

Écrivons tout d'abord la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\, v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \tag{I.2.19}$$

Nous pouvons ensuite faire apparaître les fonctionnelles des particules sans interaction et un terme correctif :

$$E[\rho] = T_{\mathrm{S}}[\rho] + J[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\, v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \tag{I.2.20}$$

où, T_{S} est l'énergie cinétique d'un système de N particules sans interaction, J est l'énergie de répulsion de Coulomb qui est l'énergie électrostatique classique d'une distribution de charges de densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\, \rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}_1 \tag{I.2.21}$$

et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation qui représente la quantité qu'il faut ajouter à la relation (I.2.20) pour qu'elle soit correcte :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_{\mathrm{S}}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \tag{I.2.22}$$

Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} contient la différence d'énergie cinétique du vrai système de N particules en interaction $T[\rho]$ et du gaz d'électrons homogène de Kohn et Sham $T_{\mathrm{S}}[\rho]$, ainsi que la partie non-classique de l'énergie électronique.

Pour minimiser la fonctionnelle $E[\rho]$, nous devons annuler sa dérivée fonctionnelle par rapport à la densité ρ en tenant compte de la contrainte de normalisation I.2.2. Ceci peut être réalisé en introduisant le paramètre de Lagrange μ tel que :

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[T_{\mathrm{S}}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\, v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} - \mu \int \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \right] = 0 \tag{I.2.23}$$

En évaluant cette dérivée fonctionnelle, nous obtenons :

$$\frac{\partial T_{\mathrm{S}}[\rho]}{\partial \rho} + v_{coul}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) - \mu = 0 \tag{I.2.24}$$

où $v_{coul}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Coulomb :

$$v_{coul}(\mathbf{r}) = \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \tag{I.2.25}$$

et $v_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange corrélation :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \tag{I.2.26}$$

Si nous revenons maintenant à un système de particules indépendantes soumises à un

potentiel local $v_{\mathrm{S}}(\mathbf{r})$, l'énergie de l'état fondamental s'écrit :

$$E[\rho] = T_{\mathrm{S}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\, v_{\mathrm{S}}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \tag{I.2.27}$$

En minimisant cette fonctionnelle par rapport à la densité électronique, nous obtenons :

$$\frac{\partial T_{\mathrm{S}}[\rho]}{\partial \rho} + v_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}) - \mu = 0 \tag{I.2.28}$$

où μ est un paramètre de Lagrange. En identifiant les équations (I.2.24) et (I.2.28), nous pouvons en déduire que les particules indépendantes donneront la même densité électronique que le gaz d'électron homogène si et seulement si nous posons :

$$v_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}) = v_{coul}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \tag{I.2.29}$$

Par conséquent, tout revient à résoudre de manière auto-cohérente le système d'équations de Schrödinger à un corps suivant [34] :

$$\begin{cases} \left[-\frac{1}{2}\triangle + v_{\mathrm{S}}(\mathbf{r})\right]\varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \\ v_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \\ \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \varphi_i^*(\mathbf{r})\, \varphi_i(\mathbf{r}) \end{cases} \tag{I.2.30}$$

où φ_i et ϵ_i sont respectivement la fonction d'onde monoélectronique et l'énergie de la particule fictive i. Nous pouvons remarquer que les grandeurs pertinentes dans le formalisme Kohn et Sham sont les fonctions d'ondes à un corps φ_i plutôt que la densité électronique. Bien entendu, les fonctions φ_i sont soumises à la condition d'orthonormalisation :

$$\langle \varphi_i \mid \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{I.2.31}$$

De plus, si les orbitales moléculaires φ_i sont exprimées comme une combinaison linéaire de jeux de fonctions monoélectroniques χ_μ (Equation A.30 page 175) les équations de Kohn-Sham peuvent facilement être réécrites sous une forme matricielle équivalente à l'équation de Roothaan et Hall matricielle (Equation A.31 page 176).

Toutes les équations de la méthode de Kohn-Sham I.2.30 sont rigoureusement exactes et devraient nous permettre de calculer la structure électronique exacte de l'état fondamental d'un système à N électrons. Pourtant ce n'est pas le cas car la forme analytique de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} n'est pas connue. C'est donc ce terme qui

va faire l'objet d'approximations. Nous allons ainsi introduire des fonctionnelles plus ou moins approchées pour en donner une expression.

Remarque sur les équations de Kohn-Sham À partir de l'équation (I.2.19), la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, $F[\rho]$, peut s'écrire :

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T[\rho] + E_{ee}[\rho] && \text{(I.2.32)} \\ &= -\frac{1}{2}\int \left[\nabla_1^2 \gamma_1(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_1')\right]_{\mathbf{r}_1'=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 + \int\int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 && \text{(I.2.33)} \end{aligned}$$

où $\gamma_1(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_1')$ et $\rho_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ sont les parties diagonales des matrices densités réduites d'ordre 1 et 2, définies à partir de la matrice densité d'ordre 2, $\gamma_2(\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2';\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \gamma_1(\mathbf{r};\mathbf{r}) \tag{I.2.34}$$

$$\gamma_1(\mathbf{r};\mathbf{r}') = \frac{2}{N-1}\int \gamma_2(\mathbf{r}',\mathbf{r}_2;\mathbf{r},\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_2 \tag{I.2.35}$$

$$\rho_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \gamma_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{I.2.36}$$

La matrice d'ordre 2 étant elle-même définie par rapport à la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ par :

$$\gamma_2(\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2';\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2}\int \Psi(\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2',\mathbf{r}_3,...,\mathbf{r}_N)\,\Psi^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3,...,\mathbf{r}_N)\, d\mathbf{r}_3\cdots d\mathbf{r}_N \tag{I.2.37}$$

Ces matrices densités réduites définissent donc les probabilités de présence d'un électron ou d'une paire d'électrons aux positions $\mathbf{r}_1$ et $(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$, respectivement. Le premier terme de la fonctionnelle universelle (Equation I.2.33) qui est la fonctionnelle énergie cinétique $T[\rho]$ est monoélectronique. Le second terme qui est le terme biélectonique $E_{ee}[\rho]$ ne peut pas être calculé analytiquement mais nous pouvons réécrire $\gamma_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ comme le produit de la densité $\rho(\mathbf{r}_1)$ de trouver l'électron 1 en $\mathbf{r}_1$ par la densité $\rho\left(\mathbf{r}_{2/1}\right)$ qui est la probabilité de trouver l'électron 2 en $\mathbf{r}_2$ sachant que l'électron 1 se trouve déjà en $\mathbf{r}_1$:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\,\rho\left(\mathbf{r}_{2/1}\right) \tag{I.2.38}$$

qui peut de manière tout à fait rigoureuse être réécrit comme la somme de deux termes :

$$\rho_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\,\rho(\mathbf{r}_2) - \rho(\mathbf{r}_1)\,\rho_2^{trou}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_2') \tag{I.2.39}$$

où $\rho_2^{trou}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2)$ représente le trou d'échange et de corrélation créé autour de l'électron 2 pour exclure l'électron 1.

Ainsi, le terme biélectronique s'écrit comme la somme de deux termes :

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\,\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{1}{2}\int \left[\frac{\rho(\mathbf{r}_1)\,\rho_2^{trou}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right]_{\mathbf{r}'_2=\mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{I.2.40}$$

Le premier terme est l'énergie de répulsion de Coulomb J et le second terme représente l'interaction de l'électron 1 avec le trou crée par l'électron 2. Ce trou rend compte évidemment du fait que les électrons sont corrélés entre eux, et ceci d'une manière différente selon leur spin respectif. Nous distinguerons donc le trou de Coulomb pour l'interaction entre deux densités électroniques, du trou de Fermi pour l'interaction entre deux densités électroniques de même spin. Toute l'indétermination est donc contenue dans ce « mystérieux » trou d'échange-corrélation dont nous ne connaissons aucunement la formule analytique. Nous allons maintenant nous intéresser aux différents manières de traiter ce terme pour nous permettre d'obtenir une solution aux équations de Kohn-Sham.

Les Fonctionnelles d'Échange-Corrélation

Nous arrivons donc à l'objectif premier de la DFT : trouver une expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc}.

Approximation Locale de la Densité L'approximation locale de la densité (LDA, de l'anglais : « *Local Density Approximation* ») suppose que la densité d'une particule au point $\mathbf{r}$, $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$, ne dépend que de la densité en $\mathbf{r}$, et qu'elle est égale à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\,\varepsilon_{xc}^{\mathrm{LDA}}(\rho(\mathbf{r}))\,d\mathbf{r} \tag{I.2.41}$$

où l'énergie d'échange-corrélation peut se décomposer comme la somme de l'énergie d'échange et de l'énergie de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{\mathrm{LDA}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_x^{\mathrm{LDA}}(\mathbf{r}) + \varepsilon_c^{\mathrm{LDA}}(\mathbf{r}) \tag{I.2.42}$$

L'énergie d'échange $\varepsilon_x^{\mathrm{LDA}}$ est connue et dérive du modèle de Thomas-Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas-Fermi-Dirac :

$$\varepsilon_x^{\mathrm{LDA}}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \tag{I.2.43}$$

Par contre, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir de calculs Monte-Carlo quantiques réalisés par Ceperley et Alder [35]. Parmi les fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celles proposées par Vosko, Wilk et Nusair [36] et par Pedew et Wang [37].

Du fait de cette définition locale de la fonctionnelle, la LDA devrait mieux reproduire les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation que le trou en lui-même. Nous pourrions ainsi nous attendre à ce que la LDA ne soit valable que dans quelques cas particuliers où la densité électronique ne varie que lentement et ne présente pas d'inhomogénéite. L'expérience a montré que la LDA permet d'obtenir dans de nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation Hartree-Fock [38, 39]. Cependant, cette observation doit être tempérée dans plusieurs domaines. En effet, les longueurs de liaisons sont trop courtes car l'énergie de liaison est surestimée (de l'ordre de 15%). De plus les forces de dispersion sont impossibles à décrire dans une approche locale. La méthode DFT conventionnelle, basée sur le gaz homogène d'électrons, ne peut pas corréler deux zones de l'espace éloignées car leur recouvrement est quasi nul et donc leur corrélation électronique l'est aussi.

C'est pour cela qu'on lui préfère dans bien des cas l'approximation du gradient généralisé (GGA, de l'anglais : « *Generalized Gradient Approximation* »).

Approximation du Gradient Généralisé Une façon d'améliorer la fonctionnelle d'échange-corrélation est de tenir compte de la densité locale ($\rho(\mathbf{r})$) mais aussi de l'amplitude de son gradient ($\nabla\rho(\mathbf{r})$). La prise en compte du gradient de la densité permet ainsi de rendre compte du caractère inhomogène de la densité électronique autour de $\mathbf{r}$. Ces fonctionnelles ont donc un caractère semi-local bien qu'elles soient toujours décrites par un potentiel central $V(\mathbf{r})$ et peuvent s'écrire sous la forme générale :

$$E_{xc}^{\mathrm{GGA}}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\, \varepsilon_{xc}^{\mathrm{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))\, d\mathbf{r} \tag{I.2.44}$$

L'échange étant la partie la moins bien traitée en LDA, c'est cette partie qui a reçu le plus d'attention :

$$E_{x}^{\mathrm{GGA}}[\rho, \nabla\rho] = \int F_x(s(\mathbf{r}))\, \rho(\mathbf{r})^{4/3}\, d\mathbf{r} \tag{I.2.45}$$

où F_x est une fonction du gradient densité réduit :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{6\pi^2\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}} \tag{I.2.46}$$

A l'heure actuelle, les fonctionnelles GGA les plus utilisées sont celles proposées par Perdew et Wang (PW91) [40–44], Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [45, 46], ainsi que la version révisée de PBE proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [47].

La Fonctionnelle GGA-PW91 Cette fonctionnelle est construite de manière à reproduire la forme de l'échange obtenue à partir des données des calculs Monte-Carlo de Ceperley et Alder [35]. Perdew et Wang écrivirent la fonction F_x sous la forme :

$$F_x^{PW91}(s) = \frac{1 + \zeta(gs)\sinh^{-1}(gs) + [\eta - \theta\exp(-100s^2)](gs)^2}{1 + \zeta(gs)\sinh^{-1}(gs) + 0.004s^4} \tag{I.2.47}$$

où ζ est la polarisation de spin relative :

$$\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow} \tag{I.2.48}$$

avec $n_\uparrow$ et $n_\downarrow$ les densités de spin $\uparrow$ et de spin $\downarrow$, g est une constante ($g = 2^{4/3}(3\pi^2)^{1/3}$) et η et θ sont deux paramètres.

La Fonctionnelle GGA-PBE En 1996, Perdew, Burke et Ernzerhof proposent une forme simplifiée de la fonction F_x^{PW91} :

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \tag{I.2.49}$$

où $\kappa = 0.804$. Cette fonctionnelle donne des résultats très proches de la fonctionnelle PW91 pour l'énergie d'atomisation d'une série de petites molécules. Cependant, elle est plus facile à implémenter.

La fonctionnelle RPBE Il s'agit d'une fonctionnelle PBE reparamétrée pour donner de meilleurs résultats pour l'énergie d'adsorption de petites molécules sur une surface mais qui peut localement violer le critère de Lieb-Oxford [48].

Ces fonctionnelles conduisent souvent à une amélioration des paramètres de maille et des longueurs de liaison. De plus la fonctionnelle PW91 donne des résultats proches de calculs MP2 pour les liaisons de Van der Waals [49], même si elle ne prend pas explicitement en compte les forces de dispersion.

Fonctionnelles Hybrides Malgré les efforts consacrés à la recherche de fonctionnelles toujours plus performantes, certains systèmes posent encore des problèmes comme les systèmes présentant des orbitales localisées. La DFT dans son approximation locale ou

semi-locale surestime la répulsion électronique entre les électrons occupant ces orbitales ou ces bandes et par conséquent surestime l'interaction d'un électron avec lui-même (*self-interaction*). La LDA et la GGA sont basées sur le gaz homogène d'électrons délocalisés et décrivent beaucoup moins bien les cas où les électrons sont fortement localisés du fait entre autres des effets liés aux phénomènes de corrélation non locale et à l'erreur de *self-interaction*[3] qui ne sont pas introduites dans ces approximations. Le traitement LDA et GGA conduit donc à une trop forte délocalisation. Il s'ensuit que la LDA et la GGA donnent en général de mauvais résultats pour des oxydes de métaux de transition expérimentalement isolants comme l'oxyde de nickel NiO [18] qui sont modélisés comme des conducteurs. La partie d'échange pesant le plus fort poids dans la fonctionnelle d'échange-corrélation ($E_c \approx 10\% E_x$), pourquoi utiliser une fonctionnelle d'échange approchée alors que nous savons calculer l'échange de manière exacte au moins dans la limite Hartree-Fock ?

Ceci est l'idée de départ des fonctionnelles hybrides. Kohn et Sham avaient déjà mentionné l'intérêt que pourrait avoir un traitement exact de l'échange en 1965. Ils avaient même établi l'expression d'une fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation basée sur l'approximation Hartree-Fock pour l'échange, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. Ils avaient aussi mentionné que dans ce cas le potentiel effectif aurait un comportement asymptotique correct (en $1/r$) loin de l'atome. Cette idée s'est montrée efficace pour traiter les atomes mais a conduit à des résultats décevants pour les molécules. Les fonctionnelles GGA donnaient de meilleurs résultats dans l'immense majorité des cas. La raison de cet échec est le caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant un trou d'échange non local (Hartree-Fock) avec un trou de corrélation local (LDA), la validité de la description du trou local est perdue.

Pour remédier à une partie de ce problème, Becke a choisi de n'utiliser qu'une partie de l'échange exact qu'il a paramétré grâce à une série de tests pour développer une fonctionnelle hybride B3LYP [22, 23]. L'ajout de l'échange Hartree-Fock qui est non-local permet ainsi de corriger le caractère local ou semi-local des fonctionnelles LDA et GGA : le trou d'échange-corélation est strictement non-local. Aussi, une manière d'introduire de la non-localité est d'utiliser une fonctionnelle qui va dépendre des orbitales atomiques.

Les méthodes hybrides améliorent grandement la description des effets de l'échange et de la corrélation et permettent de décrire correctement les propriétés magnétiques de nombreux composés moléculaires organométalliques ou d'oxydes de métaux de transition [50].

[3] L'erreur de *self-interaction* provient principalement du fait que l'énergie de répulsion de Coulomb $J[\rho]$ (équation I.2.21) n'est pas nulle pour un système à 1 électron et que, contrairement à la méthode Hartree-Fock, elle n'est pas compensée par l'énergie d'échange (équation A.29) (en DFT).

Malheureusement, l'emploi de ces méthodes hybrides augmentent fortement le coût des calculs et ne permet pas d'utiliser encore ces méthodes pour le calcul des structures périodiques qui nous ont intéressées dans ce manuscrit. Pour ce travail, nous avons donc fait appel à la méthode DFT+U pour corriger les erreurs qui proviennent du mauvais traitement du trou d'échange-corrélation.

b La Méthode DFT+U

Le problème du traitement de la surdélocalisation électronique et de la non-localité de la fonctionnelle d'échange corrélation peut aussi être corrigé en utilisant une fonctionnelle qui dépend des orbitales atomiques comme en DFT+U de manière à ce que l'énergie de répulsion de Coulomb $J[\rho]$ (Equation I.2.21) d'un électron avec lui-même soit réduite.

L'idée étant la même que dans les méthodes DFT-hydrides, c'est-à-dire corriger l'erreur de *self-interaction* [15] inhérente à la DFT. Ceci est fait en ajoutant un terme de répulsion de Coulomb de type Hubbard à la DFT.

D'une manière générale, l'erreur de *self-interaction* est d'autant plus importante que le système étudié est fortement corrélé, c'est-à-dire que la densité électronique est très localisée, comme nous l'avons vu pour les orbitales d d'un oxyde de métal de transition. De ce fait, seul un petit nombre d'électrons proches du niveau de Fermi, qualifiés d'électrons actifs, est concerné par cette correction et plus particulièrement les électrons d (ou f) des métaux de transition. La méthode DFT+U ne corrige donc l'erreur de *self-interaction* que pour les électrons localisés d (ou f) à l'aide d'un terme calculé empiriquement ou *ab initio*. Cette méthode va réduire fortement la complexité des calculs comparée aux méthodes DFT-hydrides et pourra être implémentée à moindre coût dans les codes solides.

Le principe de cette méthode repose sur l'écriture de l'énergie DFT totale :

$$E^{\mathrm{DFT}+U}\left[\rho^{\sigma}(\mathbf{r}),\left\{n^{I\sigma}\right\}\right] = E^{\mathrm{DFT}}\left[\rho^{\sigma}(\mathbf{r})\right] + E^{Hub}\left[\left\{n^{I\sigma}\right\}\right] - E_{dc}\left[\left\{n^{I\sigma}\right\}\right] \quad \text{(I.2.50)}$$

$$= E^{\mathrm{DFT}}\left[\rho^{\sigma}(\mathbf{r})\right] + E^{U}\left[\left\{n^{I\sigma}\right\}\right] \quad \text{(I.2.51)}$$

où $\rho^{\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité de spin σ et $\left\{n^{I\sigma}\right\}$ est la matrice d'occupation des orbitales d (ou f) par les électrons de spin σ pour l'élément I fortement corrélé. $E^{\mathrm{DFT}+U}$ est l'énergie totale DFT+U recherchée et E^{DFT} est l'énergie totale DFT obtenue pour un calcul classique. E^{Hub} ressemble au terme du modèle champ moyen de type Hubbard et vient remplacer le terme E_{dc} représentant l'excès d'énergie d'échange-corrélation DFT des électrons d (ou f). Dans cette méthode, les occupations électroniques des niveaux d (ou f) non-

entières sont pénalisées par l'introduction de deux termes d'interaction additionnels. Ils sont appelés terme d'interaction coulombien intra-site U et terme d'interaction d'échange J. La méthode DFT+U introduit donc deux paramètres empiriques U et J qu'il faudra déterminer pour chaque système étudié.

Les Différentes Variantes de la DFT+U

Deux méthodes DFT+U différentes sont implémentées dans VASP : la méthode proposée par Liechtenstein *et al.* [16] et la méthode proposée par Dudarev *et al.* [17]. Elles diffèrent par le calcul du terme E^U.

La Méthode de Liechtenstein Liechtenstein *et al.* [16] sont les premiers à avoir implémenté une méthode DFT+U dans un code qui utilise une base d'ondes planes avec des conditions aux limites périodiques. Dans leur méthode, ils séparent les électrons en deux sous-systèmes : les électrons localisés d (ou f) pour lesquels le terme d'interaction $d-d$ (ou $f-f$) est défini par le terme E^{Hub} (Equation I.2.52) et les électrons s et p délocalisés qui sont décrits par un potentiel DFT classique.

$$\begin{aligned} E^{Hub}\left[\left\{n^{I\sigma}\right\}\right] &= \frac{1}{2}\sum_{\{m\},\sigma}\Big[\langle m_1 m_3 |V_{ee}| m_2 m_4\rangle\, n^{I\sigma}_{m_1,m_2} n^{I-\sigma}_{m_3,m_4} \\ &\quad + \big(\langle m_1 m_3 |V_{ee}| m_2 m_4\rangle \\ &\quad - \langle m_1 m_3 |V_{ee}| m_4 m_2\rangle\big) n^{I\sigma}_{m_1,m_2} n^{I\sigma}_{m_3,m_4}\Big] \end{aligned} \tag{I.2.52}$$

où les $|m_i\rangle$ sont les orbitales atomiques $|nlm_i\rangle$ écrites de façon abrégée puisque les nombres quantiques principaux n et angulaires l sont égaux pour tous les électrons d (ou f). Si on utilise un formalisme Hartree-Fock pour les électrons d, l'énergie potentielle d'interaction biélectronique s'écrit :

$$\langle m_1 m_3 |V_{ee}| m_2 m_4\rangle = \int \frac{\chi^*_{m_1}(\mathbf{r})\chi^*_{m_3}(\mathbf{r}')\chi_{m_2}(\mathbf{r})\chi_{m_4}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \tag{I.2.53}$$

$$\tag{I.2.54}$$

et elle est approchée dans cette méthode par :

$$\langle m_1 m_3 |V_{ee}| m_2 m_4\rangle = \sum_{k=0}^{2l} a_k(m_1,m_2,m_3,m_4)F^k \tag{I.2.55}$$

où

$$a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^{+k} \langle lm_1 \left| Y_{kq} \right| lm_2 \rangle \left\langle lm_3 \left| Y_{kq}^* \right| lm_4 \right\rangle \tag{I.2.56}$$

Les intégrales de Slater radiales F^0, F^2, F^4 et F^6 (pour les électrons f) sont alors déterminées à partir des paramètres U et J par les formules suivantes en fonction de l'orbitale considérée :

p : $F^0 = U$ et $F^2 = 5J$,
d : $F^0 = U$, $F^2 = \frac{14}{1+0.625}J$ et $F^4 = 0.625F^2$
f : $F^0 = U$, $F^2 = \frac{6435}{286+195\times0.668+250\times0.494}J$, $F^4 = 0.668F^2$ et $F^6 = 0.494F^2$

L'énergie E_{dc} est déterminée quant à elle grâce à l'équation I.2.57 :

$$E_{dc}\left[\left\{n^{I\sigma}\right\}\right] = \frac{1}{2}Un^I(n^I - 1) - \frac{1}{2}J\left[n^{I\uparrow}\left(n^{I\uparrow} - 1\right) + n^{I\downarrow}\left(n^{I\downarrow} - 1\right)\right] \tag{I.2.57}$$

où $n^{I\sigma} = \sum_m n^{I\sigma}_{m,m} = \mathrm{Tr}\left(\left\{n^{I\sigma}\right\}\right)$ c'est-à-dire la trace de la matrice densité de spin σ et $n^I = n^{I\uparrow} + n^{I\downarrow}$. Il parait tout à fait logique que la part d'énergie soustraite soit proportionnelle à U et J et donc dépende de la part ajoutée E^{Hub}.

Il nous faut maintenant définir ce que représente $n^{I\sigma}_{m_1,m_2}$. Il s'agit de l'élément $[1;2]$ de la matrice densité obtenu à l'aide de la formule :

$$n^{I\sigma}_{m_1,m_2} = \sum_{k,v} f^\sigma_{kv} \left\langle \varphi^\sigma_{kv} \mid \chi^I_{m_2} \right\rangle \left\langle \chi^I_{m_1} \mid \varphi^\sigma_{kv} \right\rangle \tag{I.2.58}$$

où φ^σ_{kv} est la fonction d'onde électronique de valence correspondant à l'état (kv) avec le spin σ, $\chi^I_{m_1}$ est l'orbitale atomique de valence avec un moment angulaire $|m_1\rangle$ du site I (la même fonction d'onde est utilisée pour les deux spins) sur laquelle s'effectue la projection et f^σ_{kv} est le nombre d'occupation.

Pour développer ce modèle, Anisimov et *al.* ont utilisé une approximation de champ moyen statistique et ont donc négligé les fluctuations des $\left\{n^{I\sigma}\right\}$ pour les atomes étudiés ce qui revient à négliger la corrélation.

La Méthode de Dudarev Dans la méthode DFT+U proposée par Dudarev *et al.* [17], les deux termes U et J du modèle de Hubbard sont pris en compte de manière globale et effective ($U_{\text{eff}} = U - J$). L'énergie E^U s'écrit alors :

$$E^U\left[\left\{n^{I\sigma}\right\}\right] = \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{I,\sigma} \left[n^{I\sigma} - n^{I\sigma}n^{I\sigma}\right] \tag{I.2.59}$$

D'après cette équation, on comprend que l'énergie E^U pénalise les états d'occupation fractionnaire des orbitales d (ou f) puisque le terme entre crochets (I.2.59) correspond à l'écart à l'idempotence ($n^{I\sigma} = n^{I\sigma}n^{I\sigma}$), c'est-à-dire qu'il est différent de zéro lorsque l'occupation des orbitales d (ou f) est différente de 0 ou 1.

Influence du Paramètre U_{eff}

La correction à l'énergie E^U apportée à la DFT par la DFT+U revient donc à diminuer le potentiel monoélectronique local des orbitales d (ou f) auquel elle s'applique. Nous allons maintenant observer l'effet de la DFT+U sur les niveaux électroniques et la densité électronique d'un composé présentant des niveaux électroniques localisés.

Effets sur les Niveaux Électroniques Tout d'abord, intéressons-nous à l'effet de la DFT+U sur les niveaux électroniques localisés. Nous pouvons aussi écrire l'énergie $E^{\text{DFT}+U}$ dans l'approximation de Hubbard par la relation :

$$E^{\text{DFT}+U}\left[\rho^\sigma(\mathbf{r}), \left\{n^{I\sigma}\right\}\right] = E^{\text{DFT}}\left[\rho^\sigma(\mathbf{r})\right] + \frac{U}{2}\sum_{i\neq j} n_i^I n_j^I - \frac{U}{2} n^I \left(n^I - 1\right) \tag{I.2.60}$$

Le potentiel $V^{\text{DFT}+U}$ s'écrit alors comme la dérivée de l'énergie $E^{\text{DFT}+U}$ par rapport à la densité électronique $n_i^{I\sigma}$:

$$\begin{aligned} V^{\text{DFT}+U} = \frac{\partial E^{\text{DFT}+U}}{\partial n_i^{I\sigma}} &= V^{\text{DFT}} + U\sum_{i\neq j} n_j^{I\sigma} - \frac{U}{2}\left(n^I - 1\right) - \frac{U}{2} n^I && \text{(I.2.61)} \\ &= V^{\text{DFT}} + U\left(n^I - n_i^{I\sigma}\right) - U n^I + \frac{U}{2} && \text{(I.2.62)} \\ &= V^{\text{DFT}} + U\left(\frac{1}{2} - n_i^{I\sigma}\right) && \text{(I.2.63)} \end{aligned}$$

Deux cas de figure se présentent alors :

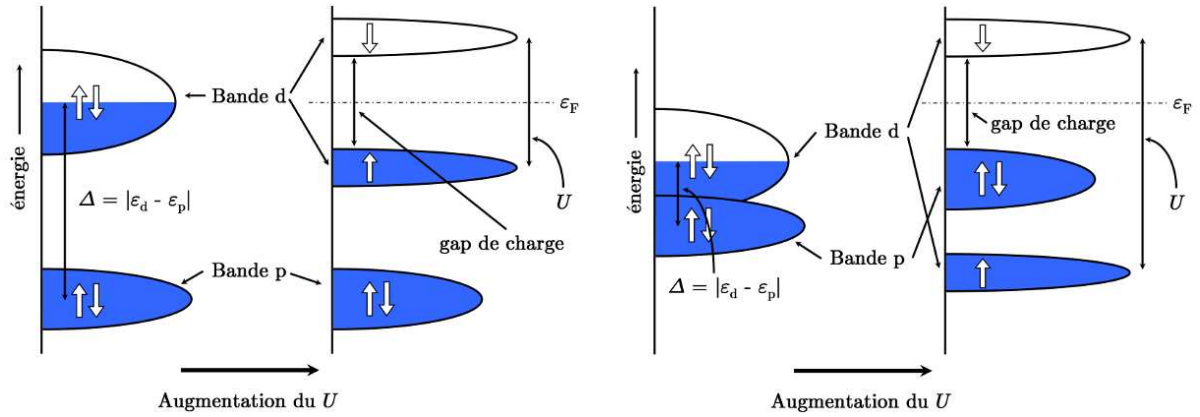
- soit $n^{I\sigma} = 0$ alors $V^{LDA+U} = V^{LDA} + \frac{U}{2}$,
- soit $n^{I\sigma} = 1$ alors $V^{LDA+U} = V^{LDA} - \frac{U}{2}$.

Donc la méthode DFT+U ouvre un gap d'énergie entre les orbitales corrélées d'énergie égale à U. Dans la limite atomique, l'énergie du gap nécessaire pour faire passer un électron d'une orbitale corrélée à une autre peut-être définie par :

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) = \text{PI} - \text{AE} \tag{I.2.64}$$

où PI est l'énergie de première ionisation et AE est l'affinité électronique qui sont exprimées en eV.

Pour un solide deux cas peuvent se présenter [51, 52] : soit on obtient un isolant Mott Hubbard, soit un isolant à transfert de charge. La Figure I.2.1.a illustre le cas d'un isolant Mott-Hubbard. On voit que l'effet du U est d'ouvrir un gap entre les niveaux d occupés et vacants. Les états d'occupation fractionnaire sont donc pénalisés et un gap de spin est ouvert autour du niveau de Fermi. Dans le cas d'un isolant à transfert de charge (cf. Figure I.2.1.b), on ouvre toujours un gap entre les niveaux d occupés et vacants mais maintenant une bande p se retrouve au milieu de ce gap. Le niveau de Fermi se trouve maintenant entre une bande p occupée et une bande d vide d'où le nom donné à ces isolants.



(a) isolant Mott-Hubbard (b) isolant à transfert de charge

Fig. I.2.1 – Schéma illustrant l'ouverture d'un gap d'énergie dans les densités d'états pour un isolant Mott-Hubbard (a) et un isolant à transfert de charge (b) produit par l'effet de la DFT+U sur des orbitales d partiellement remplies. ε_F indique le niveau de Fermi, Δ la différence d'énergie entre les niveaux p et d et U le paramètre de la méthode.

Effets sur les Densités Électroniques La DFT+U localise la densité électronique autour du métal de transition. La structure électronique locale des éléments fortement corrélés est ainsi mieux reproduite car l'erreur de *self-interaction* est corrigée. Les électrons se trouvant maintenant dans un plus petit volume, les mono-occupations seront favorisées. La DFT+U permet donc de trouver les configurations électroniques haut-spin de ces éléments qui étaient mal représentées par la DFT conventionnelle.

I.3 Méthode de Calcul à Température Finie

Nous avons vu que pour construire un diagramme de stabilité des phases nous avons besoin de connaître l'enthalpie libre de réaction définie par l'équation (I.1.4). La prise en compte des effets de température sur l'enthalpie libre $G(T)$ est importante pour les matériaux d'insertion.

La dépendance de $G(T)$ en température se fait, d'une part, par la dépendance de l'enthalpie $H(T)$ et, d'autre part, du terme lié à l'entropie $T \cdot S(T)$. Dans la suite, nous allons rappeler comment estimer ces variations en température pour un composé solide.

I.3.1 Enthalpie

Les approches de physique statistique appliquées aux solides indiquent que la contribution principale à l'enthalpie provient des vibrations. Les autres contributions à l'enthalpie (entre autres électroniques) sont négligeables à température ambiante qui est notre température d'étude. [53] Dans la limite harmonique, l'énergie moyenne des vibrations d'un solide peut être déterminée en fonction de la température, en utilisant la statistique de Bose-Einstein pour les bosons. L'expression de l'énergie est alors :

$$H(T) = H_{DFT} + H_0 + H_{vib} \tag{I.3.1}$$

Le premier terme correspond à l'énergie ($\approx$ l'enthalpie[1]) calculée, le second terme est l'énergie de point zéro du système qui correspond au confinement quantique des noyaux autour de leur position d'équilibre, et le dernier terme est l'énergie moyenne des vibrations caractérisées par leur pulsation ω_i dans le solide à la température T. Nous pouvons remarquer que la contribution vibrationnelle est dominée par les vibrations de basses énergies

[1] $H = U + PV$ et $\Delta_r H = \Delta_r U + P\Delta_r V$. Comme nous l'avons déjà vu, les variations du terme $P\Delta_r V$ sont négligeables devant celles de $\Delta_r U$ et nous pourrons donc confondre l'énergie U et l'enthalpie H dans un solide.

(phonons acoustiques) alors que l'énergie de point zéro est dominée par les vibrations de hautes énergies (phonons optiques).

I.3.2 Entropie Statistique à Forte Dilution

De la même manière, nous pouvons montrer que les contributions principales de l'entropie proviennent de l'entropie vibrationnelle liée au désordre introduit pas la création de vibrations et de l'entropie configurationnelle due au désordre introduit par un mélange d'atomes différents. Encore une fois, les termes d'entropie électronique sont négligeables à température ambiante.

$$S(T) = S_{vib} + S_{conf} \tag{I.3.2}$$

S_{vib} est dominée par les vibrations de basses énergies et peut s'écrire :

$$S_{vib} = -k \sum_i \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{kT} \right) \right] \tag{I.3.3}$$

L'entropie de configuration est un terme très complexe à calculer théoriquement car il requiert de connaître l'énergie de toutes les configurations du système. Dans le cas simple de particules sans interaction (toutes les configurations ont la même énergie), l'entropie de configuration peut être calculée simplement à partir de la formule de Boltzmann :

$$S = k \ln \Omega \tag{I.3.4}$$

avec k la constante de Boltzmann et Ω le nombre d'états accessibles au système à l'équilibre. Si on considère que les atomes de lithium sont sans interaction dans le réseau hôte, le nombre d'états accessibles au système va tout simplement être le nombre de combinaisons pour placer n atomes de lithium dans N sites identiques. L'entropie statistique peut alors s'écrire :

$$S = k \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) \tag{I.3.5}$$

Puisque N et n sont de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro, nous pouvons utiliser l'approximation de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$) et S devient alors :

$$S = k \left(N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \right) \tag{I.3.6}$$

$$S = k \left((N - n + n) \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \right) \tag{I.3.7}$$

$$S = -k \left(n \ln \left(\frac{n}{N} \right) + (N-n) \ln \left(\frac{N-n}{N} \right) \right) \tag{I.3.8}$$

Si nous faisons maintenant apparaître $x = n/N$, c'est-à-dire la concentration en lithium, nous obtenons :

$$S = -kN\left(x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)\right) \tag{I.3.9}$$

Pour le cas des particules présentant une interaction non négligeable, cette forme restera valable seulement pour les très fortes dilutions. Dans ce cas, nous pouvons réécrire l'équation I.3.9 :

$$S = -kN\epsilon\ln(\epsilon) \tag{I.3.10}$$

où $\epsilon \ll 1$ est la concentration de l'espèce considérée.

I.3.3 Discussion et Approximations

Pour les systèmes étudiés dans ce mémoire, tous les composés $Li_x[H]$ ([H] est le matériau hôte) sont en phase solide et possèdent tous les mêmes degrés de liberté (pas de formations de molécule ou d'atome libre). Alors la variation d'énergie de point zéro entre deux systèmes proches peut être considérée comme négligeable devant les variations d'enthalpie à 0 K. Nous pourrons donc négliger les effets d'énergie de point zéro.

Par ailleurs, les variations de composition en lithium considérées dans ce travail étant relativement faibles (au plus un Li par unité formulaire), nous pouvons nous attendre à ce que les modes de vibrations des matériaux hôtes soient relativement semblables d'une composition à une autre. Or puisque l'enthalpie et l'entropie de vibration sont dominées par les modes de vibrations de bases énergies qui proviennent essentiellement de la matrice hôte, leurs contributions à l'énergie libre devrait pouvoir se compenser, *a fortiori* dans un calcul de type double référence pour lequel les termes vibrationnels de la phase intermédiaire sont comparés à la moyenne pondérée des phases de référence. La variation des vibrations étant continue avec la composition, le terme résiduel doit être plus faible. La contribution de l'entropie configurationnelle à l'énergie libre sera, quant à elle, maximale pour une enthalpie libre double référencée, puisque les phases choisies comme référence seront, comme nous le verrons plus loin, parfaitement ordonnées. Ce terme ne pourra donc pas être négligé et devra être modélisé le plus précisément possible pour obtenir une enthalpie libre de qualité.

I.4 Quel système ? / Quelle méthodologie ?

I.4.1 Les Composés d'Intercalation du Lithium dans le Graphite

La première application est consacrée à l'étude des composées d'intercalation du lithium dans le graphite et plus précisément au calcul du diagramme de stabilité de phases de Li_xC_6 dans tout le domaine de composition $0.5 \leq x \leq 1$. La complexité est présente dans ce système à plusieurs niveaux :

- La taille des phases Li_xC_6 étudiées est importante (une centaine d'atomes) ce qui requiert l'utilisation d'une méthode de calcul efficace et précise. La seule méthode capable de traiter de si grands systèmes avec une précision acceptable est la DFT.

- Au cours de l'insertion électrochimique du lithium, la structure électronique du graphite est fortement modifiée passant d'un semi-métal bi-dimensionnel (le graphite) à un métal isotrope (LiC_6). Nous nous attendons donc à une évolution importante du type de liaisons dans ce système en fonction de la composition en lithium considérée : il faudra donc vérifier que cette modification chimique est bien reproduite par la méthode de calcul choisie.

- Dans les composés d'intercalation du graphite, les interactions interfeuillets peuvent être dominées par des forces de Van der Waals. Or le formalisme DFT ne permet pas de reproduire ce type d'interactions faibles. Nous devrons donc déterminer un moyen de passer outre ces limitations sans pour autant perdre en qualité de calcul.

- Les études expérimentales montrent que les transformations électrochimiques dans ces composés sont associées à des variations d'énergie libre très faibles. Ceci oblige

à un calcul précis des grandeurs énergétiques pour toutes les compositions étudiées. Par ailleurs, l'étude de plusieurs compositions implique de travailler dans des mailles différentes par leur forme et par leur taille, ce qui induit des erreurs numériques systématiques. Nous devrons donc utiliser une méthode double référence pour contrôler ces erreurs, tout en nous attachant à optimiser les paramètres numériques.

- L'enthalpie libre du système (qui détermine le diagramme de phase à température finie) va fortement dépendre de la contribution entropique, qui, dans ce cas, n'est pas négligeable devant le terme enthalpique. Comme nous venons de le voir, le terme entropique dominant sera le terme configurationnel. Il ne pourra être déterminé que si l'ensemble des configurations du système est connu. Il faudra donc établir un modèle capable de déterminer simplement l'énergie de ces configurations et d'en déduire l'entropie.

I.4.2 Les composés Hybrides Organiques / Inorganiques

La deuxième application est consacrée à l'étude de matériaux hybrides organique / inorganique caractérisés par des chaînes d'oxydes métalliques reliées entre elles par des liens organiques. Pour ces systèmes de grande taille, la complexité se trouve également à plusieurs niveaux :

- La taille de ces systèmes (une centaine d'atomes par maille) impose là encore l'utilisation de la méthode DFT.

- Ces structures sont poreuses avec des tailles de pores qui peuvent évoluer en fonction des conditions expérimentales (présence de solvant, température, pression, insertion de lithium). Nous nous attendons encore une fois à ce que les interactions faibles jouent un rôle non négligeable dans la structure de ces pores.

- Par définition un matériau hybride contient plusieurs types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques). Or la DFT ne traite pas de la même manière ces différents types de liaison. Une étude systématique de l'effet de la fonctionnelle sur la structure et les propriétés de ces composés sera donc nécessaire.

- La présence d'un métal de transition fortement corrélé comme le fer risque de mettre

en défaut les méthodes DFT conventionnelles. Il faudra donc envisager des approches DFT+U pour modéliser ces systèmes et surtout extraire la valeur du paramètre U_{eff} la plus pertinente pour reproduire l'état de spin des ions fer dans ces architectures complexes, par exemple en nous basant sur des confrontations Théorie / Expérience.

- L'arrangement en chaînes des ions fer peut conduire à des interactions magnétiques locales pouvant donner lieu à un ordre magnétique (ferromagnétique, antiferromagnétique, ferri, ...) à longue portée. La détermination de la structure électronique nécessitera l'utilisation de calculs polarisés en spin et une étude précise de ces termes magnétiques dont l'effet sur l'insertion du lithium est encore inconnu.

- La présence de pores, de chaînes d'oxydes et de liens organiques multiplie *a priori* le nombre de sites possibles d'insertion du lithium dans la structure. Pour restreindre l'étude, il sera important de définir les sites d'insertion du lithium les plus probables.

Deuxième partie

Insertion de Lithium dans le Graphite

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux propriétés électrochimiques du graphite vis-à-vis du lithium. Rappelons que le graphite est le matériau d'électrode négative actuellement utilisé dans les batteries rechargeables commerciales. En dépit de ses performances électrochimiques remarquables (grande tenue en cyclage et capacité spécifique importante de 372 mAh/g), l'électrode de graphite pose d'importants problèmes de sécurité qui nuisent à une utilisation optimum de ces batteries. Pour preuve, on se souvient que l'entreprise DELL a récemment dû rapatrier dans son usine un lot complet de batteries d'ordinateurs, suite à l'explosion de l'une d'entre elles au cours d'un congrès international. L'origine de ces problèmes de sécurité est pourtant connue. Elle provient du trop faible potentiel électrochimique du graphite lorsque le taux de lithium inséré entre les plans de graphène approche de sa valeur maximale. Il est en effet proche de zéro vis-à-vis de la réaction Li^0/Li^+ pour la composition LiC_6. Ainsi, lorsqu'une surcharge trop importante est imposée à la batterie par son utilisateur, une accumulation de lithium se produit à la surface de l'électrode de graphite lithiée, conduisant à la formation de dendrites métalliques qui peuvent entrer en contact avec l'électrode positive de la batterie, et provoquer un court-circuit, voire une explosion ou une mise à feu de la batterie. Pour remédier à ces problèmes de sécurité, une importante recherche est consacrée actuellement à la conception de nouveaux matériaux d'électrode négative, mais aussi aux alternatives technologiques permettant d'éviter la formation de dendrites à la surface de l'électrode négative. Ces dernières recherches ont conduit à la mise en évidence de phénomènes électrochimiques nouveaux dans l'électrode de graphite, en particulier dans la seconde phase d'insertion qui transforme le composé $Li_{0.5}C_6$ en LiC_6. Cette transformation était connue jusqu'alors pour être le résultat d'une réaction biphasée entre ces deux compositions limites. Pourtant, de récents travaux expérimentaux menés à l'Institut Technologique de Californie (CALTECH) ont montré que le passage de la composition $Li_{0.5}C_6$ à la composition LiC_6 est en réalité beaucoup plus complexe qu'une simple transformation biphasée.

Si ces nouvelles mesures sont intéressantes d'un point de vue technologique, elles le sont encore plus d'un point de vue théorique de par les défis qu'elles soulèvent pour les re-

produire mais surtout pour les comprendre. Parmi ces défis, le plus important concerne le calcul du diagramme de phase du graphite lithié à température finie. Si les méthodes Monte Carlo classiques et/ou quantiques permettent aujourd'hui d'accéder à ces diagrammes de phase, elles restent encore très coûteuses et n'apportent qu'un éclairage énergétique de l'espace des configurations du système, sans nous renseigner nécessairement sur les raisons physiques ou chimiques qui conduisent le dit système à s'ordonner ou à se désordonner. D'autre part, la méthode DFT (dans sa version conventionnelle) est connue pour mal reproduire les interactions faibles de type Van der Waals qui, dans le cas présent, peuvent infuencer les variations d'enthalpie libre du système au cours de l'insertion électrochimique. En effet, l'insertion électrochimique du lithium dans le graphite entre $Li_{0.5}C_6$ et LiC_6 est déjà connue pour n'affecter que les distances entre les plans de graphène ou encore leur mode d'empilement et non pas la nature de ces plans. Enfin, les transformations électrochimiques mises en jeu au cours de l'insertion de lithium dans le graphite impliquent des variations d'énergie libre très faibles (quelques millivolt sur les courbes électrochimiques) auxquelles les méthodes actuelles de la chimie quantique ne sont peut-être pas encore capables d'accéder numériquement.

L'objet de notre étude est donc de développer une méthode simple et efficace, capable de reproduire des transformations électrochimiques associées à de très faibles variations d'énergie libre et de nous renseigner sur les stabilités relatives des différents sites cationiques susceptibles d'être occupés par les ions Li^+ au cours de l'insertion électrochimique. Comme nous allons le montrer, cette méthode couple des calculs de premiers principes à un modèle simple de physique statistique, adapté à la symétrie hexagonale du graphite, nous permettant ainsi de nous affranchir d'un traitement Monte Carlo. Grâce à cette méthode, nous allons établir le diagramme de phase à température finie de Li_xC_6 dans le domaine de composition $x \in [0.5, 1.]$ et interpréter les derniers résultats expérimentaux obtenus sur ce système.

II.1.1 Le Graphite

Le graphite est la variété allotropique du carbone stable à basse température. Il s'agit d'un composé homoatomique *a priori* simple d'un point de vue expérimental et théorique. La structure modèle peut-être décrite par un empilement de feuillets de carbone hexagonaux non compacts appelés feuillets de graphène (cf. Figure II.1.1b). Si la structure idéale du graphite est simple, il existe pourtant différents types de graphite qui peuvent être naturels ou artificiels. De nombreux paramètres influencent les propriétés structurales, chimiques et électrochimiques de ces matériaux carbonés. Le graphite est obtenu par dé-

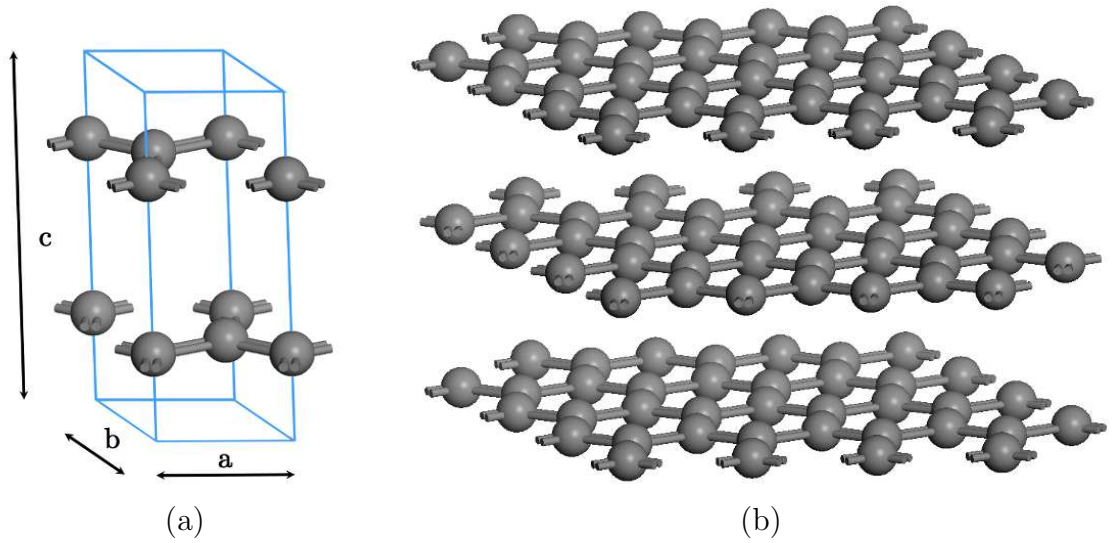


FIG. II.1.1 – a)unité de maille du graphite A − B, b)3 feuillets de graphène en empilement A − B.

composition thermique de produit organique (pyrolyse). Lorsque l'on chauffe à 1000°C du charbon ou du pétrole, on obtient un résidu solide constitué à 90% de carbone. Les plans de graphène sont encore fortement désorganisés (cf. Figure II.1.2). L'ordre tridimensionnel est faible, et l'état résultant est appelé désordre turbostatique. Certains de ces carbones qui sont appelés « graphitiques » ou « doux » deviennent du graphite quand on applique de fortes températures. Pour obtenir une graphitisation complète, où l'ordre est presque parfait, il faut atteindre des températures de l'ordre de 3000°C. Les autres carbones obtenus à partir de précurseurs riches en oxygène sont appelés « durs ». Ils n'évoluent pas vers du graphite même à haute température parce qu'ils contiennent des liaisons chimiques qui relient les plans entre eux. C'est à cause de cette dernière propriété, qui augmente la dureté des matériaux, qu'ils sont appelés « les carbones durs ». Beaucoup de matériaux carbonés se composent d'un mélange de différents domaines, certains graphitiques, certains non-graphitiques et la classification peut parfois être un peu arbitraire.

a Structure Cristalline

Comme nous venons de le voir, l'obtention de graphite pur et parfaitement cristallisé n'est pas aisé du point de vue expérimental ce qui explique la grande difficulté pour obtenir des résultats parfaitement reproductibles. Il existe un grand nombre de graphites commerciaux et un grand nombre de traitements utilisés pour la préparation des échantillons.

La structure du graphite a été résolue avec précision dans les années 1950 [54–57]

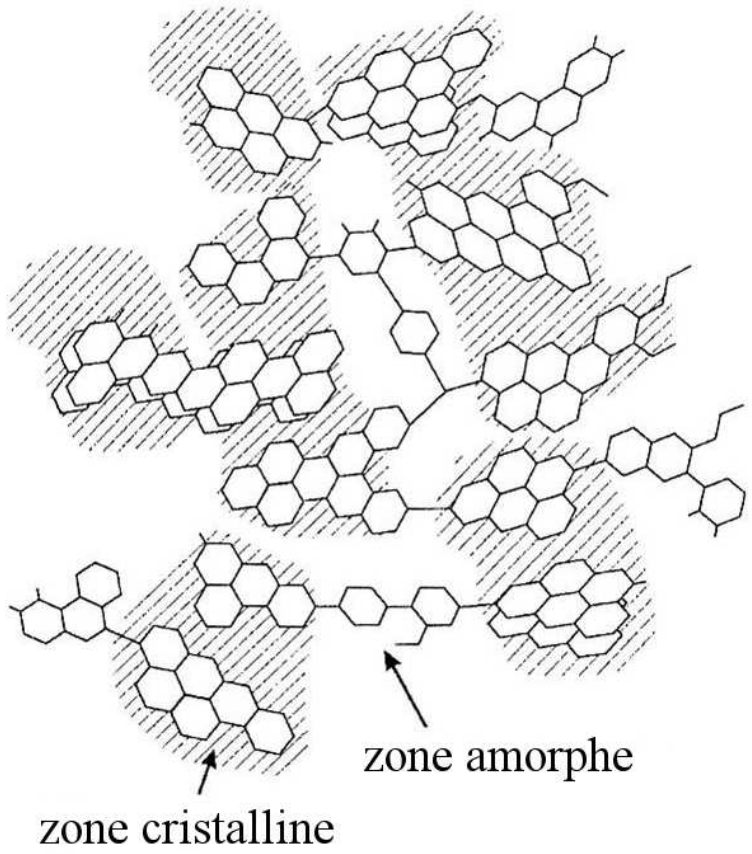


Fig. II.1.2 – Vue schématique d'un matériau carboné traité à basse température. La structure contient encore des zones amorphes.

grâce aux techniques de diffraction des rayons X. À partir des diffractogrammes, il est possible d'estimer plus ou moins quantitativement la distance entre deux feuillets consécutifs de graphène. En revanche, il faut effectuer une étude beaucoup plus approfondie pour déterminer la séquence de l'empilement. Tous les atomes de carbone sont entourés de 3 atomes voisins avec lesquels ils forment 3 liaisons σ dans le plan et une liaison π perpendiculaire au plan. Les liaisons entre feuillets différents sont de type Van der Waals (VDW) et d'un ordre de grandeur plus faible que les liaisons covalentes intra-feuillet. Cet arrangement structural justifie la grande cohésion dans les plans et la faible cohésion suivant la direction perpendiculaire aux plans. Le graphite possède donc un caractère anisotropique fortement bidimensionnel. Dans les conditions standard de température et de pression, la forme allotropique la plus stable du graphite est la phase hexagonale, avec un empilement $\mathrm{A}-\mathrm{B}-\mathrm{A}-\mathrm{B}$ des plans de graphène, c'est-à-dire suivant le vecteur de translation $\mathbf{c}$ où le plan B est translaté de $1/3\mathbf{a}+2/3\mathbf{b}$ par rapport au plan A. Les données cristallographiques ont permis d'obtenir les paramètres de maille suivants : $\mathbf{a}=2.46\,\text{Å}$ et

$\mathbf{c} = 6.70(2)$ Å. La Figure II.1.1a représente la maille élémentaire appelée 1×1 dans le plan, et la Figure II.1.1b permet de visualiser les plans de graphène.

b Structure Électronique

D'un point de vue théorique, le graphite modèle (cf. Figure II.1.1a) peut apparaître comme un composé homoatomique simple, constitué de quatre atomes de carbone par maille. Il constitue un exemple intéressant de matériaux lamellaires dans lequel seulement des électrons s et p ($2s^2$ et $2p^2$) contribuent aux bandes de valence. Sa structure électronique est dominée par le recouvrement des orbitales atomiques dans les feuillets. Les premières structures électroniques du graphite ont été obtenues à partir de calculs semi-empiriques par la méthode Hückel puis Hückel étendue en étudiant seulement un feuillet infini appelé feuillet de graphène [58]. Elles permettent d'expliquer qualitativement les propriétés de conduction du graphite qui est un semi métal, c'est-à-dire un semi conducteur à gap nul avec une densité d'états quasi nulle au niveau de Fermi. (cf. Figure II.1.3). Les premiers calculs *ab initio* ont été effectués au début des années 1980. Ils mettent en évidence la difficulté de reproduire la distance et la compressibilité suivant l'axe de l'inter-feuillet à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité [59]. La distance inter-feuillet est très sensible à la méthode de calcul, à la base utilisée et à la manière de représenter les électrons de cœur par une approche pseudo-potentielle ou tout électron. Par contre les distances $\mathrm{C}-\mathrm{C}$ dans les plans de graphène sont très bien reproduites quelles que soit les méthodes utilisées. Ceci est une conséquence directe de l'anisotropie du système et de la plus grande facilité des méthodes LCAO (de l'anglais : « *Linear Combinations of Atomic Orbitals* » soit en français : combinaison linéaire d'orbitales atomiques) à reproduire les liaisons covalentes. Les liaisons covalentes intra-plans sont bien reproduites par la majorité des méthodes de chimie et physique quantique (et en particulier la DFT) [60]. Par contre les liaisons faibles de type VDW qui dominent l'inter-feuillet du graphite non lithié sont reproduites beaucoup plus difficilement par les méthodes basées sur le formalisme de la DFT [54]. En effet, la DFT dans son approche locale (LDA) ou semi-locale (GGA) ne contient pas les contributions purement non locales de l'échange et de la corrélation nécessaires pour reproduire la corrélation dynamique.

II.1.2 Les Composés d'Intercalation du Graphite

Le graphite présente la possibilité d'insérer divers atomes (lithium, potassium, rubidium, césium, ...) ou molécules (dioxygène, solvants organiques, ...) entre ses feuillets

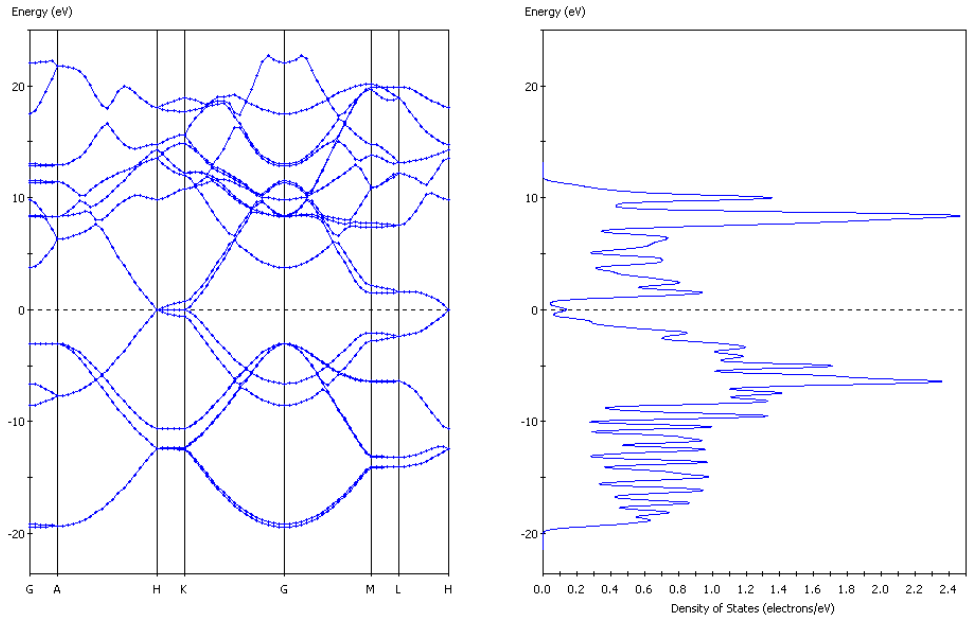


FIG. II.1.3 – Diagramme de bandes et densité d'états du graphite modèle, avec les projections $\Gamma(0,0,0)$, $A(0,0,\frac{1}{2})$, $H(-\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$, $K(-\frac{1}{3},\frac{2}{3},0)$, $M(0,\frac{1}{2},0)$, $L(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ dans la première zone du Brillouin.

pour former des composés d'intercalation (GICs de anglais : « *graphite intercalation compounds* »).

a Description Structurale

Les Li-GICs ont été étudiés pour la première fois dans les années 1950 [61], puis décrits exhaustivement dans les années 1980 par D. Billaud *et al.* [62,63]. Ils présentent une large fenêtre de composition en lithium, allant du graphite au LiC_2 mais sont instables dans les conditions normales de température et de pression pour des compositions supérieures à LiC_6. Notre étude se limitera donc aux structures de composition générique Li_xC_6 avec $0 \leq x \leq 1$. L'insertion du lithium entre les feuillets de graphène ne se fait pas de façon homogène entre tous les plans de graphène mais par étapes. Celles-ci sont caractérisées par le remplissage d'un inter-feuillet sur N. Les différentes phases observées sont appelées Li-GICs stade N [64] où deux plans successifs de lithium sont séparés par N plans de graphène (cf. Figure II.1.4). Comme pour le graphite, les diffractogrammes des Li-GICs renseignent principalement sur les distances inter-feuillets. Les atomes de lithium n'ayant pas une densité électronique suffisamment importante, ils sont difficilement détectables par diffraction de rayons X [65]. De plus, des études de diffraction des neutrons [66] et de résonance magnétique nucléaire (RMN) [67] ont montré que les lithium sont trop désordonnés

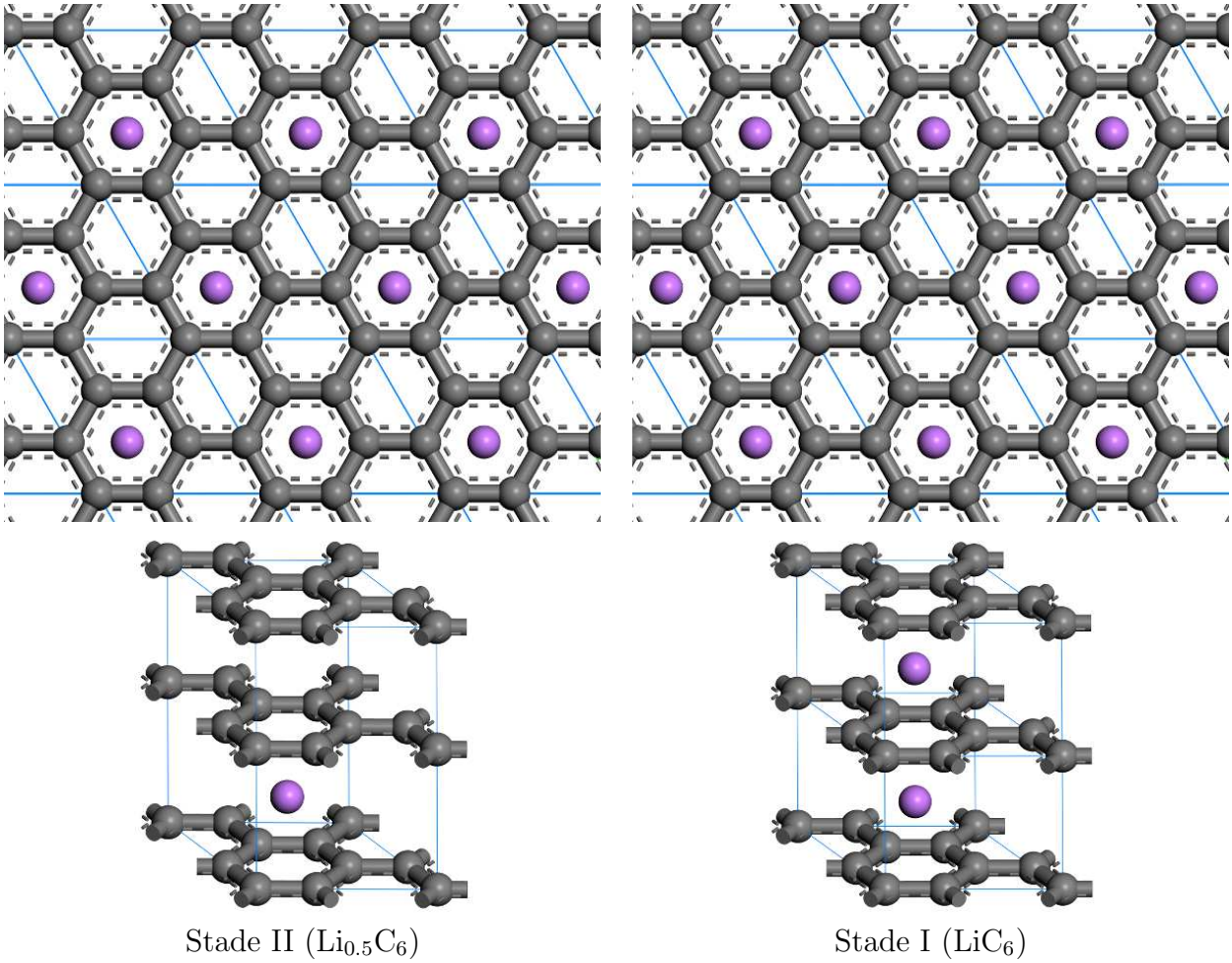


FIG. II.1.4 – Vue en projection des structures cristallographiques du stade II et du stade I suivant les plans de graphène (en haut) et suivant la direction de l'inter-feuillet (en bas). Les lithium sont représentés par des sphères violettes et le carbone par des sphères grises.

pour pouvoir connaître leur agencement dans les inter-feuillets lithiés. Les structures fines de ces différents stades sont obtenues par comparaison entre les distributions de densités électroniques mesurées le long de l'axe **c** et celles simulées jusqu'à obtention d'un accord le plus parfait possible.

b Mesures Électrochimiques des Li-GICs

Pour suivre les transformations chimiques qui se produisent lors de l'insertion (décharge) et de la désinsertion (charge) du lithium dans un matériau d'électrode, le potentiel électrochimique d'équilibre en circuit ouvert est tracé en fonction du courant échangé qui lui même peut facilement être rapporté au taux de lithium échangé (OCV(x), de l'anglais : « *composition-dependent open circuit voltage* »). Lors de cette mesure, l'électrode

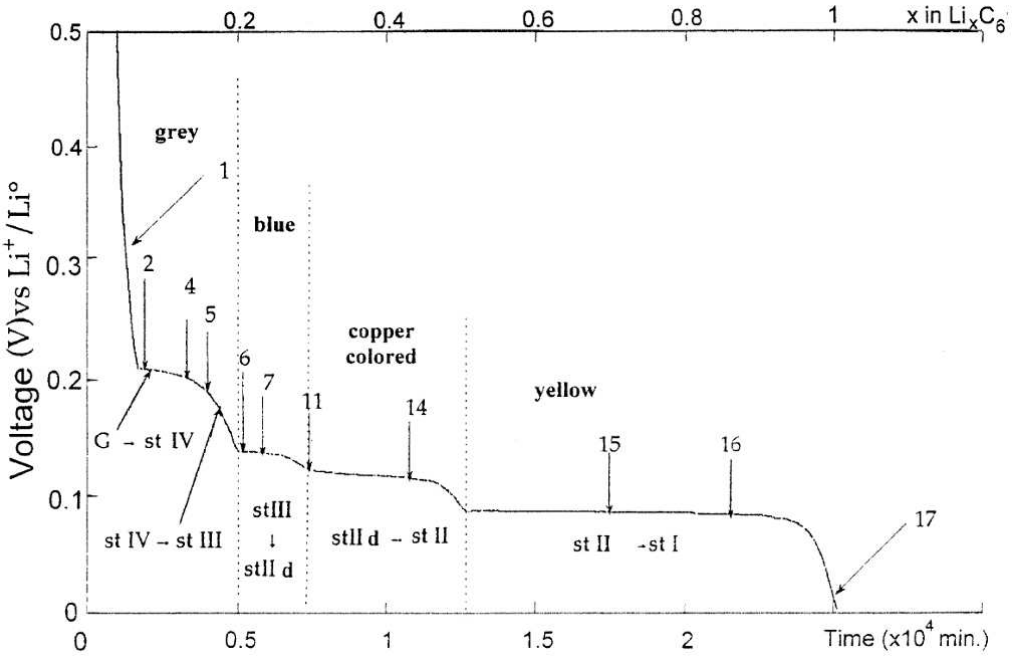


FIG. II.1.5 – Potentiel en circuit ouvert (OCV(x)) de Li_xC_6 en fonction de la composition x ($0 \leq x \leq 1$) pour la décharge (lithiation) d'un pyrographite PGCCL dans un électrolyte $EC - LiClO_4$ tiré de l'article [63]. Les couleurs des différentes phases sont indiquées au dessus de la courbe et leurs noms sont indiqués en dessous (avec G pour graphite et st N pour stade N).

est supposée à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas de GICs, l'électrode positive est le graphite et l'électrode négative est le lithium métal. La Figure II.1.5 représente l'OCV(x) pour un pyrographite PGCCL c'est-à-dire un graphite très pur et fortement cristallisé dans un électrolyte EC(ethylencarbonate) $- LiClO_4$ [63]. On peut y voir une succession de processus mono- ou bi-phasés selon les domaines de composition en lithium considérés. Sur la Figure II.1.5, on voit qu'il se produit un grand nombre de transformations pour des compositions inférieures à $x = 0.5$. Par contre pour $x \geq 0.5$, la transformation stade II ($Li_{0.5}C_6$) vers stade I (LiC_6) semble bien être une réaction biphasée, comme reporté dans la littérature.

On peut résumer les transformations qui ont lieu au cours de l'OCV(x) à l'aide de la Figure II.1.6 qui met en évidence les six composés définis atteints par voie électrochimique et reportés dans la littérature.

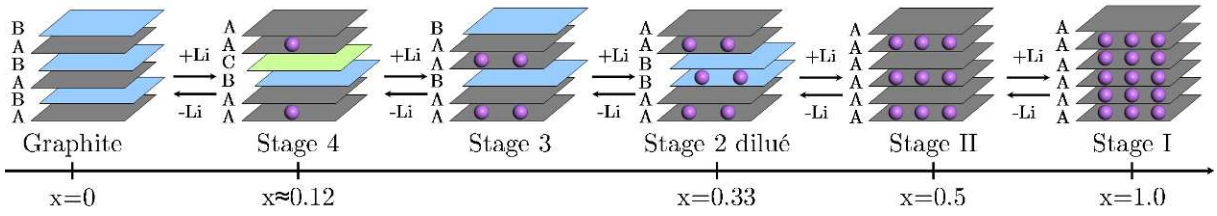


FIG. II.1.6 – Structures des composés définis au cours de la lithiation et de la délithiation issues des données de diffraction de rayons X et des courbes d'OCV(x). Les plans de graphène sont schématisés par les plans gris, bleu et vert en fonction de leur empilement (cf. Figure II.3.1 page 73) et le lithium par des sphères violettes.

c Nouveaux Résultats Expérimentaux

De récentes investigations expérimentales basées sur des mesures thermodynamiques, cinétiques et cristallographiques ont mis en doute le processus biphasé dans le domaine de composition $0.5 \leq x \leq 1$.

Des comportements anormaux et une hystérésis entre la décharge (lithiation) et la charge (délithiation) de la batterie ont été observés sur les données cristallographiques [68] et la courbe de variation d'entropie de réaction [68, 69].

Distance inter-feuillet moyenne $\langle d \rangle$ Comme nous l'avons vu (cf. Figure II.1.7), un biphasage entre le le stade II et le stade I est caractérisé par un mélange proportionnel de ces deux phases. Nous nous attendons alors à ce que la distance inter-feuillet moyenne $\langle d \rangle$ en fonction de la composition (cf. Figure II.1.10 page 63) varie de manière linéaire entre la lithiation et la délithiation, pour reproduire la nucléation progressive et continue de l'une des deux phases par rapport à l'autre. Pour représenter cette variation en fonction du taux

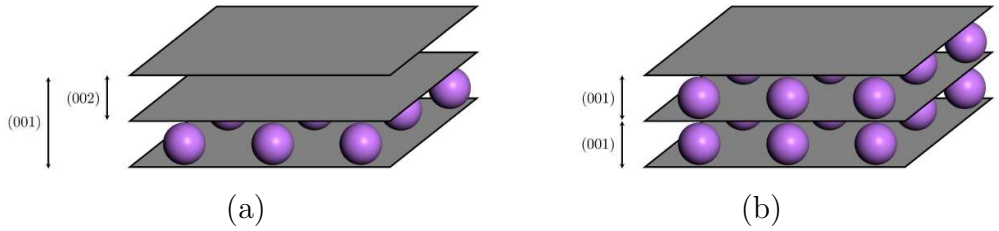


FIG. II.1.7 – Représentation des indices de Miller suivant la direction perpendiculaire au feuillet de graphène pour le stade II (a) et le stade I (b).

de lithiation/délithiation, on s'intéresse à l'évolution des pics de Bragg caractéristiques du stade II et du stade I sur les clichés de diffraction de rayons-X (DRX) enregistrés *in situ* au cours de l'insertion/extraction électrochimique. Les pics principaux du stade I et

du stade II correspondent, respectivement, aux réflexions (001) et (002), et caractérisent tous deux la distance inter-feuillet la plus courte dans les deux systèmes. Les angles de Bragg associés à ces deux réflexions reflètent alors des distances inter-feuillets différentes pour le stade I et pour le stade II. Elles sont respectivement de $\mathbf{c} = 3.36\,\text{Å}$ pour le premier et de $\mathbf{c} = 3.71\,\text{Å}$ pour le second, comme illustré sur la Figure II.1.7. La distance moyenne $\langle \mathrm{d} \rangle$ mesurée au cours de l'insertion/extraction électrochimique est alors définie par :

$$\langle \mathrm{d} \rangle = \sum_s \alpha_s \left(s \cdot 3.71 + (s-1) \cdot 3.36 \right) \tag{II.1.1}$$

avec :

$$\sum_s \alpha_s = 1 \tag{II.1.2}$$

où α_s est la probabilité d'avoir une longueur $d_s = s \cdot 3.71 + (s-1) \cdot 3.36$ et dépend de l'intégration des pics de DRX. Ainsi, au cours d'une transformation biphasée, la surface sous le pic (001) devrait croître linéairement au détriment de celle sous le pic (002). De plus, si chaque pic est renormalisé, on s'attend à ce que $\langle \mathrm{d} \rangle$ varie linéairement en fonction de la composition.

Sur la Figure II.1.10, on voit que la variation de $\langle \mathrm{d} \rangle$ présente un écart à la linéarité et une hystérésis entre la charge et la décharge. En décharge, l'écart à la linéarité semble provenir d'un retard à la nucléation du stade I observé en DRX. En effet, lors de la lithiation, on observe que le pic (001) n'apparait que pour des compositions supérieures à x = 0.70 (cf. Figure II.1.8). De plus, l'hystérésis observée nous indique que les processus

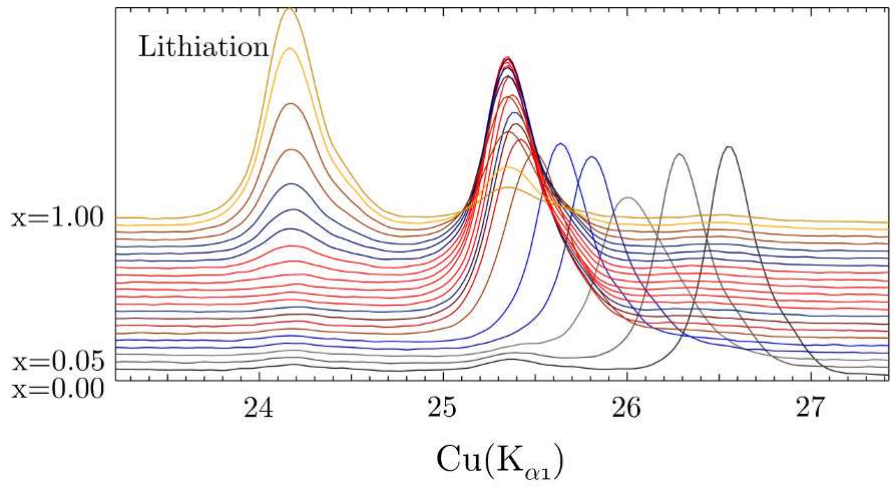


FIG. II.1.8 – Diffractogramme *in situ* collecté pendant la lithiation en utilisant une source de radiation Co(K_{α_1}) pour plusieurs compositions. (001) et (002) représentent, respectivement, les pics caractéristiques principaux du stade I et du stade II.

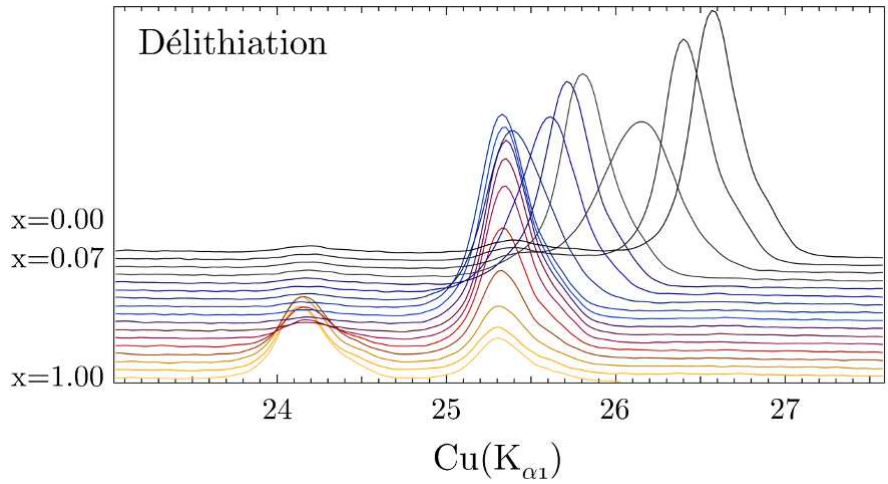


FIG. II.1.9 – Diffractogramme *in situ* collecté pendant la délithiation en utilisant une source de radiation Cu(K_{α_1}) pour plusieurs compositions. (001) et (002) représentent, respectivement, les pics caractéristiques principaux du stade I et du stade II.

en jeu pendant la lithiation sont différents de ceux de la délithiation. Tous ces résultats sont donc incompatibles avec un simple processus biphasé stade II / stade I et expliquent

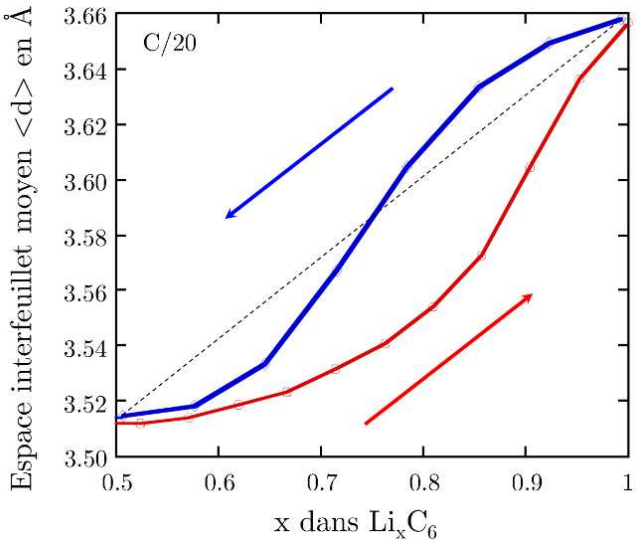


FIG. II.1.10 – Distance inter-feuillet moyenne $\langle d \rangle$ en fonction de la composition pour la charge (en bleu) et la décharge (en rouge).

le regain d'intérêt pour l'étude de ces matériaux.

II.2 Les Phases Li_xC_6

II.2.1 Paramètres Numériques et Méthode de Calcul

a Optimisation de la Base d'Ondes Planes

Les énergies de formation des différents Li_xC_6 ($0.5 \leq x \leq 1$) ont été calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code VASP [70,71]. L'approximation LDA [72] a été utilisée pour les potentiels d'échange et de corrélation avec le formalisme PAW [73] (de l'anglais : « *projector augmented wave* »). Par souci de comparaison, l'approximation GGA de Perdew-Wang [74] a aussi été employée. La complétude de la base d'ondes planes a été testée jusqu'à 1100 eV bien qu'une énergie de 600 eV suffise. Comme nous pouvons le voir dans le Tableau II.2.1, la convergence de l'énergie n'est pas strictement variationnelle lors de l'augmentation de l'« énergie de coupure ». Cela est dû au code VASP qui applique une correction sur le prédicteur de l'énergie cinétique pour accélérer la convergence. Il en résulte que l'énergie totale peut osciller quand l'« énergie de coupure » augmente. Nous pouvons donc comprendre que les énergies trouvées pour une « énergie de coupure » de 400 eV ne sont pas convergées bien que leur énergie soit la plus basse. Pour des « énergies de coupure » comprises entre 500 eV et 1000 eV la convergence est très lente. En revanche la différence d'énergie entre deux structures converge beaucoup plus rapidement et donne de très bons résultats pour une « énergie de coupure » de 500 eV. Comme seules les différences d'énergies nous intéressent pour le calcul du diagramme de stabilité de phases, nous utiliserons une « énergie de coupure » de 500 eV, par défaut, pour tous les calculs. La grille de points **k** a été optimisée pour chaque phase Li_xC_6 calculée comme décrit dans l'annexe B.

b Choix du Pseudo et de la Fonctionnelle

Pour valider la méthode de calcul, la maille et les paramètres structuraux du graphite (C_6), du stade II ($Li_{0.5}C_6$) et du stade I (LiC_6) ont été calculés en utilisant les fonctionnelles LDA(CA) et GGA(PBE) ainsi que les pseudo-potentiels USPP [75] et PAW [73] avant

CUTOFF (eV)	400	500	600	800	1000
Graphite (eV)/C_6	-60.775	-60.688	-60.712	-60.753	-60.755
Stade II (eV)/C_6	-62.035	-61.962	-61.982	-62.027	-62.030
Stade I (eV)/C_6	-63.219	-63.170	-63.184	-63.234	-63.238
$\Delta_{\text{Graphite-Stade II}}$(eV)/$C_6$	1.260	1.274	1.270	1.274	1.275
$\Delta_{\text{Graphite-Stade I}}$ (eV)/C_6	2.444	2.482	2.472	2.481	2.483
$\Delta_{\text{Stade II-Stade I}}$ (eV)/C_6	1.184	1.208	1.202	1.207	1.208

Tab. II.2.1 – Énergies du graphite, du stade II ($Li_{0.5}C_6$) et du stade I (LiC_6) et différences d'énergie eV par unité formulaire C_6 calculées en LDA-PAW en fonction de la taille de la base.

Type de calcul	Li_xC_6	paramètres de maille (Å)		Référence
LDF	C_6	$\mathbf{a} = 2.47$	$\mathbf{c} = 6.73$	[76]
FLAPW	C_6	$\mathbf{a} = 2.459$	$\mathbf{c} = 6.828$	[77]
LAPW	C_6	$\mathbf{a} = 2.451$	$\mathbf{c} = 6.72$	[13]
Vasp - USPP 500 eV	C_6	$\mathbf{a} = 2.443$	$\mathbf{c} = 6.68$	[78]
LCGTO-FF (tout électron)	C_6	$\mathbf{a} = 2.448$	$\mathbf{c} = 6.784$	[79]
Castep - USPP 600-900 eV	C_6	$\mathbf{a} = 2.45$	$\mathbf{c} = 6.50$	[80]
Vasp - USPP 300-400 eV	C_6	$\mathbf{a} = 2.448$	$\mathbf{c} = 6.582$	[81]
Vasp - PAW 300-400 eV	C_6	$\mathbf{a} = 2.443$	$\mathbf{c} = 6.575$	[81]
Castep - USPP 300 eV	C_6	$\mathbf{a} = 2.445$	$\mathbf{c} = 6.726$	[60]
Castep - USPP 600-900 eV	LiC_6	$\mathbf{a} = 4.30$	$\mathbf{c} = 7.40$	[80]
Castep - USPP 300 eV	LiC_6	$\mathbf{a} = 4.282$	$\mathbf{c} = 3.690$	[60]

Tab. II.2.2 – Paramètre de maille du graphite et du stade 1 calculée par différents auteurs.

d'être comparés avec les données déjà reportées dans la littérature (cf. Tableau II.2.2). Les résultats sont présentés dans le Tableau II.2.3

Graphite Un très bon accord est obtenu pour les plans de graphène dans le graphite avec une erreur sur le paramètre **a** inférieure à 1 % (cf. Tableau II.2.3) que ce soit en LDA ou en GGA. Le paramètre **c**, le long de l'axe perpendiculaire aux feuillets, est lui aussi assez bien reproduit en LDA avec moins de 2.5% d'erreur alors qu'en GGA l'erreur est très importante ($\frac{\delta \mathbf{c}}{\mathbf{c}} > 20\%$). L'accord de la DFT-LDA est un peu surprenant, sachant que cette méthode est connue [11, 12] pour mal décrire les forces de dispersions et par conséquent mal reproduire les interactions de type Van der Waals (VDW). En fait, les forces de dispersion proviennent des interactions dipôles induits - dipôles induits et sont typiquement représentées par des potentiels non locaux dans le sens mathématique du terme. Dans une approche « exacte » de type *post*-Hartree-Fock, ces forces ne peuvent

		exp. (Å)	LDA/US	LDA/PAW	GGA/US	GGA/PAW
Graphite	**a**	2.460[a]	-0.77%	-0.58%	0.06%	0.23%
	c	6.700[a]	-1.34%	-2.19%	26.20%	20.14%
Stade II	**a**	4.288[b]	-0.86%	-0.67%	-0.01%	0.19%
$Li_{0.5}C_6$	**c**	7.063[b]	-3.18%	-3.42%	5.81%	7.85%
Stade I	**a**	4.305[b]	-0.64%	-0.44%	0.20%	0.43%
LiC_6	**c**	3.706[b]	-4.76%	-4.93%	-2.60%	0.75%

[a]Ref. [82] [b]Ref. [65]

Tab. II.2.3 – Comparaison des paramètres de maille expérimentaux et calculés pour le graphite, le stade II et le stade I en fonction de la méthode de calcul.

être représentées qu'à travers l'interaction de plusieurs déterminants. Les raisons de cet apparent succès de la LDA ont beaucoup été discutées dans la littérature. Schabel et Martins [13] l'attribuent à une annulation fortuite d'erreurs. Girifalco et Hodak [14] ont montré que les calculs LDA sont en accord avec un potentiel de VDW basé sur un modèle empirique pour des distances proches et juste au-delà du minimum. Par contre, pour une distance supérieure à 1.15 fois la distance d'équilibre, le potentiel LDA devient significativement moins attractif que le potentiel VDW. De plus, Kganyago et Ngoepe [83] ont montré que le GGA ne donne pas une bonne prédiction du paramètre **c** du graphite. Ils ont attribué cet échec au fait que la méthode GGA ne représente pas la faible interaction entre les feuillets de graphène car les plans ne présentent aucune charge donc les forces de VDW sont très mal reproduites.

Stade I Pour LiC_6, le paramètre **a** est très proche de l'expérience avec à nouveau une erreur inférieure au pourcent. Une erreur plus importante est cependant trouvée pour le paramètre **c** (3.524 Å vs. 3.706 Å expérimentalement). Ceci est là encore surprenant puisque la présence d'ions Li^+ entre les plans de graphène devrait conduire à des forces inter-feuillets majoritairement électrostatique. Ce désaccord mène néanmoins à une erreur relative $\frac{\delta c}{c} = -4.93\%$ qui demeure raisonnable pour l'approximation LDA, connue pour sous-estimer les paramètres d'équilibre. Dans ce cas, les calculs GGA donnent un très bon accord qui peut être expliqué par la formation de charges partielles dues à l'intercalation du lithium entre les feuillets et la faible interaction de VDW.

Stade II La structure de $Li_{0.5}C_6$ calculée donne la même erreur relative que le graphite et le stade I pour le paramètre intra-feuillet (**a**=4.259 Å vs. 4.288 Å). L'inter-feuillet est reproduit avec une erreur intermédiaire qui correspond à la moyenne des erreurs calculées pour le graphite et le stade I en LDA. Pour les calculs GGA, l'erreur sur le paramètre **c**

est encore une fois très importante bien qu'inférieure à la moyenne des erreurs du graphite et du stade I.

La comparaison de nos résultats, nous permet de mettre en évidence le moins bon accord avec les résultats expérimentaux de l'approximation GGA par rapport à l'approximation LDA pour les phases les moins riches en lithium. Cependant des comportements énergétiques similaires sont obtenus dans les approximations LDA et GGA accentuant le très faible effet du paramètre **c** sur l'énergie de ces systèmes. Un meilleur accord sur l'énergie totale peut tout de même être obtenu dans l'approximation LDA. Nous allons voir que la faible dépendance du paramètre **c** vis-à-vis de l'énergie peut s'expliquer par la faible compressibilité des GICs suivant cette direction.

c Compressibilité Uniaxiale

Pour justifier la faible compressibilité observée suivant la direction du paramètre **c**, nous avons évalué la compressibilité uniaxiale des Li-GICs suivant **c** appelée k_c [13, 59] définie par :

$$k_c = \frac{V}{c_0^2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial c^2}\right)^{-1}_{c=c_0} \tag{II.2.1}$$

où V est le volume, c_0 est le paramètre de maille à l'équilibre et E l'énergie de formation. Pour ce faire, nous avons calculé l'énergie de formation du graphite, du stade II et du stade I en fonction du paramètre **c**, avec le paramètre **a** fixé à la valeur du paramètre de maille à l'équilibre, noté a_0. Nous avons ensuite interpolé ces résultats par une courbe de Morse (équation II.2.2) (cf. Figure II.2.1) grâce au logiciel Origin.

$$E(c) = E_x\left\{\exp\left[-b\left(c-c_0\right)\right]-1\right\}^2 - E_c \tag{II.2.2}$$

où E_x est l'énergie de liaison inter-feuillet, E_c l'énergie de formation du graphite et b est proportionnel à l'inverse du rayon de courbure de la courbe de Morse à la distance d'équilibre.

Il est maintenant facile de montrer que l'équation (II.2.1) peut s'écrire dans ce cas :

$$k_c = \frac{a_0^2\sqrt{3}}{16E_x b^2 c_0} \tag{II.2.3}$$

Les paramètres de la courbe de Morse et la compressibilité sont reportés dans le Tableau II.2.4. On obtient un assez bon accord entre les calculs et les données expérimentales particulièrement pour le LiC_6. Il est intéressant de remarquer que la compressibilité du stade I et du stade II sont très proches. Comme nous le verrons ultérieurement, ceci nous permettra de négliger l'entropie de vibration dans les calculs double référence entre ces

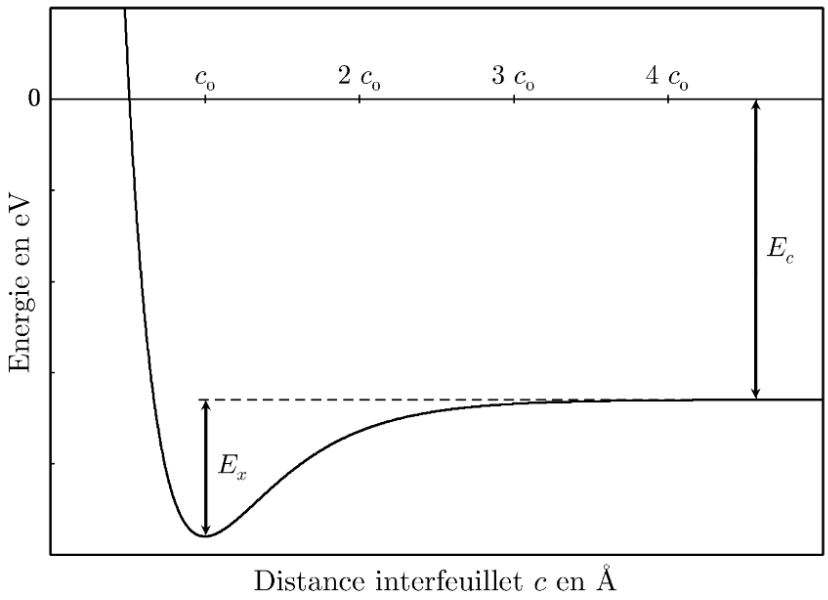


FIG. II.2.1 – Repésentation d'une courbe de Morse.

deux structures.

d Méthode de Calcul « Double Référence »

Pour obtenir un grand nombre de compositions, il faut utiliser de très grandes mailles qui permettent une grande dilution et le plus petit pas possible entre deux compositions successives. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une cellule contenant 96 atomes de carbone. Les calculs périodiques introduisent une erreur numérique lorsqu'on utilise différentes tailles de cellule. Comme nous pouvons le voir sur la figure II.2.3, la

	Graphite		$Li_{0.5}C_6$		LiC_6	
Paramètres	Exp.[a]	Calculés	Exp.	Calculés	Exp.	Calculés
E_x (meV/atome)	22.8	32.3		197.8		412.3
b (Å^{-1})	0.971	0.748		0.470		0.334
c_0 (Å)	6.67	6.64	7.063[b]	6.85	7.412[b]	7.08
E_c (eV/atome)	7.41	10.11		10.33		10.53
k_c (10^{-2} GPa)	2.73	3.37		1.37	1.43[c]	1.28
a_0 (Å)	4.261	4.239	4.288[b]	4.262	4.305[b]	4.289

[a]Ref. [13] [b]Ref. [65] [c]Ref. [83]

TAB. II.2.4 – Paramètres du potentiel de morse pour nos calculs comparés aux données expérimentales

maille de composition x = 0.625 est quatre fois plus grande que la maille utilisée pour calculer le stade I et le stade II. Une erreur numérique provient donc principalement des petites différences de grille de points **k**, de densité de charge et aux grilles de potentiel associées pour les différents calculs. Cette erreur peut atteindre 10 meV pas Li_xC_6 même avec une grille de points **k** fine comme illustré pour le stade II sur la figure II.2.2. Nous pouvons y voir deux plateaux, correspondant aux faibles et aux grands volumes qui peuvent facilement être expliqués. Lorsqu'on double la maille suivant une direction, on divise par deux cette direction dans l'espace réciproque. Pour garder une densité équivalente, il faut donc diviser par deux le nombre de points **k** dans cette direction. Mais si le nombre de points **k** était impair, il devient impossible de garder une densité de points **k** équivalente. C'est ce qui ce passe entre les faibles volumes et les grands volumes sur la figure II.2.2. Pour réduire l'impact du bruit numérique jusqu'à 1 à 2 meV par unité formulaire, une

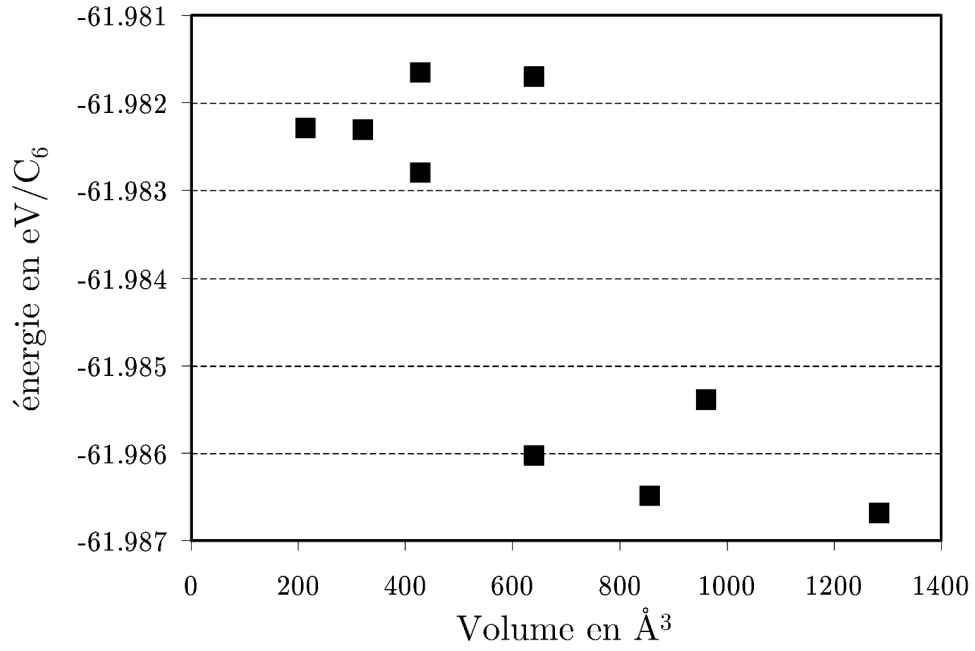
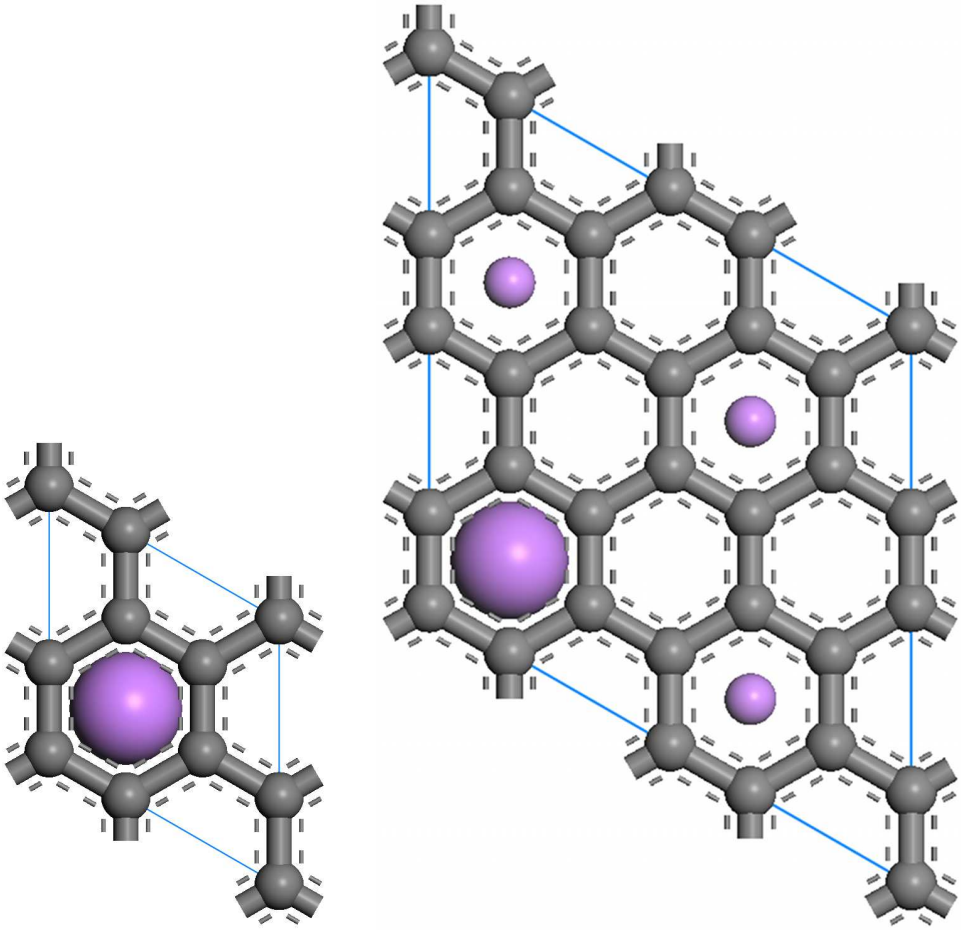


FIG. II.2.2 – Énergie des stade II ($Li_{0.5}C_6$) de référence en fonction du volume de la maille calculée.

maille équivalente et une grille de points **k** identiques sont utilisées systématiquement pour les deux références et pour la phase Li_xC_6 concernée. Les grilles de points **k** ont été préalablement optimisées pour chaque système Li_xC_6, la plus grande de toute a été choisie pour l'ensemble des autres phases. L'énergie des structures stade I et stade II a donc été calculée dans la maille du $Li_{0.625}C_6$. Il est vrai que la taille des cellules n'est pas rigoureusement identique entre les différentes compositions mais les variations de volumes sont minimes. Bien que le coût en heures de calcul ne soit pas négligeable, nous avons

utilisé cette méthode de double référence pour toutes les phases présentées afin d'atteindre la plus grande précision numérique possible.



(a) (b)

FIG. II.2.3 – a)maille LiC_6 , b)maille $Li_{0.625}C_6$. Les sphères violettes représentent les atomes de lithium en dessous (petites) et au-dessus (larges) du plan de graphène.

II.3 Application aux Li-GICs à T = 0 K

II.3.1 Empilement dans le Graphite

L'empilement des plans de graphène est une caractéristique de la structure du graphite et des Li-GICs. Pour mieux comprendre les forces mises en jeu dans l'organisation des plans de graphène dans le graphite et les GICs, nous avons entrepris des calculs pour différentes séquences d'empilement. En effet, les plans hexagonaux non compacts des feuillets de graphène peuvent s'empiler suivant différentes séquences qui diffèrent par la position des atomes de carbone dans la cellule unité si on fixe un atome comme origine (cf. Figure II.3.1). Ces différents arrangements seront appelés A, B ou C. En accord avec

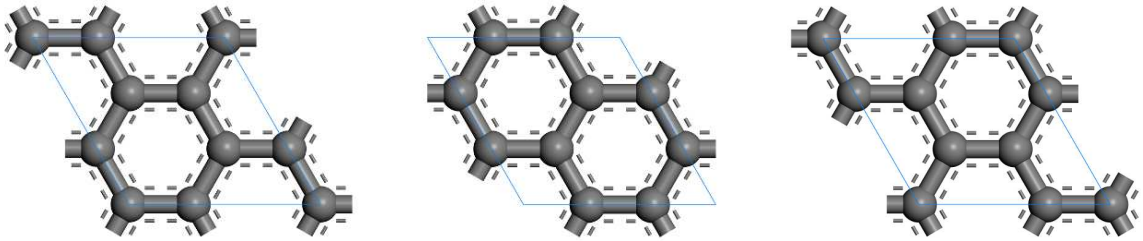


Fig. II.3.1 – Représentation des trois plans hexagonaux de graphène observés expérimentalement pour la maille $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, notés A, B et C.

les données expérimentales du graphite, on trouve que l'empilement décalé de séquence A-B est plus stable de 60 meV/C_6 par rapport à l'empilement éclipsé de séquence A-A (cf. Figure II.3.2). De plus, l'empilement de type A-B-C n'est déstabilisé que de quelques meV par rapport à l'empilement A-B. Ceci est en accord avec la faible concentration de cet empilement, connue dans le graphite naturel ou de synthèse, et qui disparait lors d'un recuit.

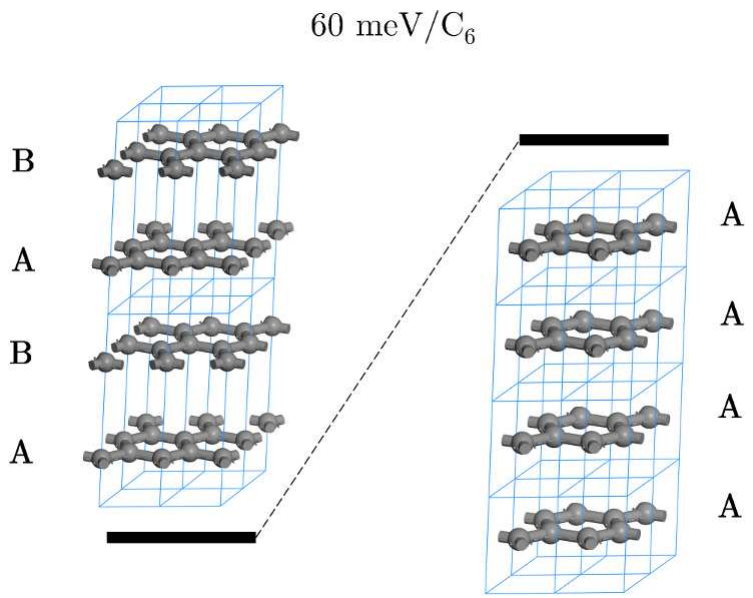


Fig. II.3.2 – Représentation des mailles de graphite A − B et A − A et de leur stabilité relative.

II.3.2 Empilement dans les GICs

a Environnement du Lithium

Si on intercale maintenant un atome de lithium entre deux plans successifs de graphène, on trouve que l'empilement A-Li-A est plus stable que l'empilement A-Li-B de 350 meV/Li. Au vu de cette grande différence d'énergie, on s'attend à ce que l'empilement A-A soit privilégié dès les très faibles taux de lithiation et que le lithium se retrouve au centre d'un site prismatique à base hexagonale (cf. Figure II.3.3). Cet arrangement est bien celui observé expérimentalement pour toutes les phases Li_xC_6 telles que $0 \leq x \leq 1$ [61].

b Séquence Autour d'un Inter-feuillet Vide

On peut aussi remarquer que pour le stade II, la structure A-Li-A-A-Li-A (cf. Figure II.3.4a) est plus favorable que la structure A-Li-A-B-Li-B (cf. Figure II.3.4b) de $\approx 20\,\mathrm{meV/C_6}$, comme reporté précédemment par les données de DRX [84]. Bien que la différence d'énergie par C_6 soit faible, il semble que le remplissage d'un inter-feuillet sur deux entraine une polarisation des feuillets suffisante pour permettre à la structure finale d'adopter une séquence A-A quelle que soit l'occupation en lithium des inter-feuillets de telle façon que l'inter-feuillet passe d'une structure A-B en A-A.

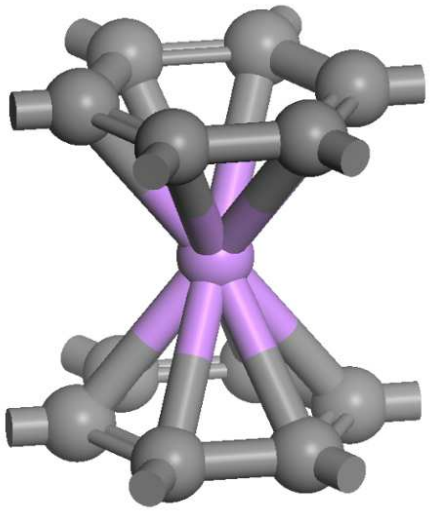


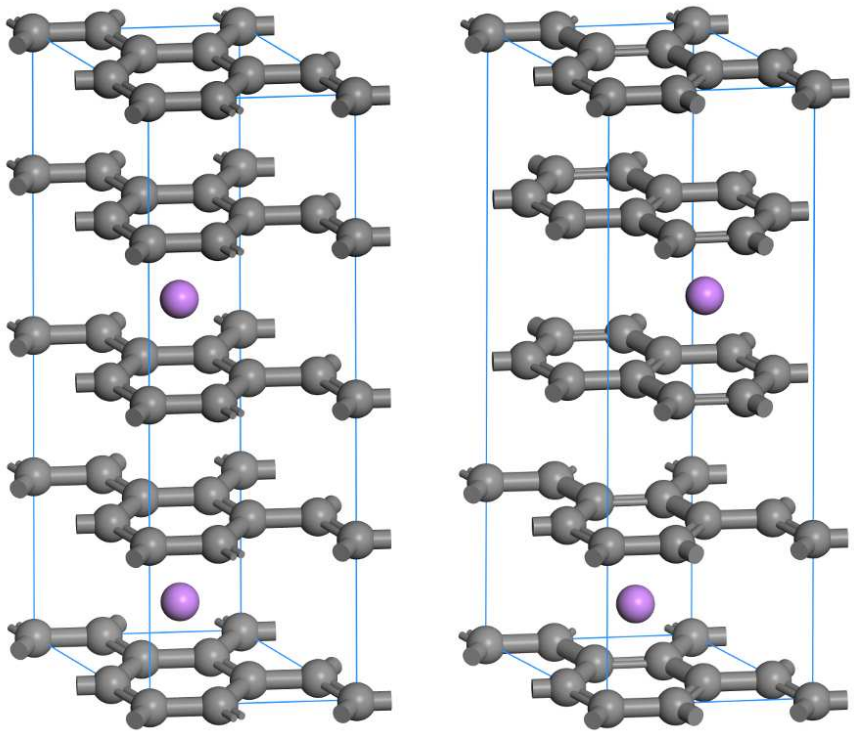
FIG. II.3.3 – Représentation d'un lithium (en violet) au milieu d'un site prismatique à base hexagonale de carbone (en gris).

c Défaut en Lithium pour une Composition Donnée

Intéressons nous maintenant aux défauts qui peuvent apparaître dans le stade II parfait pour gagner de l'entropie à température finie. La différence d'énergie entre un stade II parfait de séquence A-Li-A-A et un stade 2 inhomogène de séquence A-$Li_{1-\epsilon}$-A-Li_{ϵ}-A a été calculée à $\Delta H = 290\,meV$ par défaut de lithium (cf Figure II.3.5). Cette énergie est importante comparée à l'énergie thermique à température ambiante et devrait éviter qu'une quantité non négligeable de lithium passe des couches pleines vers des couches vides. Cependant, elle est assez faible pour produire quelques défauts à température ambiante. Pour estimer la quantité de défauts pour une cellule unité de LiC_{12}, la variation d'entropie de configuration (ΔS_c) d'un stade II parfaitement ordonné est donnée par :

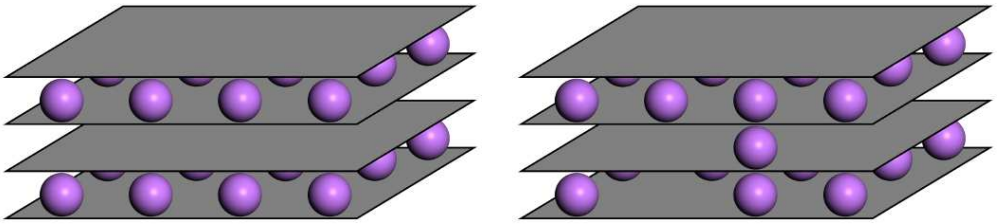
$$\Delta S_c \propto -k\{N_f(\epsilon/N_f)\ln(\epsilon/N_f) + N_e(\epsilon/N_e)\ln(\epsilon/N_e)\} = -k\epsilon\{2\ln(\epsilon) - \ln(3)\} \qquad \text{(II.3.1)}$$

où ϵ/N_f et ϵ/N_e sont, respectivement, les fractions de défauts de lithium dans les couches pleines et vides.



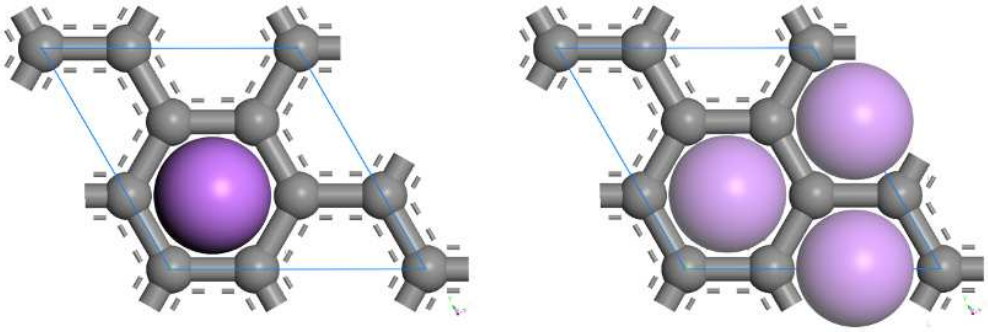
(a) Stade II A-Li-A-A-Li-A (a) Stade II A-Li-A-B-Li-B

Fig. II.3.4 – Représentation des différentes structures stade II étudiées.



(a) Stade II A-Li-A-A (a) Stade 2 A-$Li_{1-\epsilon}$-A-Li_{ϵ}-A

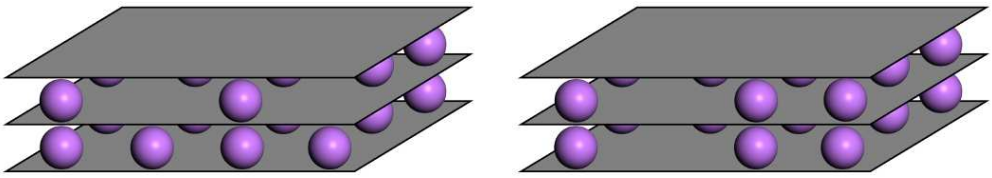
Fig. II.3.5 – Représentation des différentes structures stade II étudiées. (a) structure parfaite et (b) structure inhomogène



(a) (b)

FIG. II.3.6 – (a) Maille Li_xC_6 contenant un atome de lithium (sphère violette). (b) Maille vide présentant trois sites accessibles (sphère violet clair).

Remarquons que pour ϵ petit, $N_e/N_f = 3$, puisque seulement un site hexagonal sur trois est concerné par le retrait d'un atome de lithium de la couche remplie (cf. Figure II.3.6a) alors que l'on a trois sites accessibles pour ajouter un atome de lithium dans une couche vide (cf. Figure II.3.6b). La fraction de défauts de lithium peut être estimée à l'équilibre et à température ambiante à $\approx 0.5\%$ en utilisant l'équation II.3.1 et la condition d'équilibre ($\Delta H = T\Delta S_c$), ce qui donne une structure stade II présentant des défauts avec une séquence A-$Li_{1-\epsilon}$-A-Li_ϵ-A. Cette valeur est suffisamment petite pour négliger les transferts de lithium d'une couche pleine vers une couche vide et considérer les structures Li_xC_6 (pour x-0.5 petit) avec une alternance de couches pleines et de couches diluées. L'entropie à température ambiante associée à la formation d'un stade II présentant des défauts est de 0.24 $J.K^{-1}$ par mole de C_6 (c'est-à-dire, 2.5 $\mu eV.K^{-1}$). Cette valeur est suffisamment petite pour négliger les transferts de lithium d'une couche pleine vers une couche vide et considérer les structures Li_xC_6 (pour x-0.5 petit) avec une alternance de couches pleines et de couches diluées.



(a) Stade 2 A-Li-A-$Li_{1-2\epsilon}$-A (b) Stade 1 A-$Li_{1-\epsilon}$-A-$Li_{1-\epsilon}$-A

FIG. II.3.7 – Représentation des différentes structures pour x > 0.88. (a) structure parfaite et (b) structure inhomogène

Cependant pour les forts taux de lithiation (x proche de 1.0), les structures A-Li-A-$Li_{1-2\epsilon}$-A et A-$Li_{1-\epsilon}$-A-$Li_{1-\epsilon}$-A ne peuvent plus être différenciées car elles deviennent

iso-énergétiques (cf. Figure II.3.7). La composition pour laquelle ces deux structures sont iso-énergétiques a été évaluée à x > 0.88. Donc pour toutes compositions comprises entre $0.88 \leq x \leq 1$, seulement les phases avec des couches de lithium homogènes seront considérées.

II.3.3 Diagramme de Phase à T = 0 K

Pour l'étude du diagramme de stabilité de phases des Li-CIGs entre x = 0.5 et x = 1.0, nous considérerons que les couches de lithium totalement remplies sont identiques dans le stade I, le stade II et toutes les structures intermédiaires pour une fraction en lithium inférieure à x = 0.88.

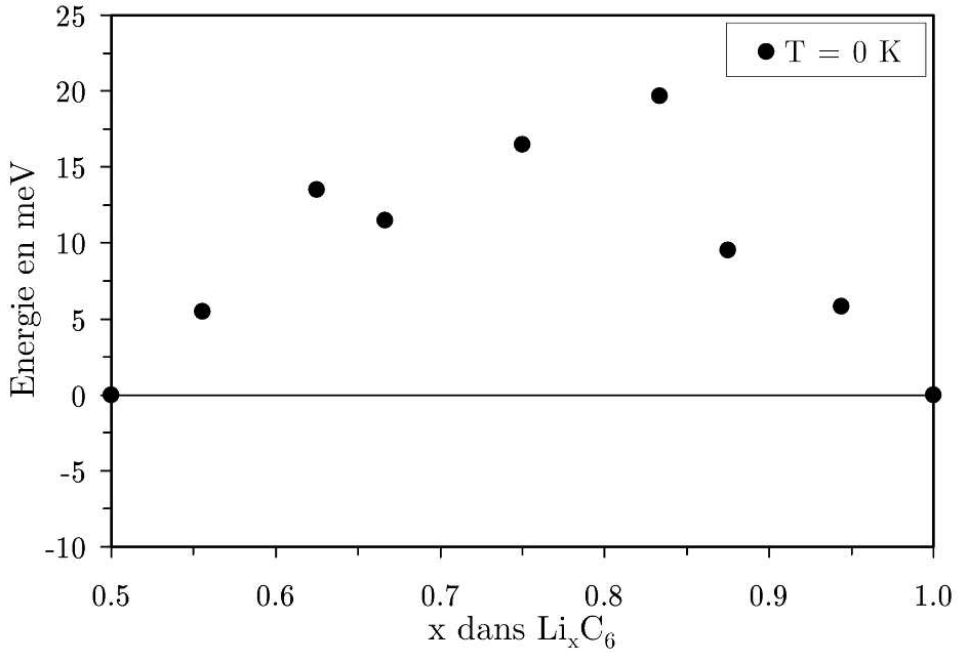


FIG. II.3.8 – Diagramme de stabilité de phases de Li_xC_6 avec $0.5 \leq x \leq 1$ en utilisant les énergies à T = 0 K. La ligne horizontale représente la réaction de référence stade II / stade I.

Pour une composition en lithium supérieure à x = 0.88, les deux couches deviennent identiques et présentent toutes les deux des défauts. Les énergies de formation des structures identifiées dans notre diagramme de stabilité de phases ont été calculées en utilisant l'équation (I.1.15 page 17) pour un ensemble de composition en lithium dans la gamme $0.5 \leq x \leq 1$, en respectant les proportions entre le stade I et le stade II. Les énergies obtenues sont représentées sur la Figure II.3.8. Elles confirment la présence d'un équilibre

biphasé entre le stade I et le stade II à T= 0 K. Cependant, la plupart des compositions Li_xC_6 calculées, et surtout $Li_{0.56}C_6$ et $Li_{0.95}C_6$ sont à moins de 20 meV/C_6 de la ligne de biphasage. La contribution de l'entropie à l'enthalpie libre ne peut donc être négligée et devrait même dominer le diagramme de phase à température finie.

II.4 Application aux Li-GICs à T = 300 K

Au vu du diagramme de stabilité de phase à 0 K, il parait indispensable d'ajouter le terme d'entropie de configuration pour calculer l'enthalpie libre des Li-GICs.

II.4.1 Interactions $\mathrm{Li}-\mathrm{Li}$ dans un Inter-feuillet

Les critères structuraux et énergétiques gouvernant le mode d'empilement des plans de graphène ayant été élucidés, nous allons nous intéresser à la distribution des lithium dans les couches diluées. Pour ce faire, nous avons calculé les énergies de corrélation $\mathrm{Li}-\mathrm{Li}$ que nous utiliserons pour notre modèle de physique statistique. Nous avons construit une grande maille (96 atomes de carbone et 10 atomes de lithium) avec deux atomes de lithium dans la couche diluée. Comme on peut le voir sur la Figure II.4.1, six sites hexagonaux peuvent être différenciés autour d'un atome de lithium de référence. L'énergie associée à chaque distribution de lithium est représentée Figure II.4.2. Sur cette figure, on peut voir apparaître que les corrélations $\mathrm{Li}-\mathrm{Li}$ sont gouvernées par trois principaux facteurs :

i. Les six sites de type $\mathbf{1}\boldsymbol{a}$ plus proches voisins d'un lithium sont énergétiquement très défavorisés par plus de 200 meV. Cela exclut les interactions $\mathrm{Li}-\mathrm{Li}$ à très courte distance à température ambiante. Par conséquent chaque atome de lithium sera entouré par six sites $\mathbf{1}\boldsymbol{a}$ vides. En d'autres termes, les couches pleines du stade I ou du stade II ne peuvent contenir plus de lithium dans les conditions normales de température et de pression en parfait accord avec la forte énergie de déstabilisation $\mathrm{Li}-\mathrm{Li}$ (200 meV/$\mathrm{Li}-\mathrm{Li}$), correspondant à la formation d'un dimère de lithium.

ii. Les sites de type $\mathbf{1}\boldsymbol{b}$ sont les plus stables. Cependant les sites de type $\mathbf{2}\boldsymbol{b}$ ne sont que 40 meV plus haut en énergie que les sites $\mathbf{1}\boldsymbol{b}$. Cela devrait favoriser les phases condensées avec des arrangements de type $\boldsymbol{b}$ courts plutôt que des ions lithium isolés.

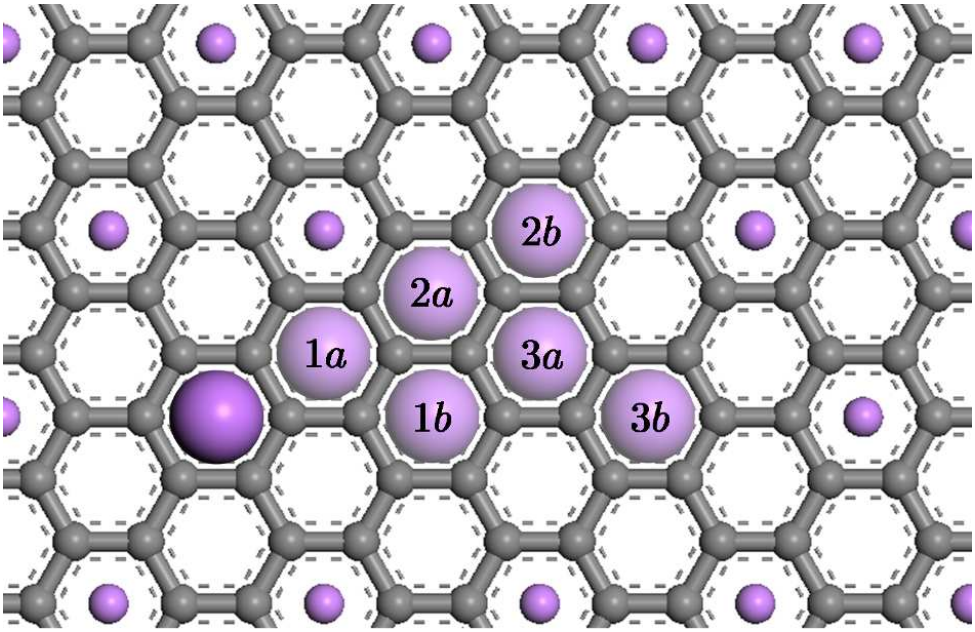


FIG. II.4.1 – Représentation des différents sites $\boldsymbol{a}$ et $\boldsymbol{b}$ sur un feuillet de graphène. Les petites (respectivement, les grosses) sphères violettes représentent les atomes de lithium en-dessous (respectivement, au-dessus) du plan de graphène. Les sites $\boldsymbol{a}$ sont au-dessus d'un site vide de la couche remplie et les sites $\boldsymbol{b}$ au-dessus d'un lithium de la couche remplie.

iii. Chaque site de type $\boldsymbol{b}$, se situant au dessus d'un lithium de la couche remplie, est stabilisé de 40 meV par rapport à un site de type $\boldsymbol{a}$, au-dessus d'un site libre, montrant que les lithium ont tendance à former des structures en colonne (connues sous le nom de « Pillar structures »). Notons que les sites $\mathbf{1}\boldsymbol{b}$ et $\mathbf{2}\boldsymbol{b}$ correspondent aux sites qui sont occupés, respectivement, dans LiC_{12} et LiC_{18}.

Pour essayer de comprendre l'évolution des énergies d'interaction Li − Li, nous avons calculé la variation de densité électronique lors de l'ajout d'un atome de lithium dans l'inter-feuillet non lithié du stade II (cf. Figure II.4.3). Les résultats montrent que le site occupé par l'atome de lithium est très perturbé et s'enrichit en électron (couleur rouge). Ceci s'explique par la forte polarisation de la densité électronique autour du lithium. De plus les sites de la première couronne (site $\mathbf{1}\boldsymbol{a}$) présentent l'effet inverse et se voient très appauvris en électron (couleur bleu). Le lithium qui est partiellement chargé positivement dans les Li-GICs aura tendance à chercher les sites vacants les plus riches en électrons. Nous pouvons donc comprendre que les sites $\mathbf{1}\boldsymbol{a}$ soient particulièrement déstabilisés. Au contraire, les sites $\mathbf{1}\boldsymbol{b}$ qui sont enrichis en électrons vont être très stabilisés. Si l'on s'éloigne

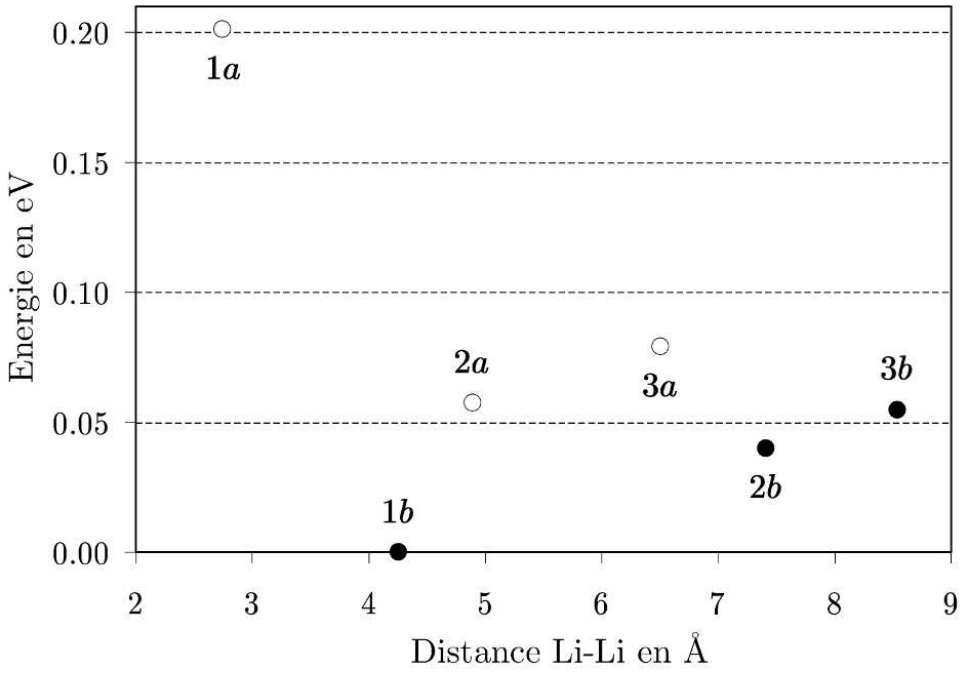


FIG. II.4.2 – Énergie (meV) d'interaction Li − Li en fonction de la distance Li − Li (Å). Le site **1*b*** (le plus stable) est pris comme référence.

un peu plus, on voit que les sites **2*a*** et **3*a*** sont eux aussi appauvris alors que le site **2*b*** est enrichi en accord avec les énergies d'interaction Li − Li obtenues. Ces calculs révèlent que placer un premier atome de lithium dans un inter-feuillet vide conduit à une polarisation très particulière du reste du feuillet. La corrélation à courte portée dans la direction de l'interplan favorise les structures en colonne et la corrélation à moyenne portée dans la direction intraplan favorise les sites **2*b*** et **3*b***.

II.4.2 Le Modèle dérivé de Bethe-Peierls

D'après les interactions Li − Li, si une structure expérimentale peut expliquer les anomalies expérimentales reportées dans la littérature, elle devrait être décrite par des atomes de lithium entourés par un volume d'exclusion délimité par les six sites de type **1*a*** voisins et être juste au-dessus d'un lithium des couches remplies. Nous avons vu que nous ne pourrons pas négliger le terme d'entropie de configuration. Par contre, pour ce qui est de l'entropie de vibration, nous considérerons qu'elle est égale pour toutes les structures étudiées et qu'elle s'annule dans un calcul d'énergie double référence. Ceci est en accord avec les compressibilités uniaxiales déjà calculées et avec le fait que le mode d'empilement et la nature des feuillets du stade I et du stade II sont très similaires. Seules les bandes

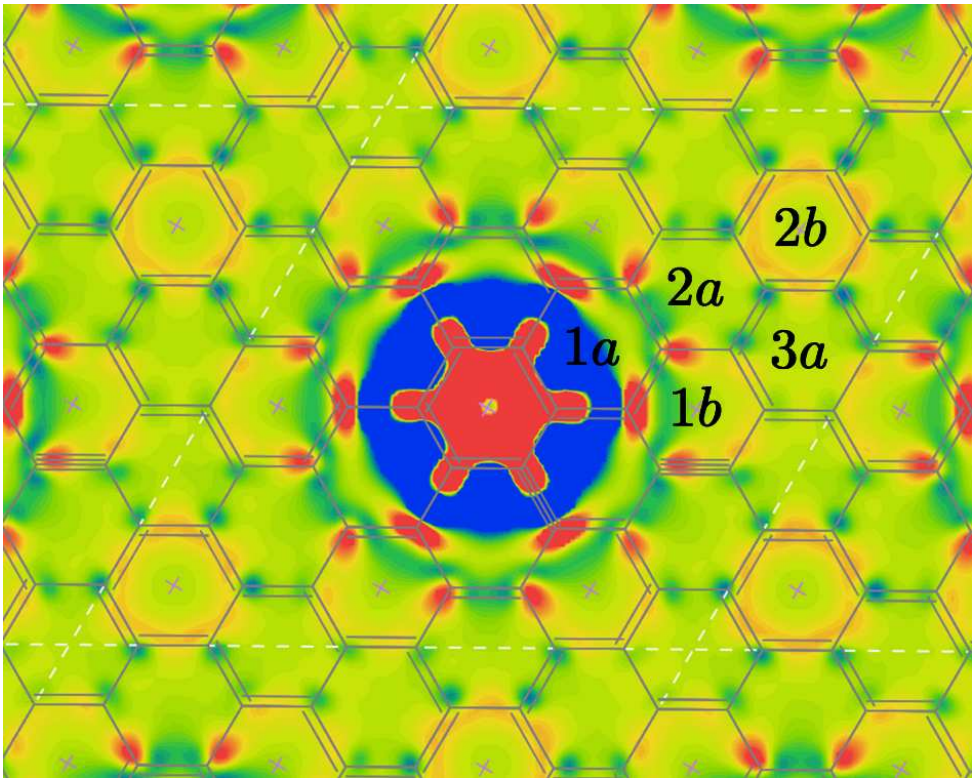


FIG. II.4.3 – Carte de différence de densité électronique pour l'inter-feuillet non-lihitié du stade II crée par l'ajout d'un lithium. Les couleurs représentent le gain (en rouge) et la perte (en bleu) de densité électronique par rapport à la situation non lithiée.

de vibration des ions lithium peuvent contribuer à la variation de l'entropie de vibration. Toutes les compositions Li_xC_6 intermédiaires ($0.5 \leq x \leq 1$) ont été traitées comme des alliages, car il n'existe aucune donnée expérimentale sur les couches de lithium faiblement remplies. Pour évaluer l'entropie de configuration des différentes phases, un modèle de type Bethe-Peierls [85, 86] a été utilisé. Il permet de représenter l'espace de configuration complet au moyen d'une approximation champ moyen. Ce modèle est particulièrement intéressant dans notre approche, puisqu'il consiste à extrapoler les propriétés macroscopiques à partir de ce que l'on connait des propriétés microscopiques les propriétés. Il s'agit d'un modèle d'exclusion qui correspond bien au cas présent des GICs car, comme nous venons de le voir un atome de lithium aura tendance à s'entourer de six sites vacants.

Notre modèle repose sur un réseau hexagonal plan construit à partir de deux sous-réseaux distincts α et β (β étant doublement dégénéré), les nœuds des sous-réseaux pouvant être occupés par un atome de Li ou par une lacune ($\emptyset$). On considère un petit cluster (cf. Figure II.4.4), constitué d'un site central entouré de ses z sites plus proches voisins. Les z atomes de Li ou lacunes ($\emptyset$) de la couronne interagissent avec l'atome central et avec

les atomes extérieurs. Dans ce modèle de paires, on traite exactement les interactions entre l'atome central et ceux de la couronne ainsi que les interactions entre atomes de la couronne, mais on utilise une approximation de type champ moyen pour les interactions des z atomes de la couronne avec le reste du cristal.

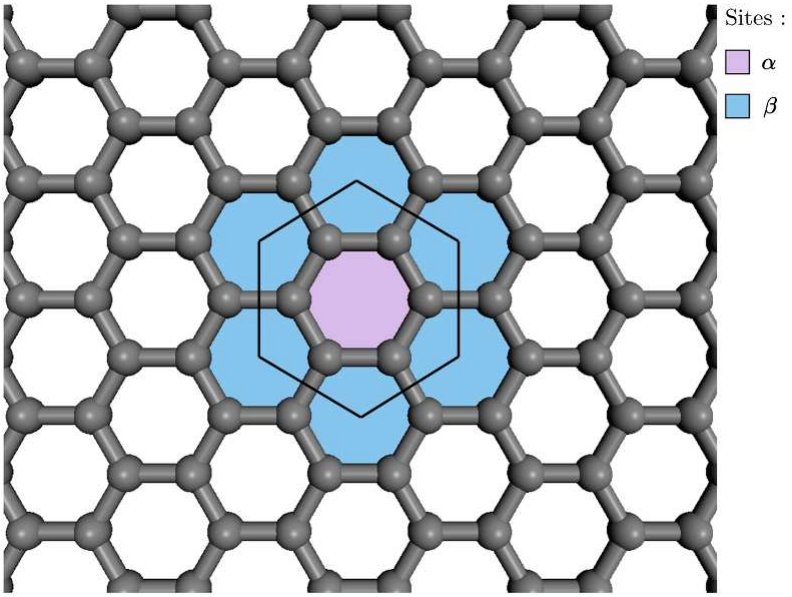


FIG. II.4.4 – Cluster utilisé pour adapter le modèle de Bethe-Peierls. Les sites des sous-réseaux α et β sont représentés respectivement en violet et en bleu. L'interaction d'un site de la couronne avec l'extérieur est traitée par un champ moyen. La maille hexagonale utilisée pour les calculs est représentée en noir.

Si on choisit un site particulier du sous-réseau i (α ou β) et qu'on suppose qu'il est occupé par un atome de lithium entouré de n atomes de lithium et donc de $(z-n)$ lacunes, l'énergie de ce petit cluster est fonction de l'énergie d'interaction entre le site central et la couronne (notée ε) et de l'énergie d'interaction entre la couronne et le champ moyen extérieur (notée U). On peut l'écrire :

$$E(\mathrm{Li}, n\mathrm{Li}) = n\varepsilon_{\mathrm{Li-Li}} + (z-n)\varepsilon_{\mathrm{Li}-\emptyset} + nU_{\mathrm{Li}} + (z-n)U_{\emptyset} \tag{II.4.1}$$

Dans notre cas, nous pouvons supposer que les énergies d'interaction sont $\varepsilon_{\mathrm{Li-Li}} = +\infty$ et $\varepsilon_{\mathrm{Li}-\emptyset} = \varepsilon_{\emptyset-\mathrm{Li}} = \varepsilon_{\emptyset-\emptyset} = 0$ pour modéliser, respectivement, la forte répulsion des interactions de type $\mathbf{1}\boldsymbol{a}$ et la faible différence d'énergie entre les autres sites. U_{Li} (respectivement $U_{\emptyset}$) est l'énergie d'interaction d'un atome de lithium (respectivement d'une lacune) de la couronne avec le champ moyen extérieur.

Si au contraire, c'est une lacune qui occupe le site central et qu'elle est entourée de n

atomes de lithium et donc de $(z-n)$ lacunes, on écrit l'énergie de ce petit cluster :

$$E(\emptyset, n\mathrm{Li}) = n\varepsilon_{\emptyset-\mathrm{Li}} + (z-n)\varepsilon_{\emptyset-\emptyset} + nU_{\mathrm{Li}} + (z-n)U_{\emptyset} \tag{II.4.2}$$

Les énergies U_{Li} et $U_{\emptyset}$ sont pour l'instant des inconnues. Elles ne sont cependant pas quelconques et doivent vérifier une « condition d'autocohérence » qui les relient aux énergies $\varepsilon_{\mathrm{Li-Li}}$, $\varepsilon_{\mathrm{Li}-\emptyset}$ et $\varepsilon_{\emptyset-\emptyset}$ des liaisons entre proches voisins et à la composition du matériau. En réalité, seule la différence $U = U_{\mathrm{Li}} - U_{\emptyset}$ est pertinente pour l'équation d'autocohérence qui nous concerne. Il est intéressant de remarquer que U et $U_{\emptyset}$ dépendent du taux de remplissage de l'inter-feuillet considéré.

Partant de $\mathrm{Li}_{0.5}\mathrm{C}_6$, on définit par X la fraction d'occupation de l'espèce Li et par $(1-X)$ la fraction de lacune $\emptyset$. La relation entre X et la composition en lithium est donnée par $X = 2/3(\mathrm{x} - 0.5)$ car la maille élémentaire possède au maximum un lithium par C_6 pour x = 1. La probabilité d'avoir un cluster avec un atome de Li entouré de n Li est donnée alors par :

$$P_i\left(\mathrm{Li}, n\mathrm{Li}\right) = \frac{D^n_{\mathrm{Li}}}{Q} X^{n+1}\left(1-X\right)^{6-n} \exp\left(-\frac{E\left(\mathrm{Li}, n\mathrm{Li}\right)}{kT}\right) \tag{II.4.3}$$

et celle d'avoir un cluster avec une lacune $\emptyset$ entourée de n Li est donnée alors par :

$$P_i\left(\emptyset, n\mathrm{Li}\right) = \frac{D^n_{\emptyset}}{Q} X^{n}\left(1-X\right)^{7-n} \exp\left(-\frac{E\left(\emptyset, n\mathrm{Li}\right)}{kT}\right) \tag{II.4.4}$$

Dans ces deux équations, Q est le facteur de normalisation, D^n_{Li} et $D^n_{\emptyset}$ sont les dégénérescences associées aux différentes configurations, $E(\mathrm{Li}, n\mathrm{Li})$ et $E(\emptyset, n\mathrm{Li})$ sont les énergies des clusters associés.

Appliquons les équations (II.4.3) et (II.4.4) à notre système pour le sous-réseau i :

Plaçons un atome de lithium sur le sous-réseau i. Dans ce cas, une seule configuration est possible où tous les sites $\mathbf{1}\boldsymbol{a}$ sont vacants (cf. Figure II.4.5a). L'énergie associée à cette distribution est :

$$E(\mathrm{Li}, 0) = 6\varepsilon_{\mathrm{Li}-\emptyset} + 6U_{\emptyset} = 6U_{\emptyset} \tag{II.4.5}$$

et sa probabilité s'écrit :

$$P_i(\mathrm{Li}, 0) = \frac{1}{Q} X(1-X)^6 \exp\left(-\frac{6U_{\emptyset}}{kT}\right) \tag{II.4.6}$$

Si on pose $q = Q \exp\left(\frac{6U_\emptyset}{kT}\right)$, on a donc :

$$P_i(\mathrm{Li}, 0) = \frac{1}{q} X(1-X)^6 \tag{II.4.7}$$

Étudions maintenant le cas où le cluster est centré sur une lacune.

Dans le cas d'un cluster vide, la probabilité associée s'écrit :

$$P_i(\emptyset, 0) = \frac{1}{q}(1-X)^7 \tag{II.4.8}$$

Pour un cluster avec un seul lithium sur la couronne (cf. Figure II.4.5.b), la dégénérescence est de 6 et la probabilité s'écrit :

$$P_i(\emptyset, \mathrm{Li}) = \frac{6}{q} X(1-X)^6 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \tag{II.4.9}$$

Quand deux atomes de lithium occupent la couronne, il y a deux distributions dégénérées 6 fois pour l'une (cf. Figure II.4.5.c) et 3 fois pour l'autre (cf. Figure II.4.5.d). On obtient :

$$P_i(\emptyset, 2\mathrm{Li}) = \frac{9}{q} X^2(1-X)^5 \exp\left(-\frac{2U}{kT}\right) \tag{II.4.10}$$

Enfin, si trois atomes de lithium sont positionnés sur la couronne (cf. Figure II.4.5.e), il n'existe que deux distributions :

$$P_i(\emptyset, 3\mathrm{Li}) = \frac{2}{q} X^3(1-X)^4 \exp\left(-\frac{3U}{kT}\right) \tag{II.4.11}$$

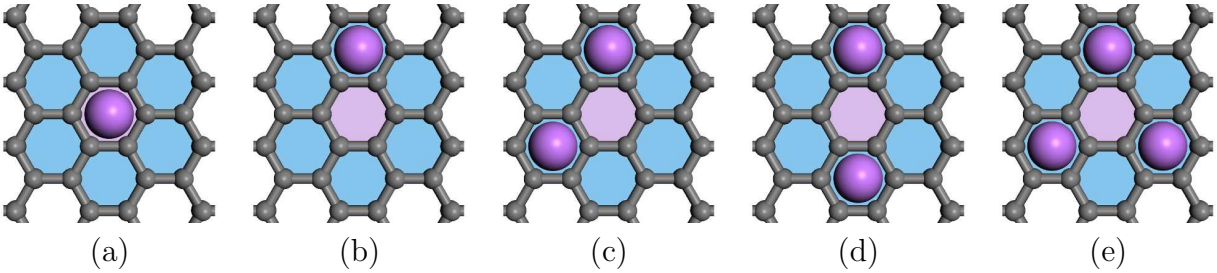


Fig. II.4.5 – Représentation des clusters associés aux différentes probabilités.

Soit en posant $y = \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$, on obtient :

$$P_i(\emptyset, 0) = \frac{1}{q}(1-X)^7 \tag{II.4.12}$$

$$P_i(\emptyset, \mathrm{Li}) = \frac{6}{q} X(1-X)^6 y \tag{II.4.13}$$

$$P_i(\emptyset, 2\mathrm{Li}) = \frac{9}{q} X^2(1-X)^5 y^2 \tag{II.4.14}$$

$$P_i(\emptyset, 3\mathrm{Li}) = \frac{2}{q} X^3(1-X)^4 y^3 \tag{II.4.15}$$

La somme de toutes ces probabilités vaut évidemment 1, ce qui nous permet de déterminer le facteur de normalisation q.

$$P_i(\mathrm{Li}, 0) + P_i(\emptyset, 0) + P_i(\emptyset, \mathrm{Li}) + P_i(\emptyset, 2\mathrm{Li}) + P_i(\emptyset, 3\mathrm{Li}) = 1 \tag{II.4.16}$$

donc

$$q = (1-X)^4 \left[2X^3y^3 + 9X^2(1-X)y^2 + 6X(1-X)^2 y + (1-X)^2\right] \tag{II.4.17}$$

On voit que le facteur de normalisation q dépend de y. Il faudra relier y ou plutôt U à la composition pour pouvoir l'évaluer. Pour ce faire, on se place dans une maille (cf. Figure II.4.4) constituée d'un site du sous-réseau α et de deux sites du sous-réseau β. Cette maille contient donc trois sites différents et donc $3X$ lithium. On en déduit l'équation d'autocohérence en fonction de la composition :

$$P_\alpha(\mathrm{Li}) + 2P_\beta(\mathrm{Li}) = 3X \tag{II.4.18}$$

où $P_\alpha(\mathrm{Li})$ et $P_\beta(\mathrm{Li})$ sont les probabilités de trouver un atome de lithium, respectivement, dans un site α ou dans un site β.

Puisque l'occupation d'un site conditionne évidemment l'occupation des sites voisins, les probabilités $P_\alpha(\mathrm{Li})$ et $P_\beta(\mathrm{Li})$ sont nécessairement couplées. On relie alors la probabilité $P_\beta(\mathrm{Li})$ d'avoir un lithium sur un site β aux probabilités $P_\alpha(\emptyset, nLi)$ avec $1 \leq n \leq 3$ d'avoir une lacune entourée de n lithium. On obtient :

$$P_\beta(\mathrm{Li}) = 1/6\left(P_\alpha(\emptyset, \mathrm{Li}) + 2P_\alpha(\emptyset, 2\mathrm{Li}) + 3P_\alpha(\emptyset, 3\mathrm{Li})\right) \tag{II.4.19}$$

car chaque site α est entouré de 6 sites β et qu'il existe 2 sites β par maille. L'équation d'autocohérence s'écrit alors :

$$P_\alpha(\mathrm{Li}, 0) + \frac{1}{3}P_\alpha(\emptyset, \mathrm{Li}) + \frac{2}{3}P_\alpha(\emptyset, 2\mathrm{Li}) + P_\alpha(\emptyset, 3\mathrm{Li}) = 3X \tag{II.4.20}$$

Et donc y est solution de l'équation du troisième degré :

$$2X^2(1-3X)y^3+3X(1-X)(2-9X)y^2+2(1-X)^2(1-9X)y-2(1-X)^2=0 \quad \text{(II.4.21)}$$

Les propriétés physiques du système permettent de réduire le nombre de solutions acceptables. Tout d'abord, y est un nombre strictement positif de par sa définition ($y = \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$). Ensuite, lorsque les inter-feuillets sont vides, l'énergie d'interaction U est nulle donc $y = 1$ quand $X = 0$. De plus, la fonction y doit être une fonction strictement croissante car l'énergie d'interaction U ne peut qu'augmenter avec la concentration en lithium. Enfin, y doit avoir une asymptote verticale en $X = 1/3$ car nous avons fait l'hypothèse que l'énergie d'une paire $\mathrm{Li}-\mathrm{Li}$ est infini ($\varepsilon_{\mathrm{Li-Li}} = +\infty$) et donc qu'il est impossible d'avoir plus d'un atome de lithium pour 6 atomes de carbone. Cela signifie que y sera une fonction strictement croissante entre $X = 0$ et $X = 1/3$ avec pour valeur $y = 1$ en $X = 0$ et $y = +\infty$ en $X = 1/3$.

Pour chaque composition, il faut donc résoudre le polynôme en y pour calculer le facteur de normalisation q et les probabilités associées. La Figure II.4.6 représente la variation de y en fonction de X. On voit que y tend vers 1 quand X tend vers 0 et tend vers l'infini quand X tend vers 1/3 (la ligne verticale sur la Figure II.4.6 signale l'asymptote verticale) en accord avec nos hypothèses physiques. Il est aussi très intéressant

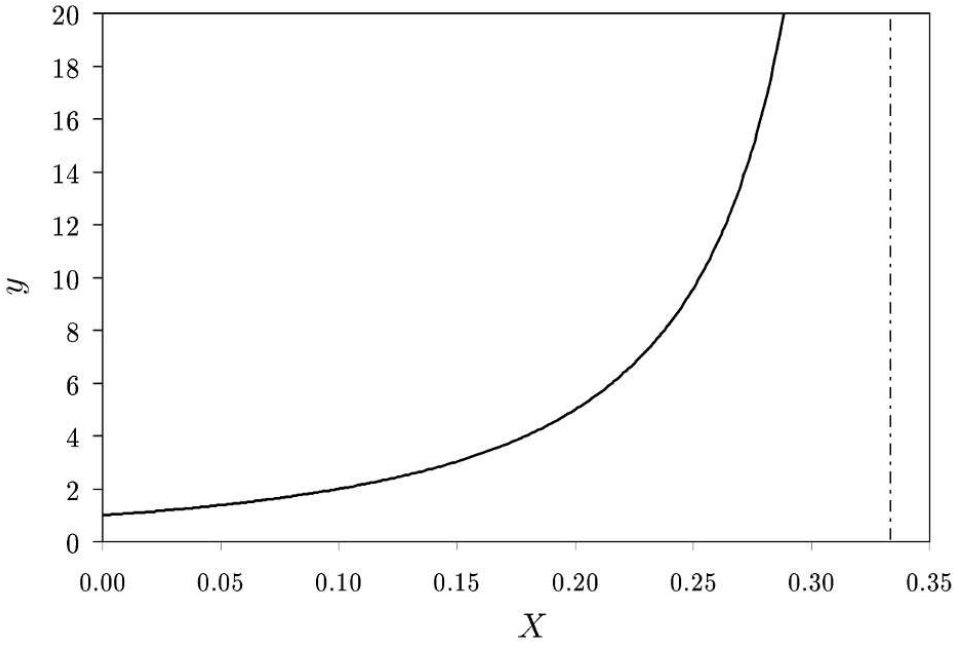


FIG. II.4.6 – tracer de y en fonction de X.

de tracer l'évolution de probabilité $P(\mathrm{I}, n\mathrm{I})$ en fonction de x (cf. Figure II.4.7). Ces courbes

nous renseignent sur l'évolution des configurations observées pendant la lithiation et la délithiation, dans notre modèle. L'entropie de configuration est alors donnée par :

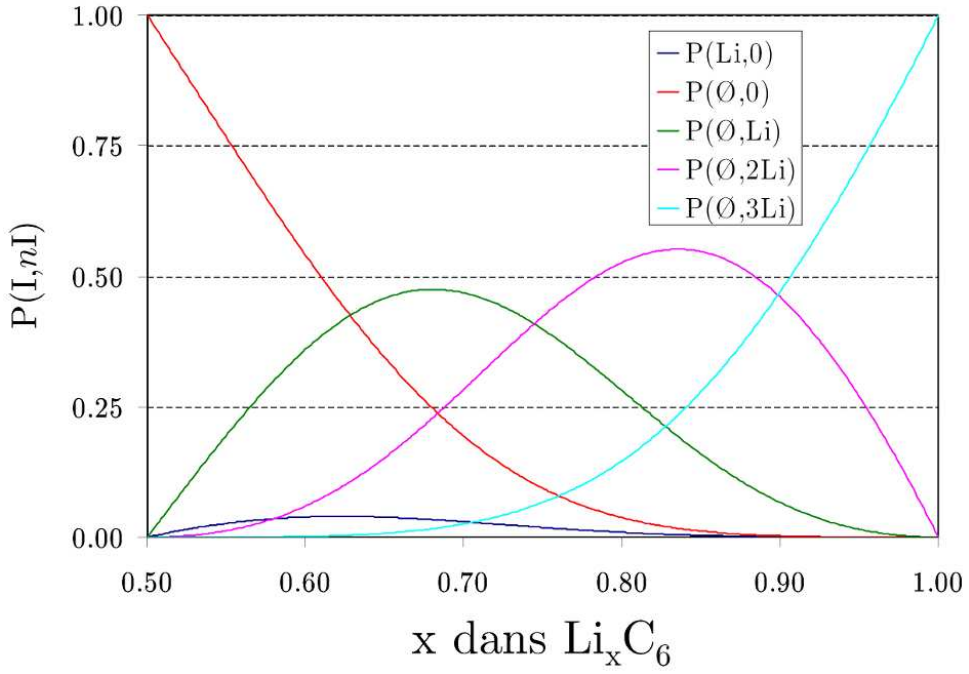


FIG. II.4.7 – Probabilités $P(\mathrm{I}, n\mathrm{I})$ en fonction x.

$$S = -k \sum_{I=\mathrm{Li},\emptyset} \sum_{n=0,\ldots,z} \sum_{i=\alpha,\beta,\beta} P_i\left(\mathrm{I}, n\mathrm{I}\right) \ln\left(P_i\left(\mathrm{I}, n\mathrm{I}\right)\right) \tag{II.4.22}$$

Notons que pour une composition supérieure à x = 0.88, le double de l'entropie est utilisé pour prendre en compte les défauts dans les deux couches.

II.4.3 Diagramme de Phase à T = 300 K

Le diagramme de phase de Li$_x$C$_6$ ($0.5 \leq x \leq 1$) a donc été calculé à température ambiante à partir de l'enthalpie libre de double référence :

$$\Delta G^{\mathrm{dr}}(X) = \Delta H^{\mathrm{dr}}(X) - T\Delta S^{\mathrm{dr}}(X) \tag{II.4.23}$$

L'enveloppe convexe définie par les plus basses énergies permet de déterminer les différents domaines du diagramme de phase [87, 88]. On peut voir sur la Figure II.4.8 que la réaction biphasée stade II / stade I n'est plus la réaction la plus stable à température ambiante. Dans la gamme $0.5 \leq x \leq 0.56$, un domaine monophasé apparaît, impliquant

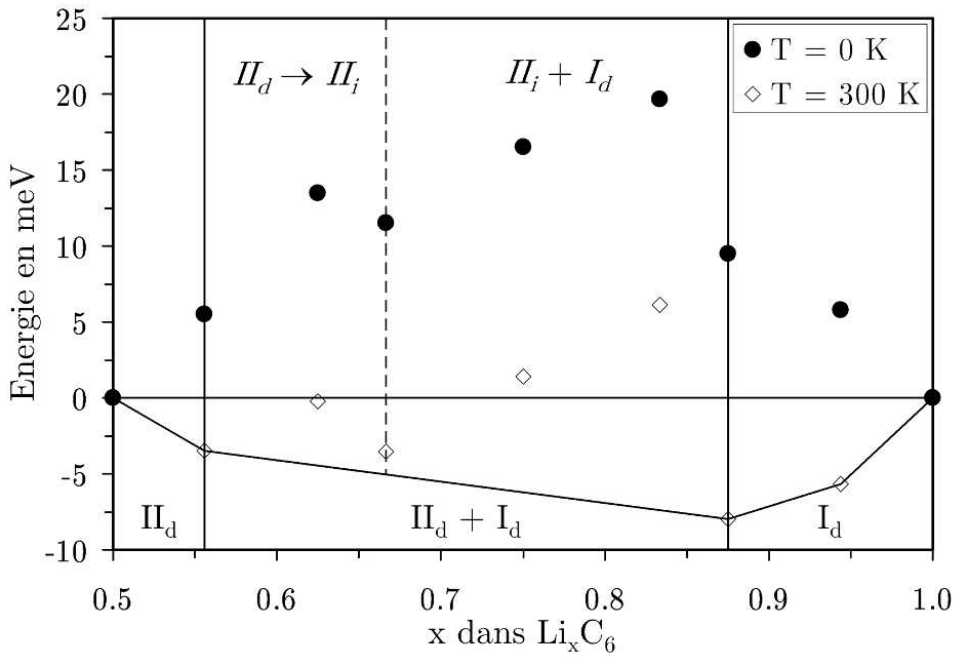


FIG. II.4.8 – Diagramme de stabilité de phase de Li_xC_6 avec $0.5 \leq x \leq 1$ en utilisant les énergies (T = 0 K) et les enthalpies libres (T = 300 K) de double référence. La ligne horizontale représente la réaction de référence stade II / stade I. Les lignes verticales pleines délimitent les domaines entre structures stables et les lignes pointillées les domaines entre structures métastables.

un stade II présentant des défauts. Ce stade sera appelé stade II_d par la suite. Au delà de x = 0.56, un équilibre biphasé semble exister entre le stade II_d et un stade I_d de composition x = 0.88. Enfin pour $x \geq 0.88$, une réaction monophasée mène à la formation du stade I parfait (x = 1.0). Il est intéressant de noter cependant que la formation d'un stade II désordonné de composition intermédiaire (x = 0.66) peut être en compétition avec la réaction biphasée stade II_d / stade I_d car cette phase ne se trouve que quelques meV au-dessus de la ligne de biphasage stade II_d / stade I_d et dans l'incertitude de calcul. La structure de composition $Li_{0.66}C_6$ (cf. Figure II.4.9) sera appelée stade II_i par la suite et correspond à un stade II pseudo-condensé dans lequel les atomes de Li des couches moins denses occupent les sites de type **2*b*** en accord avec le minimum d'énergie local trouvé pour ces sites dans le diagramme de corrélation Li − Li de la Figure II.4.2. Cette phase est stabilisée par une contribution enthalpique mais aussi par une contribution entropique. En effet, les sites **2*b*** sont les sites les plus stables après les sites **1*b***. De plus par son remplissage (x = 0.66), cette phase a une entropie de configuration beaucoup plus élevée que le stade II ou le stade I car les feuillets partiellement remplis permettent un plus grand désordre.

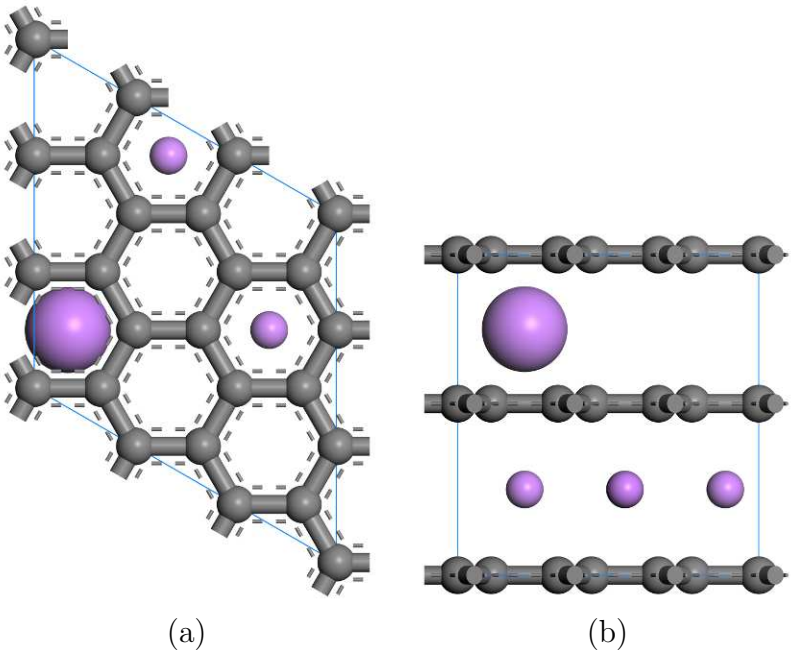


FIG. II.4.9 – Maille unité du stade II_i vue de dessus (a) et de coté (b).

Notre diagramme de phase calculé révèle ainsi un domaine biphasé légèrement plus étroit que celui déduit de l'OCV(x) expérimental et auparavant associé à un mélange proportionnel du stade II et du stade I purs. Les deux domaines monophasés dans les intervalles de compositions [0.50, 0.56] et [0.88, 1.00] semblent être à l'origine de la stabilisation de l'entropie (de configuration) associée à la formation du stade $\mathrm{II_d}$ et du stade $\mathrm{I_d}$ présentant des défauts. Ceci n'est pas surprenant et peut être pressenti pour n'importe quelle réaction biphasée impliquant des structures cristallographiques proches, comme entre le stade II et le stade I. Il est plus intéressant de voir que la réaction biphasée entre le stade $\mathrm{II_d}$ et le stade $\mathrm{I_d}$ peut être partagée en deux domaines distincts par la stabilisation de la phase stade II_i pseudo-condensée. A la vue du diagramme de stabilité de phases calculé, nous sommes maintenant capables d'interpréter les anomalies expérimentales observées sur les études de DRX *in situ* et sur la courbe d'entropie provenant des mesures d'OCV(x) (cf. Figure II.1.5 page 60) en fonction de la température.

II.5 Comparaison avec les Données Expérimentales

Les diffractogrammes de rayons X *in situ* collectés pendant la décharge (lithiation) et la charge (délithiation) en utilisant une source de radiation Cu(K_{α_1}) sont donnés sur les Figures II.5.1 et II.5.2. Sur ces courbes, nous nous concentrerons sur les pics de Bragg principaux caractéristiques de la distance inter-feuillet dans le stade II (3.52 Å) et le stade I (3.69 Å), à savoir les pics (002) et (001), respectivement. Comme on peut le voir sur le bas de la Figure II.5.1, le pic caractéristique (002) reste inchangé en position et en forme de x = 0.5 à 0.58. Ceci est totalement en accord avec la formation du stade $\mathrm{II_d}$, associé à des paramètres cristallographiques très proches de la structure stade II ($\mathbf{c}_{(\mathrm{II_d})} = 6.88$ Å comparé à $\mathbf{c}_{(\mathrm{II})} = 6.83$ Å). Après x = 0.58, le pic caractéristique (002) est soudainement déplacé vers les angles de Bragg légèrement inférieurs sans changement d'intensité jusqu'à x = 0.70 (voir les lignes pleines et pointillées sur la Figure II.5.1). Étonnamment, ce déplacement a lieu sans croissance du pic (001) du stade I. Ce résultat exclut clairement la réaction biphasée entre le stade II et le stade I qui était auparavant la réaction présumée dans ce domaine de composition. Comme suggéré par le diagramme de phase calculé à T = 300 K, un retard à la nucléation du stade I peut apparaître pendant la première étape de la lithiation, résultant de la formation d'une phase intermédiaire métastable. En accord avec les diffractogrammes *in situ*, cette phase possède un paramètre de maille **c** plus grand que pour un stade II ou un stade $\mathrm{II_d}$, ce qui est qualitativement en accord avec le stade II_i identifié dans notre diagramme de phase pour une composition théorique de x = 0.66 ($\mathbf{c}_{(\mathrm{II})} = 6.83$ Å). Notons ici que le paramètre de maille **c** calculé est légèrement surestimé par rapport à l'expérience. Nous l'avons calculé pour une structure stade II_i totalement ordonnée, à T = 0 K (n'occupant que des sites $\boldsymbol{2b}$), alors que la phase expérimentale stade II_i (cf. Figure II.4.9) devrait être plus désordonnée (au moins localement) en raison des effets de température et de la faible corrélation Li − Li à cette distance. La stabilisation d'une telle phase pseudo-condensée est soutenue par l'évolution des diffractogrammes au-dessus de x = 0.70 (cf. Figure II.1.4 page 59). On voit sur la partie supérieure de la

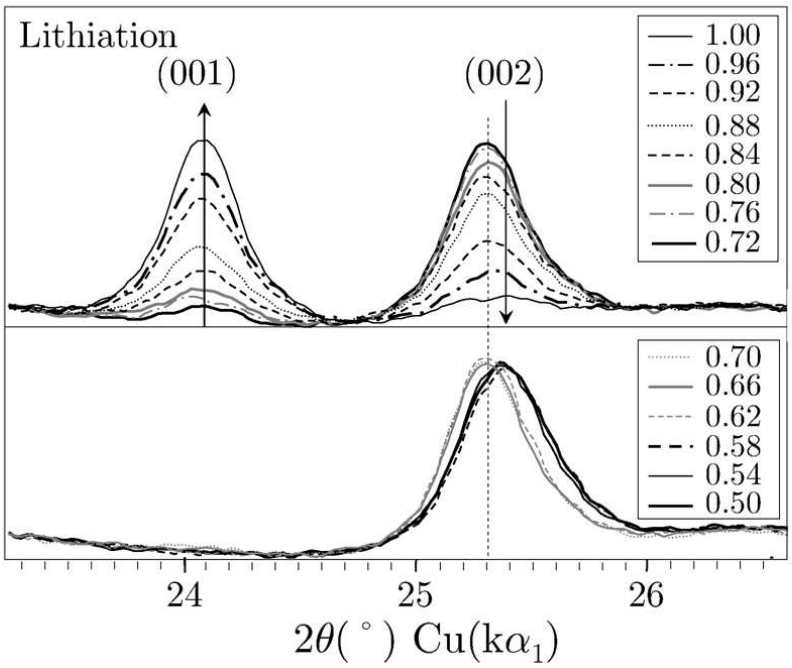


FIG. II.5.1 – Diffractogramme *in situ* collecté pendant la lithiation en utilisant une source de radiation Cu(K_{α_1}) pour plusieurs compositions. (001) et (002) représentent, respectivement, les pics caractéristiques principaux du stade I et du stade II.

Figure II.5.1 qu'il y a une croissance progressive du pic (001) au détriment du pic (002) jusqu'à x = 1.0, en accord avec la disparition du stade II_i au profit du stade I_d comme dans notre diagramme de phase (cf. Figure II.3.8 page 78). Nous pouvons cependant remarquer que la réaction monophasée stade I_d vers stade I attendue pour des compostions de x = 0.88 à 1.0 n'apparaît pas sur les diffractogrammes même en fin de lithiation. Cela pourrait être dû à une variation trop faible du paramètre **c** qui, de fait, ne peut être détectée par DRX ou encore au fait que la réaction soit incomplète. Effectivement, comme le montre clairement le diffractogramme pour x = 1.0 à la fin du processus de lithiation (cf. Figure II.5.1, le pic (002) le stade II est toujours présent suggérant que la transformation stade II vers stade I n'est pas complète. Il est par ailleurs connu pour ce système que les réactions Li/électrolyte se produisent généralement à bas potentiel, conduisant à une surestimation du taux de lithium réellement inséré dans l'électrode. En fait, toutes les valeurs de composition x reportées sur le diffratogramme de la lithiation sont légèrement surestimées, comparées à la composition réelle de lithium dans l'électrode et doivent être considérées avec prudence.

Pendant la délithiation, un comportement assez différent est observé sur les diffracto-

grammes. D'abord, il n'y a aucun changement significatif dans les intensités maximales et les angles des pics (001) et (002) jusqu'à x = 0.88, témoignant d'une solution solide permettant de passer du stade I au stade I_d, en accord avec notre diagramme de phase dans cette gamme de composition. Ensuite, une disparition progressive du pic (001) est observée à l'avantage du pic (002) jusqu'à $x \approx 0.63$. Cependant, contrairement à la décharge les pics de diffraction (001) et (002) se déplacent cette fois progressivement vers de plus grands angles (voir flèches sur la Figure II.5.2). Cela suggère que le stade I_d et le stade II_d réagissent avec le lithium par une réaction monophasée. Cependant la transformation d'une phase en l'autre se fait par un mécanisme biphasé. Autrement dit, cela suggère que les lithium diffusent du stade I_d au stade II_d à l'interface des deux phases pendant la réaction biphasée stade I_d / stade II_d. D'un point de vue thermodynamique, cela signifie que le système n'est pas totalement à l'équilibre, bien qu'un OCV(x) collecté après un long temps entre les mesures le suppose. Comme représenté par les flèches sur la Figure II.5.2, la fin du processus de délithiation (x = 0.56) est caractérisée par un processus monophasé impliquant deux structures proches, en accord avec la solution solide ente le stade II_d et le stade II que montre notre diagramme de phase dans cette gamme de composition.

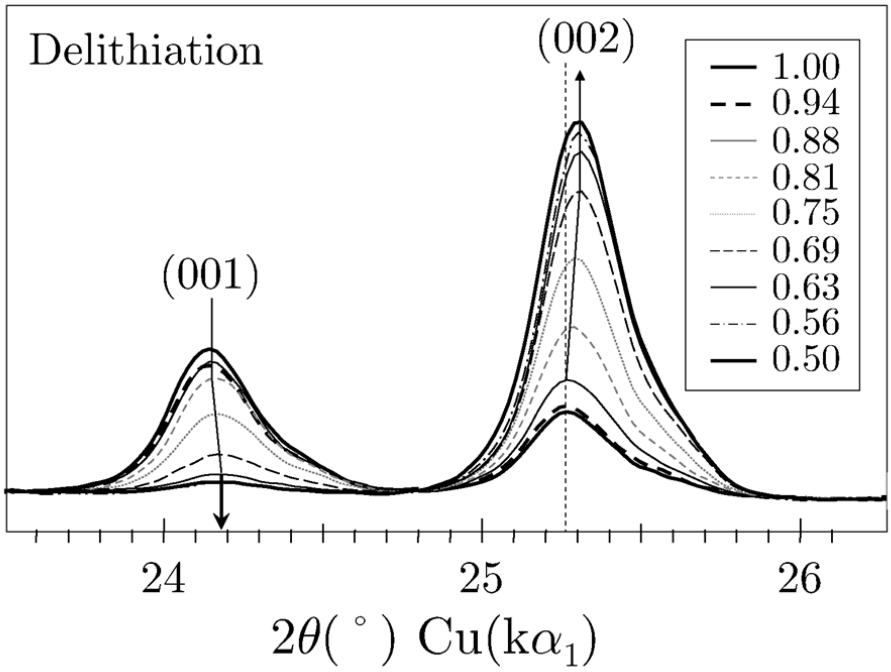
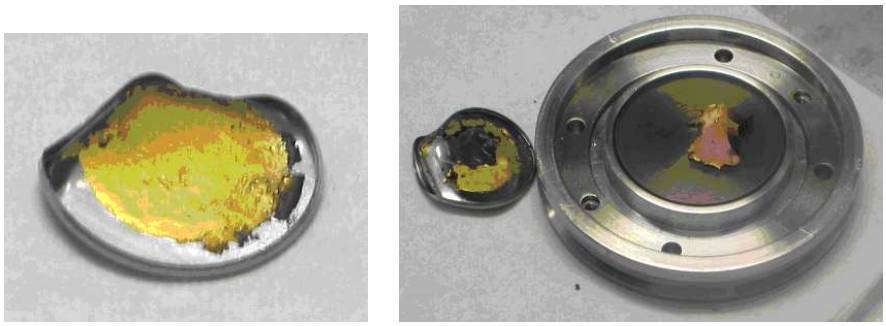


Fig. II.5.2 – Diffractogramme *in situ* collecté pendant la délithiation en utilisant une source de radiation Cu(K_{α_1}) pour plusieurs compositions. (001) et (002) représentent les pics caractéristiques principaux du stade I et du stade II, respectivement.

Cette étude comparative met en évidence une hystérésis autour de x = 0.6 − 0.7 associée à la formation de la phase pseudo-condensée stade II_i clairement identifiée sur le diagramme de phase, et calculée comme étant énergétiquement proche de l'énergie de référence stade $\mathrm{II_d}$ / stade $\mathrm{I_d}$. De plus, la structure calculée pour le stade II_i est qualitativement en accord avec l'évolution observée pour la position du pic de diffraction (002) pendant la lithiation. Pouvons-nous comprendre pourquoi cette phase intermédiaire métastable est atteinte pendant la lithiation et évitée lors de la délithiation ? Évidemment, les effets cinétiques doivent être différents pendant la lithiation et la délithiation. Parmi eux, la diffusion du lithium et la nucléation du stade N devraient être les facteurs dominants. Le premier gouverne généralement les réactions monophasées alors que le second est typi-



Face A Face B

Fig. II.5.3 – Deux cotés d'une électrode de Li-GIC déchargée jusqu'à x ≈ 0.83. Photo extraite de la thèse de Yvan Reynier [89]

quement lié aux réactions biphasées. Puisque la nucléation de type stade I ne se produit pas dans l'électrode au début de la lithiation (x=0.5, Figure II.5.1), le délai à la nucléation devrait dépendre de la cinétique de diffusion du lithium. Par contre puisque des résidus de type stade II sont encore présents en fin de lithiation et donc au début de la délithiation (consécutivement à la transformation incomplète du le stade II_i en stade I), la diffusion du lithium devrait être l'effet cinétique dominant de ce processus. Par conséquent, la formation du stade II_i métastable pourrait résulter d'un retard à la nucléation plutôt que de la faible diffusion du lithium en décharge (lithiation) et pourrait être entravée par la présence de résidus de stade II dans l'électrode en charge (délithiation).

Nous avons vu lors du calcul d'un OCV(x) du point de vue théorique (équation I.1.5 page 12) que l'on peut extraire l'entropie expérimentale $S_{\mathrm{exp}}(\mathrm{x})$ comme une fonction de la composition x. Cette entropie a ensuite été représentée sur la Figure II.5.4 tant pour la lithiation que pour la délithiation. L'entropie de double référence a été calculée pour toutes les compositions de lithium, en utilisant notre modèle statistique. Un facteur de

correction a été appliqué pour faire correspondre le comportement asymptotique de l'entropie expérimentale à celui de l'entropie calculée dans la gamme [0.50, 0.56], et permettre ainsi une comparaison qualitative. Comme on peut le voir sur la Figure II.5.4, un assez bon accord est obtenu entre la théorie et l'expérience. Une contribution positive de la variation d'entropie est obtenue pour toutes les compositions en lithium, en accord avec le fait que le stade I et le stade II purs ont été choisis comme les structures de référence. L'hystérésis observée entre la lithiation et la délithiation pour l'entropie expérimentale suggère qu'un plus grand désordre de phase est atteint pendant la lithiation. Pour le début ($0.50 \leq \mathrm{x} \leq 0.56$) et la fin ($0.88 \leq \mathrm{x} \leq 1.0$) de la gamme de composition en lithium, l'entropie expérimentale suit une loi en $\epsilon \ln(\epsilon)$ typique ($\epsilon = \mathrm{x} - 0.5$ et $\epsilon = (1 - \mathrm{x})$, respectivement), montrant que toutes les phases dans ces gammes de composition se comportent comme des alliages désordonnés. La même évolution est observée pour l'entropie calculée ce qui confirme les deux domaines monophasés attendus de notre diagramme de phase et les diffractogrammes *in situ*. Il est intéressant d'observer que l'entropie expérimentale à la fin de la lithiation est significativement plus importante qu'au début. Cela valide notre modèle statistique qui suppose que les couches de lithium deviennent identiques en fin de lithiation et que l'entropie calculée est doublée par rapport de celle d'une couche. Entre les deux domaines monophasés, on trouve un bon accord entre la théorie et l'expérience jusqu'à $\mathrm{x} = 0.66$ puis dans le domaine [0.66 ; 0.80], le modèle devient moins bon. Pour le domaine [0.56 ; 0.66], il est difficile de savoir si la variation d'entropie expérimentale suit notre modèle (réaction monophasée) ou un modèle linéaire (réaction biphasée). Il est probable que la phase stade II_i identifiée dans notre diagramme de phase soit électrochimiquement atteinte, car son entropie associée est très proche de l'entropie expérimentale.

Par contre, pour $\mathrm{x} \geq 0.66$, la grande différence entre l'entropie calculée et l'entropie expérimentale suggère que les phases $\mathrm{Li_xC_6}$ de composition $0.66 \leq \mathrm{x} \leq 0.88$ ne sont pas stabilisées ou formées électrochimiquement. Ceci est en accord avec le fait que les alliages de composition intermédiaire ($0.66 \leq \mathrm{x} \leq 0.88$) soient instables vis-à-vis de la réaction biphasée stade $\mathrm{II_i}$ / stade $\mathrm{I_d}$ dans cette région.

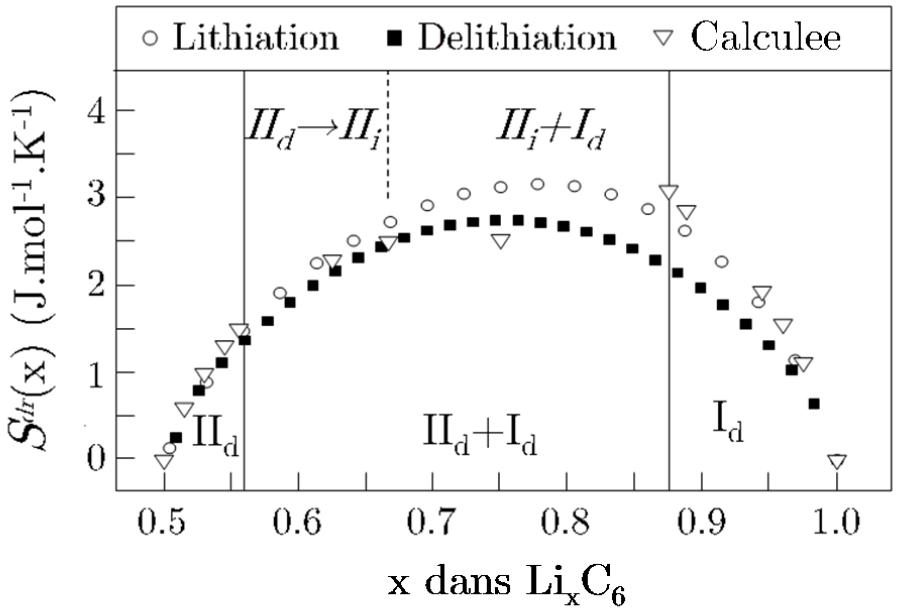


FIG. II.5.4 – Entropie absolue de double référence extraite des mesures d'OCV(x ; T) pour la lithiation (cercle), pour la délithiation (carré noir) et calculée (triangle). Les domaines représentés sur le diagramme de phase de la Figure II.3.8 page 78 sont représentés par des lignes verticales.

II.6 Conclusion

Cette étude basée sur des calculs premiers principes et de physique statistique, couplés avec les DRX *in situ* et la variation d'entropie expérimentale apporte un nouveau regard sur le diagramme de phase des Li-GICs entre le stade II et le stade I ($0.5 \leq x \leq 1$). Trois domaines différents ont été identifiés menant à la caractérisation de deux nouvelles phases stabilisées par leur entropie de configuration, nommées stade II_d et stade I_d. L'existence de tels alliages dilués et désordonnés nous a permis d'expliquer la plupart des anomalies expérimentales observées sur les diffractogrammes *in situ* et les mesures d'OCV(x ; T) [68, 69]. De plus, le processus monophasé attendu dans notre diagramme de phase entre $x = 0.5$ et $x = 0.56$ explique la discontinuité de l'entropie expérimentale observée précédemment autour de $x = 0.5$. En effet, l'entropie associée à la formation d'une phase diluée suit une loi en $\epsilon \ln(\epsilon)$ qui s'annule au voisinage de la phase pure ($\epsilon \to 0$). Un comportement asymptotique (de signe opposé) est donc attendu à $x = 0.5 - \epsilon$ et $x = 0.5 + \epsilon$ en parfait accord avec la discontinuité observée expérimentalement autour de $x = 0.5$. Comme nous l'avons vu, le coût énergétique pour ajouter des atomes de lithium dans une couche vide est beaucoup plus grand que celui pour ajouter un trou dans une couche pleine, en raison de l'interaction $\mathrm{Li} - \mathrm{Li}$ dans un inter-feuillet. Cela conduit à une discontinuité dans la variation de l'enthalpie autour de $x = 0.5$, comme celle observée expérimentalement [68, 69].

Pour les compositions intermédiaires ($0.56 \leq x \leq 0.88$), notre diagramme de phase révèle l'existence d'une phase pseudo-condensée, légèrement métastable par rapport à la réaction biphasée stade II_d / stade I_d et dont la structure cristalline est en accord avec l'évolution des diffractogrammes *in situ* lors de la lithiation. La formation du stade II_i intermédiaire semble être d'origine cinétique et montre que les mesures d'OCV(x) sont hors équilibre même pour des régimes d'insertion très lents. L'hystérésis observée entre la lithiation et la délithiation est expliquée par un retard à la nucléation du stade I_d pendant la lithiation résultant de la formation du stade II_i.

Les transitions de phase induites électrochimiquement par le lithium dans les Li-GICs entre le stade II et le stade I sont maintenant complètement interprétées en utilisant

conjointement des techniques théoriques et expérimentales. Le modèle d'exclusion de Bethe-Peierls utilisé dans cette étude pour estimer l'entropie de configuration apparaît assez efficace pour décrire la physique des Li-GICs et propose une alternative intéressante en termes de coût de calculs aux simulations Monte Carlo ou au modèle de cluster variation. La méthode que nous proposons, reliant des variables thermodynamiques calculées et expérimentales se révèle être un outil puissant non seulement pour mettre en évidence des transformations de phase associées à de petites variations d'énergies libres, mais aussi pour caractériser des phases intermédiaires stabilisées par voie électrochimique.

Par ailleurs cette étude ouvre des perspectives technologiques intéressantes pour remédier aux problèmes de sécurité actuels. En effet, nous venons de montrer que la présence d'un désordre de lithium dans tous les inter-feuillets de graphite contribue à stabiliser l'énergie libre du système, et donc à augmenter très légèrement son potentiel. Sachant que ce désordre ne peut être atteint que si le stade II initial est lui-même désordonné, une voie intéressante pour les chimistes et électrochimistes du solide serait d'introduire dans le système une espèce favorisant le désordre dans le stade II.

Troisième partie

Les Nouveaux Matériaux d'Électrodes

III.1 Introduction

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons étudié les propriétés du graphite et de ses composés d'intercalation avec le lithium. Ces matériaux sont aujourd'hui utilisés à l'électrode négative des batteries commerciales en raison de leur bas potentiel électrochimique vis-à-vis de la réaction Li^+/Li^0. Nous allons maintenant nous intéresser à un matériau pour l'électrode positive, à savoir l'électrode à haut potentiel.

Revenons tout d'abord aux critères structuraux et électroniques qui permettent de définir un bon candidat pour les électrodes positives. Le matériau idéal doit :

- pouvoir échanger un grand nombre d'atomes de lithium avec l'électrode négative pour garantir une grande densité d'énergie à la batterie ;
- posséder une faible masse molaire c'est-à-dire être constitué d'éléments légers pour favoriser une grande capacité massique ;
- posséder un potentiel électrochimique élevé par rapport à la réaction Li^+/Li^0, pour garantir une différence de potentiel de l'ordre de 4 Volt avec l'électrode négative. Ce potentiel ne devra cependant pas être supérieur à 5 Volt pour éviter les réactions parasites avec les électrolytes liquides couramment utilisés dans les batteries Li-Ion ;
- présenter de faibles variations de volume au cours des processus électrochimiques pour éviter les dégradations locales qui conduisent généralement à une perte de contacts électriques dans l'électrode et donc à une mauvaise tenue en cyclage de la batterie ;
- impliquer des mécanismes rédox parfaitement réversibles pour diminuer les effets de polarisation entre la charge et la décharge et accéder à un rendement énergétique optimum de la batterie :
- être économique et compatible avec les normes écologiques liées au respect de l'environnement et aux traitements des déchets.

Regardons maintenant ce qu'il en est des matériaux utilisés aujourd'hui dans les batteries commerciales. Ces matériaux sont des oxydes ou phosphates de métaux de transition comme par exemple le dioxyde de cobalt lithié, $LiCoO_2$ [90, 91] ou l'olivine du fer $LiFePO_4$ [92]. La structure cristalline de $LiCoO_2$ est décrite par des feuillets bidimension-

nels d'octaèdres CoO_6 liés par leurs arêtes dans deux directions du réseau cristallin (cf. Fig. III.1.1). Au cours de la charge, les ions Li^+ sont extrait de l'espace inter-feuillet de ce matériau pour conduire à la composition nominale CoO_2. Les mécanismes rédox à l'origine des propriétés électrochimiques de ce matériau ont été étudiés sur le plan théorique par le groupe de G. Ceder au MIT de Boston. Après une étude au niveau DFT, [5] les auteurs ont montré que la DFT+U était nécessaire pour mieux reproduire les potentiels d'insertion du lithium dans ce type de phases. [93]

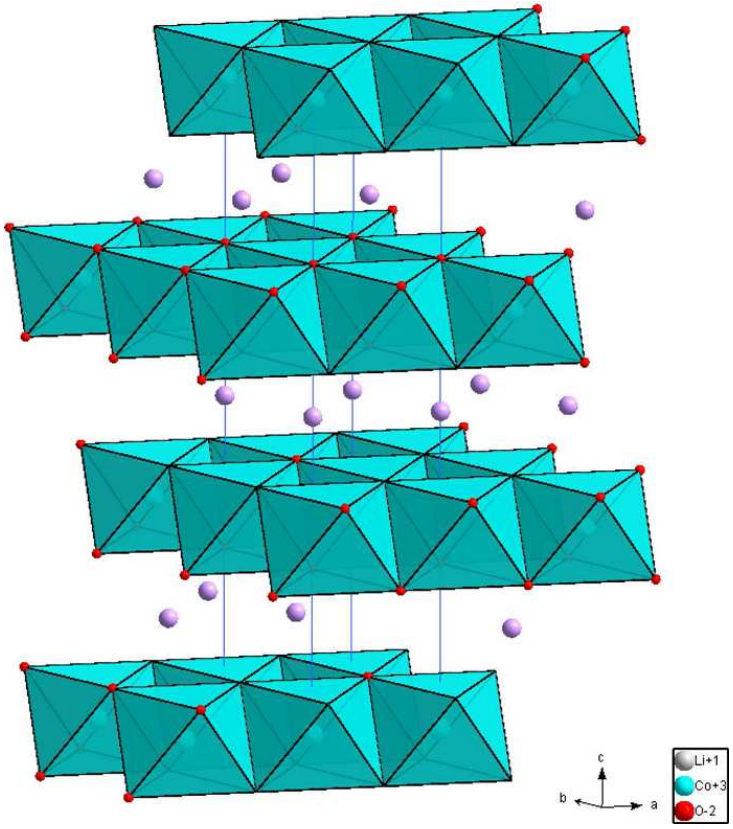


Fig. III.1.1 – Structure cristalline du $LiCoO_2$.

Le dioxyde de cobalt est un semi-conducteur localisé dans lequel l'ion métallique Co^{4+} présente un faible moment magnétique et une configuration bas-spin (t_{2g}^5). Dans une approche DFT, sa structure électronique est caractérisée par une bande basse en énergie, relativement dispersée et totalement remplie, et une bande plus haute en énergie, relativement étroite et partiellement remplie. L'analyse des niveaux électroniques de ces deux bandes révèle qu'elles sont directement issues des orbitales moléculaires de l'octaèdre CoO_6 (cf. Figure III.1.2). L'oxygène étant très électronégatif par rapport au cobalt, la bande la plus basse présente un fort caractère ligand et provient des interactions liantes entre les orbitales $2p$ des atomes d'oxygène et les orbitales $3d$ du cobalt. La bande partielle-

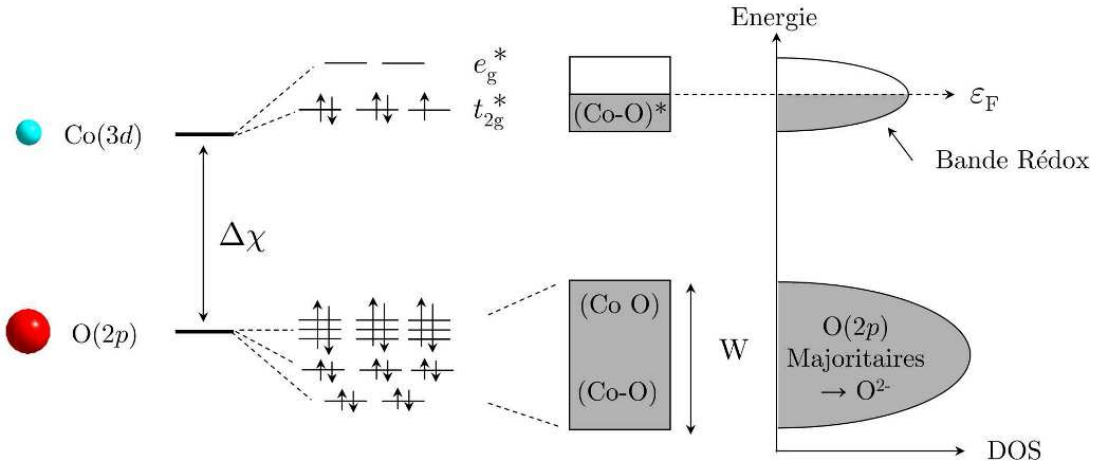


FIG. III.1.2 – Structure électronique quantitative d'un octaèdre CoO_6. Les orbitales s de l'oxygène ne sont pas représentées.

ment remplie est issue, quant à elle, des interactions anti-liantes entre les orbitales $2p$ des atomes d'oxygène et les orbitales $3d$ du cobalt et présente un fort caractère métallique. Ainsi, lors de la décharge électrochimique, l'ajout d'ions Li^+ dans la structure de CoO_2 va se traduire par une réduction principale du métal de transition puisque la bande rédox est principalement développée sur les centres métalliques. Un décompte électronique formel des électrons permet alors de déterminer le degré d'oxydation du métal dans le système, en fonction de sa composition en lithium : $(Li^+)_x\,Co^{(4-x)}\,(O^{2-})_2$. Pour cette raison, le potentiel électrochimique du matériau est proche du couple Co^{4+}/Co^{3+} de l'ion libre (en solution). Il est en effet mesuré expérimentalement autour de 4.2 V pour la réaction qui transforme CoO_2 en $LiCoO_2$ et à 4.42 V en solution acide pour le couple Co^{4+}/Co^{3+} (rapporté à une électrode de lithium). Cette observation peut évidemment se généraliser à tous les oxydes de métaux de transition ce qui permet alors de définir *a priori* le candidat qui présentera le potentiel électrochimique le plus proche de la valeur recherchée.

Malheureusement les capacités massiques des oxydes de métaux de transition à haut potentiel sont généralement faibles (de l'ordre de 100 mAh/g). Elles correspondent en général à l'échange d'un lithium par métal de transition, ce qui est très inférieur aux 10 Li / M pouvant être échangés dans les phosphures de métaux de transition par exemple. [94,95] Ceci est lié en grande partie au caractère très ionique de la liaison M-O et à la nature fortement corrélée des orbitales M($3d$). En effet, le caractère π-donneur des oxygènes vis-à-vis du métal ne permet pas au métal de transition de rétro-céder son excédent de charge (après réduction) par des mécanismes de rétro-donation Métal → Ligand, comme ce qui est observé dans le cas des phosphures de métaux de transition beaucoup plus

covalents. Par ailleurs la nature très corrélée des orbitales M($3d$) des métaux de transition de la première période tend à imposer au métal de transition un degré d'oxydation stable pour un environnement local donné. Ainsi, l'énergie électronique totale de ces systèmes varie rapidement avec leur composition en lithium, en accord avec les potentiels électrochimiques élevés qui les caractérisent. L'insertion/extraction électrochimique de lithium dans un oxyde de métal de transition n'excède donc pas (en général) 1 Li/M.[1]

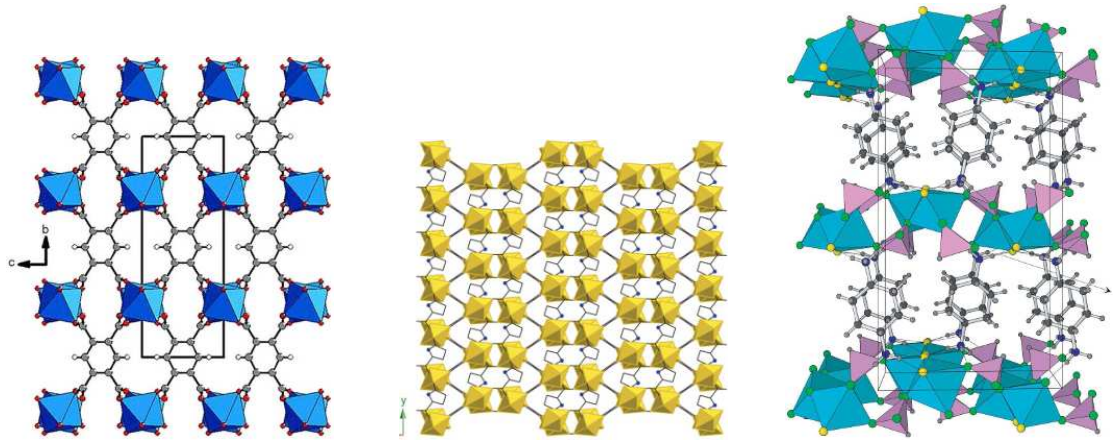
Pour augmenter ce taux d'insertion sans provoquer de modifications structurales significatives du matériau, il est nécessaire de changer l'énergie des niveaux électroniques impliqués dans les mécanismes rédox, en utilisant par exemple des ligands qui présentent un caractère π-accepteur vis-à-vis du métal de transition. Ainsi, le métal de transition pourra utiliser les niveaux vacants des ligands pour rétro-céder une partie des électrons apportés par sa réduction électrochimique. Évidemment, l'utilisation de tels ligands devrait contribuer à modifier le potentiel électrochimique du matériau par rapport à celui de l'oxyde. Dans ce cas, le potentiel électrochimique du matériau au cours de l'insertion s'éloignera de la valeur des couples rédox de l'ion métallique libre si le transfert M $\rightarrow$ L est augmenté par rapport à celui de l'oxyde. Par ailleurs, pour diminuer les contraintes mécaniques imposées par les modifications structurales locales des entités rédox MO_6 lors de l'insertion électrochimique, il peut paraître avantageux de découpler ces entités électroniques les unes des autres dans le matériau. En particulier, utiliser des ligands organiques insaturés pour découpler les centres métalliques les uns des autres paraît judicieux pour amortir les modifications structurales locales autour des entités rédox et éviter ainsi une fatigue importante du matériau au cours des cycles électrochimiques. Bien sur, cette relaxation électronique ne sera effective que si un transfert M $\rightarrow$ L est possible.

C'est en nous basant sur ces quelques critères que nous avons proposé, en collaboration avec les équipes de Jean-Marie Tarascon (LRCS, Amiens) et de Gérard Férey (Institut Lavoisier de Versailles) d'utiliser des architectures hybrides organiques / inorganiques comme nouveaux matériaux d'électrode positive. Ces matériaux, connus sous le terme MOF (de l'anglais : « *Metal Organic Framework* ») présentent de larges pores pouvant accueillir un nombre important d'ions Li^+ et leur masse molaire, bien que très supérieure à celle des oxydes denses, reste raisonnable pour ce type d'applications.

Les architectures MOFs sont généralement décrites par des chaînes d'oxydes de métaux de transition couplées entre elles par des liens organiques de taille variable, comme

[1] Il existe des oxydes connus pour insérer plus d'un Li par métal de transition comme par exemple l'oxyde $Li_{1.2}V_3O_8$ qui échange jusqu'à 4 Li par formule unitaire, mais les modifications structurales induites par les processus rédox conduisent à une variation importante du potentiel au cours de la décharge.

le montre la Figure III.1.3. Pour ce type de systèmes, on peut donc s'attendre à ce que les entités rédox conservent un haut potentiel électrochimique (de type oxyde) et que les liens organiques jouent le rôle de tampon, à la fois pour amortir les variations structurales locales imposées par le remplissage de niveaux électroniques M-O anti-liants des entités rédox au cours de l'insertion électrochimique, mais aussi pour relaxer les effets de corrélation électronique autour du métal de transition si des mécanismes de rétro-donation M→L sont possibles. Par ailleurs, nous pouvons espérer une bonne cinétique de diffusion des ions Li^+ dans ces architectures complexes en particulier si les molécules organiques présentes dans l'électrolyte jouent le rôle de transporteur d'ions Li^+ en s'insérant elles-mêmes au sein des pores. Dans ce cas, les processus électrochimiques seraient associés à de faibles barrières cinétiques permettant alors d'accéder à une faible polarisation entre la charge et la décharge et donc à un bon rendement énergétique de la batterie. Enfin, l'utilisation d'éléments légers et non toxiques devrait présager d'un faible impact écologique pour les futures batteries.



$In_2(OH)_2[C_{10}O_8H_2] \cdot 2H_2O$ $(UO_2)_2(C_2O_4)(C_5H_6NO_3)_2$ $(C_6H_{16}N_2)_{0.5}[M(HPO_3)F]$

Fig. III.1.3 – Exemples d'architectures MOFs.

III.1.1 Présentation des MOFs

Au début des années 1990, plusieurs équipes de recherche [96–98, 98–102] ont commencé à s'intéresser à de nouveaux matériaux polymères, quelques fois poreux, basés sur des ions métalliques liés par des ligands organiques pontants. Très tôt, ils mirent en avant le nombre important de structures et de propriétés offertes par ces polymères de coordination. En particulier, selon le métal de transition utilisé d'une part et la nature du lien organique d'autre part, des propriétés magnétiques, électriques, optiques, ou catalytiques

sont observées.

Ces matériaux ont d'abord été regroupés sous le terme de polymères de coordination (en anglais : « *coordination polymer* ») et plus récemment sous le terme anglais de « *Metal Organic Framework* » (MOF). Le premier terme englobe tous les matériaux constitués de métaux et de ligands organiques pontants alors que le terme MOF est généralement employé pour les matériaux présentant une porosité importante [103].

a Structures des MOFs

La synthèse des architectures MOFs consiste à faire réagir des ligands organiques avec des ions métalliques présentant plus d'un site vacant. Ainsi, selon la coordination du métal de transition (Fig. III.1.4) et la structure du lien organique (Fig. III.1.5), la combinaison de ces deux sous-systèmes conduit à des réseaux mono-, bi- ou tridimensionnels.

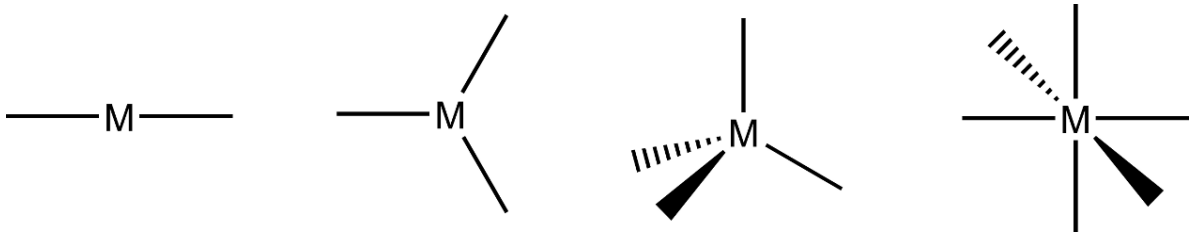


Fig. III.1.4 – Structures des monomères métalliques présentant une valence 2, 3, 4 et 6.

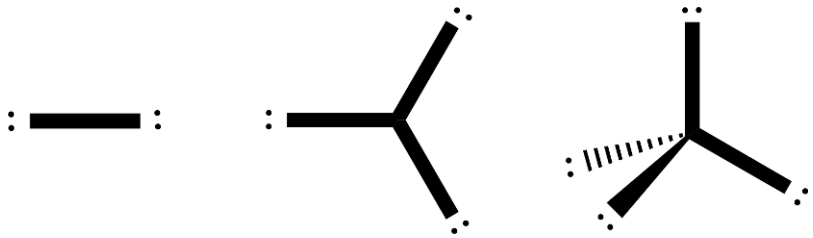
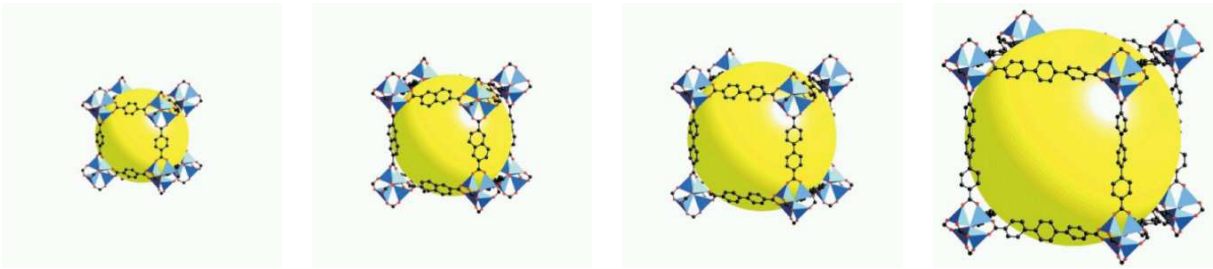


Fig. III.1.5 – Structures des monomères organiques pontants présentant une valence 2, 3 et 4.

b Propriétés des MOFs

La présence d'atomes métalliques confère aux architectures MOFs un grand nombre des propriétés des matériaux denses inorganiques. En effet, les orbitales au niveau de Fermi étant principalement centrées sur les orbitales d du métal de transition, des propriétés optiques et magnétiques proches de celles des oxydes de métaux de transition

denses sont observées pour ces systèmes. L'ajout de ligands organiques permet alors de fonctionnaliser ces matériaux, grâce en particulier aux très légères modifications structurales et électroniques que ces ligands induisent sur les niveaux électroniques impliqués dans les propriétés de ces systèmes. Par ailleurs, les expérimentateurs peuvent choisir la longueur des ligands pontants pour contrôler la taille des pores et utiliser ces matériaux pour différentes applications en catalyse, stockage et séparation de gaz par exemple.



(a) (b) (c) (d)

Fig. III.1.6 – Série de réseaux cubiques basées sur des ligands pontants dicarboxylate et d'octaèdre de $Zn_4O(carboxylate)_6$, figure reproduite de la référence [104]

La Figure III.1.6 donne l'exemple d'une série de MOFs dans laquelle les ligands pontants ont progressivement été allongés. Nous pouvons voir que la taille des pores peut être ajustée ce qui permettra de sélectionner les molécules absorbées. Les MOFs comme les zéolites ont des propriétés d'absorption et de catalyse. Ils sont utilisés pour le stockage du dioxyde de carbone [105] et du dihydrogène [106].

III.1.2 Caractérisation Électrochimique des MOFs

Ce n'est que très récemment que les propriétés électrochimiques de ces matériaux ont été testées en vue d'une application pour les batteries Li-ion. En particulier, Li *et al.* [107] se sont intéressés au $Zn_4O(1,3,5-\text{benzenetribenzoate})_2$ (connu sous le nom MOF-177). Ils ont montré que ce matériau possède une grande capacité de première décharge mais que cette capacité est irréversible. Une bonne cyclabilité est néanmoins obtenue après la première décharge mais sur une très faible capacité totale. Ce matériau pourrait donc être prometteur si sa capacité ne chutait pas après le premier cycle. A partir d'images de microscopie électronique à transmission et spectres photoélectroniques, Li *et al.* ont mis en évidence la formation d'une matrice nano-composite constituée de particules de zinc dispersées dans une matrice Li_2O pendant le processus de décharge. Cette réaction électrochimique est connue sous le nom de réaction de conversion et a déjà été observée pour un grand nombre de matériaux comme par exemple les fluorures, [108]

les chalcogénures, [109] les oxydes [110] et les pnictogénures [111] de métaux de transition. Ces réactions sont caractérisées par une décomposition totale du matériau en première décharge pour former l'électrode nano-composite $M^0 + Li_yX$ (LiF, Li_2O, Li_2S ou Li_3P) mais contrairement au composé **MOF-177**, ces réactions sont parfaitement réversibles. Il semble donc que la nature même du métal utilisé soit ici en cause dans la réversibilité de la réaction. Bien que l'utilisation du **MOF-177** comme matériau d'électrode se soit soldée par un échec, l'auteur disant lui même que ce matériau « n'est pas adapté pour les applications de stockage réversible du lithium », elle a le mérite d'apporter un regard nouveau sur les applications possibles des MOFs.

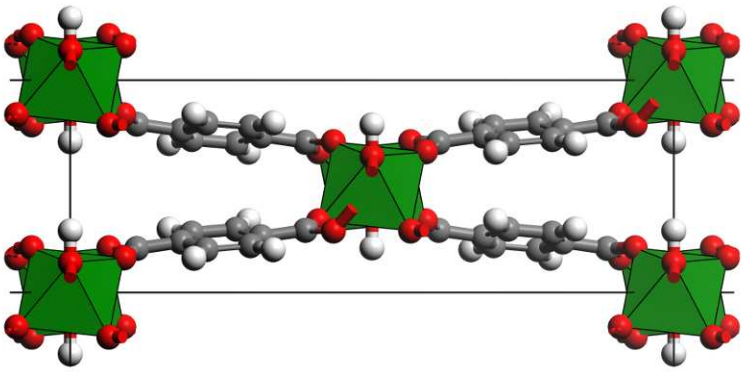
C'est en 2007 qu'une insertion réversible de lithium dans un composé de type MOF a été démontrée pour la première fois. [112] Elle a été réalisée dans le groupe du Professeur J.-M. Tarascon au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS, Amiens) sur un matériau développé dans le groupe du Professeur G. Férey à l'Institut Lavoisier de Versailles. Ce matériau, le **MIL-53Fe** (MIL de l'anglais : « *Materials of Institut Lavoisier* ») est un MOF à base de fer de formule chimique [Fe(OH)(BDC)] (BDC : benzodicarboxylate $^-O_2C - C_6H_4 - CO_2^-$). L'insertion électrochimique de lithium dans ce système conduit à une excellente tenue en cyclage sur les premiers cycles de charge et de décharge. L'évolution du potentiel en fonction du taux de lithium inséré montre plusieurs changements de pente qui laissent présager une succession de plusieurs mécanismes rédox au cours de la décharge. Par ailleurs, une faible polarisation est observée entre la charge et la décharge de la demi-batterie. Ce matériau souffre malheureusement d'une faible capacité de seulement 75 mAh/g, correspondant à l'insertion de 1/2 Li par atome de fer. Une telle capacité correspond à la moitié de la capacité des matériaux d'électrode généralement utilisés dans les batteries commerciales, comme le $LiCoO_2$ [113] ou le $LiFePO_4$ [92] qui échangent, eux, 1 Li par métal de transition. Ces premières tentatives sont néanmoins encourageantes car le nombre de lithium insérés pourrait être, en principe, augmenté jusqu'à un Li par métal de transition (TM), c'est-à-dire un électron par TM, doublant ainsi la capacité du matériau. Ce cas correspondrait à la réduction de tous les ions ferrique (l'état d'oxydation +III) en ion ferreux (l'état d'oxydation +II). Pour y arriver, nous devons d'abord comprendre l'origine de cette insertion limitée de lithium en élucidant la structure électronique du système.

III.2 Le Composé MIL-53(Fe)

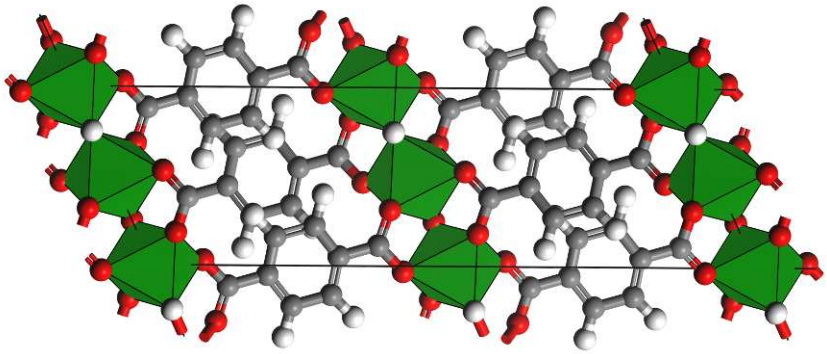
Le **MIL-53(Fe)** est un matériau complexe qui cristalline dans une maille monoclinique (groupe d'espace $C_{2/c}$ (n°15)) avec les paramètres de maille **a** = 6.882 Å, **b** = 21.249 Å et **c** = 6.763 Å et les angles $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$ et $\gamma = 114.6^\circ$. Comme le montre la Figure III.2.1, il est constitué de chaînes d'octaèdres de fer légèrement déformés $FeO_5(OH)$, connectés entre eux par un groupe hydroxo formant un angle Fe-(OH)-Fe de 122.4° suivant la direction **a** du réseau cristallin. Dans une vue de Newman (cf. Fig. III.2.2), les octaèdres de fer ne sont pas parfaitement éclipsés mais montrent un décalage de l'ordre de 16 degrés. Les chaînes d'oxyde de fer s'organisent parallèlement les unes aux autres dans cette structure et sont reliées entre elles par des groupements benzo-dicarboxylate ($BDC^{2-} = {}^{-}O_2C - C_6H_4 - CO_2^-$), suivant la direction (**b**+**c**). Enfin, la direction **c** correspond à la direction d'empilement des cycles aromatiques qui font donc apparaître des canaux délimités par quatre ligands BDC.

La complexité de cette architecture va évidemment se traduire par une complexité de son traitement théorique. Pour minimiser les temps de calculs, un abaissement de symétrie $C_{2/c} \rightarrow P_{-1}$ permet de passer d'une maille élémentaire constituée de 4 atomes de fer répartis sur deux chaînes distinctes, à une maille deux fois plus petite constituée de 2 atomes de fer répartis sur une seule chaîne. Notons que cet abaissement de symétrie est parfaitement rigoureux et qu'il ne modifie en rien la structure cristalline du matériau, comme en témoigne la Figure III.2.3. Dans cette nouvelle description, les paramètres **a** et **c** du réseau cristallin initial sont conservés tandis que le paramètre **b** est divisé par deux. Le Tableau III.2.1 liste les paramètres de maille et les angles associés aux deux groupes d'espace possibles ($C_{2/c}$ et P_{-1}) pour le **MIL-53(Fe)**.

En plus de la taille de sa maille élémentaire (une centaine d'atomes), ce matériau se caractérise par une grande diversité de liaisons chimiques allant des liaisons fortes (ioniques ou iono-covalentes Métal-Ligand) aux liaisons très faibles de type Van der Waals, en passant par des liaisons totalement délocalisées comme les liaisons covalentes du système π-conjugué. Dans les chaînes inorganiques, les ions fer sont au degré d'oxydation +III c'est-

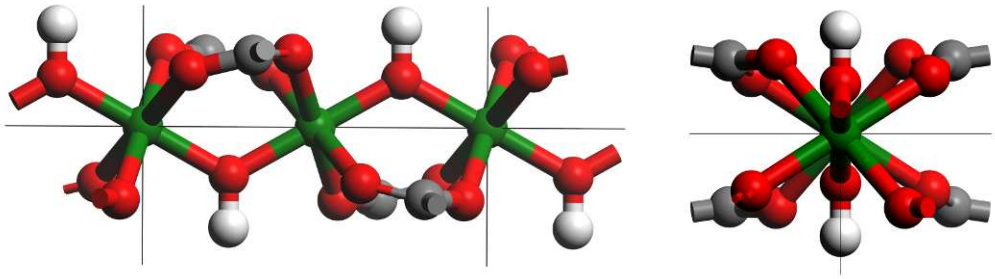


(a) plan (**b**,**c**)



(b) plan (**a**,**b**)

FIG. III.2.1 – Représentation de la maille expérimentale ($C_{2/c}$). Les atomes Fe, O, C et H sont représentés en vert, rouge, gris et blanc, respectivement.



(a) (b)

FIG. III.2.2 – Représentation de la chaîne d'octaèdres FeO_5OH (a) de côté et (b) de face (Newman).

à-dire dans une configuration électronique d^5. Des mesures de spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe effectuées au Laboratoire de Physique de l'État Condensé de Grenoble par Jean-Marc Grenèche montrent que les ions Fe^{+III} adoptent une configuration haut-spin (HS) et que le matériau subit une transition magnétique, d'un état paramagnétique vers un état

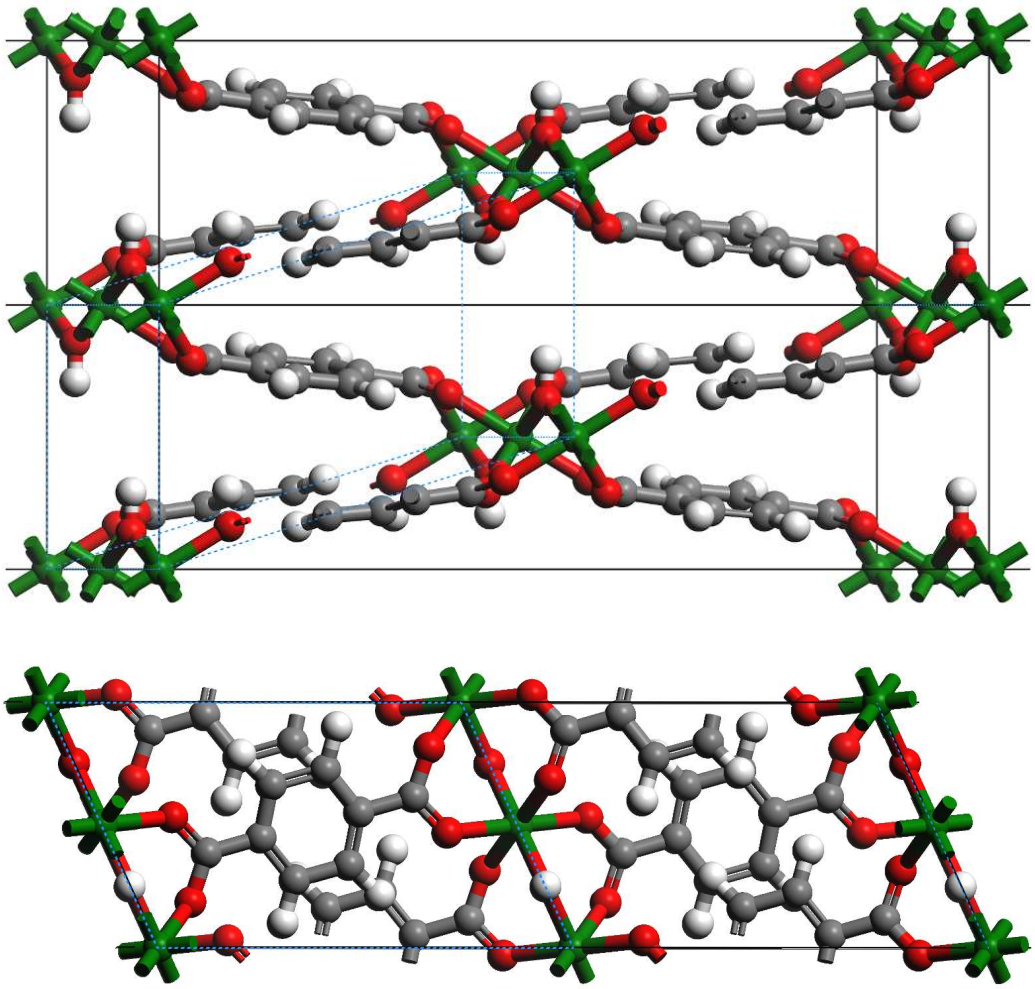


FIG. III.2.3 – Passage de la maille conventionnelle $C_{2/c}$ (noir) à la maille primitive P_{-1} (bleu) du **MIL-53(Fe)**.

anti-ferromagnétique à très basse température (T = 7 K). [112, 114]

Le premier objectif de ce travail est donc de déterminer si les méthodes DFT et/ou DFT+U sont capables de reproduire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ce matériau avant d'envisager l'étude de sa réactivité rédox. Même si les méthodes DFT ou DFT+U sont des méthodes de champ moyen connues pour ne pas reproduire certains des effets de la corrélation électronique, en particulier dans les systèmes fortement corrélés présentant un état fondamental typiquement « multi-référentiel », l'état haut-spin des ions Fe^{+III} devrait jouer en faveur d'une bonne représentation de l'état fondamental du **MIL-53(Fe)**. En revanche, le couplage anti-ferromagnétique entre les octaèdres de fer dans les chaînes inorganiques sera plus délicat à traiter, en raison notam-

	$C_{2/c}$	P_{-1}
a (Å)	6.882[a]	6.882
b (Å)	21.249[a]	11.150
c (Å)	6.763[a]	6.763
α (°)	90.0[a]	113.4
β (°)	90.0[a]	90.0
γ (°)	114.6[a]	107.7

[a]Ref. [112]

Tab. III.2.1 – Paramètres de maille du **MIL-53(Fe)** dans les groupes d'espace $C_{2/c}$ et P_{-1}.

Grille de pts **k**			Nbre de pts **k**	Energie par U.F.	Volume en Å
$\mathbf{a}^*$	$\mathbf{b}^*$	$\mathbf{c}^*$	irréductible		
1	1	1	1	-132.3771	516.5
2	1	2	4	-132.3475	470.6
3	2	3	10	-132.3535	470.6
5	3	5	38	-132.3535	470.6
7	5	7	123	-132.3535	470.6
9	5	9	203	-132.3535	470.6

Tab. III.2.2 – Evolution de l'énergie par unité formulaire (U.F.) et du volume de la maille en fonction du nombre de points **k**

ment des problèmes de brisure de symétrie qu'impose l'orientation anti-parallèle des spins le long des chaînes dans la structure, et de la description mono-déterminantale imposée par la DFT.

III.2.1 Paramètres Numériques et Méthode de Calculs

a Optimisation de la Grille de Points k

Nous avons commencé par optimiser le nombre de points **k** nécessaires pour décrire le réseau réciproque du système (première zone de Brillouin). Pour cela nous avons utilisé une grille de points **k** centrée en Γ en utilisant un schéma Monkhorst-Pack original [115].

Le Tableau III.2.2 regroupe l'énergie par unité formulaire du **MIL-53(Fe)** en fonction du nombre de points **k** utilisés dans le calcul. Les grilles de points **k** ne sont pas symétriques pour tenir compte de la forme de la maille étudiée ($\mathbf{a} \approx \mathbf{c} \neq \mathbf{b}$) et permettre que la densité

de points **k** soit la plus homogène possible dans toutes les directions de l'espace réciproque. Nous pouvons voir qu'à partir de 10 points **k** dans la zone de Brillouin irréductible, l'énergie est convergée. Ce nombre de points **k**, bien que relativement faible en réponse à une taille importante de l'unité de maille, montre que des calculs restreints au centre de zone seulement (le point Γ) ne sont pas suffisants pour représenter la taille des pores de ces architectures complexes, comme proposé par Ceder *et al.* pour le composé au zinc **MOF-5** [116]. En particulier, dans le cas du **MIL-53(Fe)**, un calcul en Γ ne permettrait pas de reproduire correctement les propriétés magnétiques que nous étudierons plus tard. Notons que pour les calculs de densité d'états et de structures de bandes, une grille plus fine de points **k** sera nécessaire. Nous avons utilisé pour ces calculs, un maillage de $7\times5\times7$, soit 123 points **k** irréductibles.

b Optimisation de la Base d'Ondes Planes

Nous allons maintenant nous intéresser à la complétude de la base d'ondes planes pour nos calculs. Nous avons utilisé une grille de points **k** de $5\times3\times5$ qui est un bon compromis entre rapidité de calcul et précision pour étudier la variation des paramètres de maille du **MIL-53(Fe)** en fonction de l'« énergie de coupure » de la base d'ondes planes. Comme le montre le Tableau III.2.3, les paramètres de maille du **MIL-53(Fe)** convergent pour une valeur de 600 eV. Nous pouvons aussi remarquer que le paramètre **c** qui correspond à la direction de l'empilement des cycles aromatiques est le plus sensible à la taille de la base, en accord avec ce que nous avons déjà observé pour le graphite, dans la direction inter-feuillet **c**. Au vu de ces résultats, nous avons utilisé une « énergie de coupure » de 600 eV pour la suite de nos calculs.

CUTOFF (eV)	400	500	600	700	900
a (Å)	6.911	7.007	7.022	7.022	7.022
b (Å)	11.134	11.235	11.230	11.230	11.230
c (Å)	6.571	7.160	6.892	6.892	6.892
α (°)	107.2	108.6	107.9	107.9	107.9
β (°)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
γ (°)	113.0	112.4	113.3	113.3	113.3
Volume (Å^3)	440.9	489.3	470.6	470.6	470.6

Tab. III.2.3 – Évolution des paramètres de maille en fonction de l'« énergie de coupure ».

c Choix de la Fonctionnelle

Maintenant que nous avons ajusté les paramètres numériques des calculs, nous allons nous intéresser au choix de la fonctionnelle. Nous avons reporté dans le Tableau III.2.4 l'erreur relative (en %) des paramètres de maille calculés par rapport aux données expérimentales de Férey *et al.*. [112] Pour ces calculs, nous avons testé à la fois la fonctionnelle LDA de Ceperley et Alder et la fonctionnelle GGA de Perdew et Wang. En effet, comme nous l'avons vu pour le graphite, la fonctionnelle LDA conduit à de meilleurs résultats pour le calcul des liaisons faibles tandis que la fonctionnelle GGA, dans son implémentation PW91, est connue pour mieux reproduire les liaisons Métal-Ligand ainsi que les liaisons faibles. [49] A titre de comparaison, nous avons également testé la fonctionnelle GGA-PBE. [45, 46]

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau III.2.4, le paramètre **a** est largement sous-estimé en LDA alors qu'il est bien reproduit en GGA, que ce soit avec la fonctionnelle PW91 ou avec la fonctionnelle PBE. En accord avec la littérature, [49] un meilleur accord est néanmoins obtenu avec la fonctionnelle GGA-PW91 pour les liaisons faibles (paramètre **c**) alors que des erreurs équivalentes entre GGA-PW91 et GGA-PBE sont obtenues pour les liaisons Métal-Ligand (paramètres **a** et **b**). Comme nous le verrons plus loin, la sous-estimation des longueurs de liaisons Métal-Ligand par la LDA est associée à une mauvaise représentation de l'état de spin du fer dans le **MIL-53(Fe)**. De manière surprenante, un très bon accord est obtenu pour le paramètre **c** en GGA avec une erreur inférieure à 1 %. Cette erreur contraste avec celle de l'ordre de 20 % obtenue précédemment pour la distance inter-feuillet du graphite (paramètre **c**). Ce résultat tend à suggérer que contrairement au cas du graphite, les interactions faibles dans les architectures MOFs sont principalement de type dipôle-dipôle. En effet, alors que les fonctionnelles d'échange-corrélation ne permettent pas de reproduire les interactions dipôle induit - dipôle induit (forces en $1/r^6$ de type Van der Waals), elles sont capables de bien représenter les interactions dipôle - dipôle (ou charge - charge) qui sont majoritairement d'origine électrostatique.

Regardons maintenant comment se comportent les fonctionnelles LDA et GGA par rapport à l'état électronique fondamental du **MIL-53(Fe)**. Nous venons de voir que la méthode LDA sous-estime le paramètre **a** du réseau cristallin et donc implicitement les longueurs de liaisons Fe-O. Comme nous pouvons le voir sur le Tableau III.2.5, les longueurs de liaisons Fe-O suivent les erreurs observées sur le paramètre **a**, à savoir qu'elles sont largement sous-estimées par la fonctionnelle LDA et légèrement sur-estimées par la fonctionnelle GGA-PW91.

	exp. (Å)	LDA/PAW	PW91/PAW	PBE/PAW
a	6.882[a]	-6.26%	1.44%	1.78 %
b	11.150[a]	-3.26%	0.79%	1.04 %
c	6.763[a]	-3.89%	0.75%	2.89 %

[a]Référence [112]

TAB. III.2.4 – Comparaison des paramètres de maille expérimentaux et calculés pour le **MIL-53(Fe)** en fonction de la fonctionnelle utilisée.

	exp. (Å)	LDA/PAW	PW91/PAW	PBE/PAW
$Fe - O_a$ (Å)	1.964	-7.13%	-0.11%	0.39%
$Fe - O_{eqc}$ (Å)	2.012	-6.50%	0.79%	0.74%
$Fe - O_{eql}$ (Å)	2.112	-11.58%	-2.21%	-2.07%
$Fe - (O_aH) - Fe$ (°)	122.4	1.62%	2.73%	2.42%

[a]Référence [112]

TAB. III.2.5 – Comparaison des environnements locaux du fer (expérimentaux et calculés) pour le **MIL-53(Fe)** en fonction de la méthode de calcul.

Qu'en est-il alors du moment magnétique local du fer ? En accord avec l'augmentation du champ cristallin imposé par des liaisons Fe-O trop courtes, le moment magnétique du fer est de 0.9 μ_B en LDA. D'après le degré d'oxydation formel du fer dans le **MIL-53(Fe)**, cette valeur correspond à une configuration électronique fondamentale bas-spin (BS) pour les Fe^{+III}, en désaccord avec les mesures Mössbauer effectuées sur ce composé. La forte tendance de la LDA à trop délocaliser les électrons sur les liaisons conduit donc à une mauvaise représentation de l'état de spin des atomes de fer et donc à une mauvaise représentation de la fonction d'onde électronique totale du système. A l'inverse, la GGA-PW91 tend à sur-estimer légèrement les longueurs de liaisons Fe-O, et donc à sous-estimer la valeur du champ cristallin. Dans ce cas, une configuration haut-spin (HS) est obtenue pour les ions Fe^{+III}, associée à un moment magnétique local de 3.9 μ_B. En meilleur accord avec les résultats Mössbauer, ce moment magnétique local est néanmoins inférieur à la valeur attendue pour les ions Fe^{+III} dans une configuration haut-spin. Même si la valeur théorique de 5.92 μ_B ne pourra évidemment pas être obtenue par le calcul (du fait de la contribution des orbitales du ligand dans les orbitales à caractère métallique), il semble qu'une meilleure prise en compte des effets de corrélation électronique dans le **MIL-53(Fe)** soit nécessaire pour corriger (au moins partiellement) l'erreur de *self-interaction* de la DFT conventionnelle. Cette erreur doit contribuer à sous-estimer la valeur du moment magnétique local du fer, à cause d'un mélange orbitalaire trop impor-

tant avec les ligands. En effet, les études reportées dans la littérature sur des oxydes de fer montrent que seules les méthodes hybrides DFT/HF ou DFT+U sont capables de reproduire l'état fondamental de ces systèmes fortement corrélés. L'erreur de *self-interaction* étant d'autant plus importante que les entités corrélées sont isolées les unes des autres dans le cristal, (et donc que la densité électronique est localisée) il apparaît clair qu'elle puisse être importante dans le cas du **MIL-53(Fe)** pour lequel les interactions entre les octaèdres d'oxyde de fer n'existent que dans une seule direction du réseau cristallin (à savoir la direction **a**).

d Choix de la Méthode DFT+U

Nous avons vu dans la partie méthodologique de ce mémoire que deux méthodes DFT+U différentes sont implémentées dans le code VASP : la méthode proposée par Liechtenstein *et al.* [16] et la méthode proposée par Dudarev *et al.*. [17] Alors que la première utilise les deux paramètres U et J de manière explicite dans l'expression de l'énergie totale, la seconde les considèrent simultanément dans une grandeur effective globale U_{eff}.

Energie Pour étudier l'influence des paramètres U et J sur l'énergie de nos structures, nous avons reporté sur les Figures III.2.4.a et III.2.4.b l'évolution de l'énergie totale du **MIL-53(Fe)** en fonction de U pour différentes valeurs de J, en utilisant les méthodes de Liechtenstein et de Dudarev, respectivement. Comme nous pouvons le constater, l'énergie totale augmente avec la valeur de U, en accord avec la diminution de l'énergie orbitalaire imposée par la relocalisation des électrons d autour du métal de transition. Un autre point intéressant est que la valeur de J ne semble pas avoir d'influence sur la valeur de l'énergie totale. En effet, quelle que soit la valeur de J utilisée dans le calcul, l'énergie totale du système pour une valeur de U_{eff} donnée est très similaire d'une méthode à une autre, comme en témoigne la courbe III.2.5. Ainsi, l'évolution de l'énergie totale du **MIL-53(Fe)** est directement proportionnelle au paramètre effectif $U_{\text{eff}} = U - J$.

Fonction d'Onde Comme le montre le Tableau III.2.6, pour une même valeur de U_{eff} (ici $U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$), l'occupation des orbitales du fer et de l'oxygène ne varie pas en fonction de la valeur de J et de la méthode de calcul utilisée. [1] Par ailleurs, les mêmes paramètres

[1] Notons que seules les populations atomiques peuvent être considérées comme qualitativement pertinentes dans le cas d'une base d'ondes planes (en raison notamment de la partition arbitraire de l'espace pour l'intégration des densités électroniques autour des atomes). Les populations par orbitale sont quant à elles beaucoup plus sujettes à caution, puisqu'elles sont issues d'une reprojection de la densité élec-

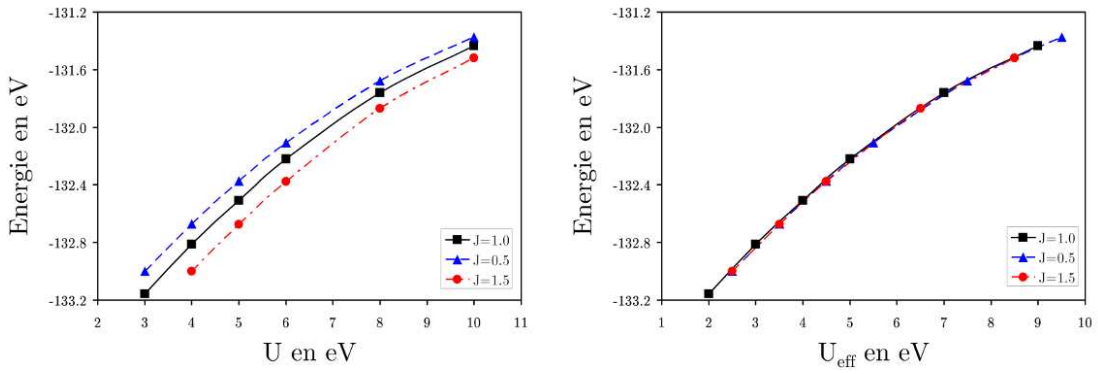


FIG. III.2.4 – Variation de l'énergie en fonction de U et de U_{eff} pour la méthode de Liechtenstein

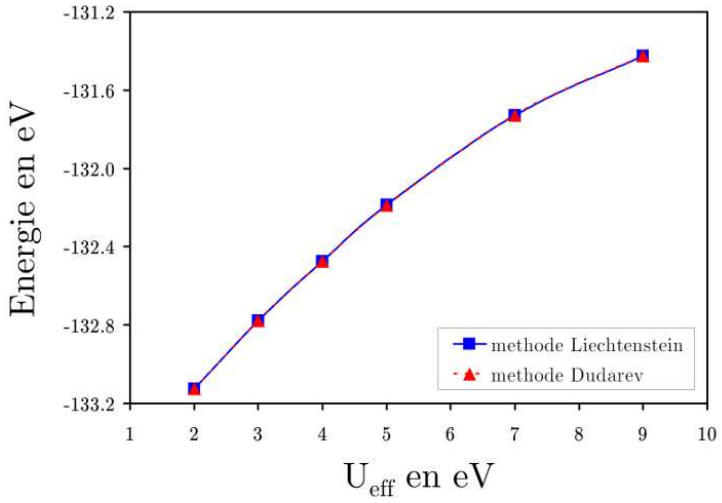


FIG. III.2.5 – Variation de l'énergie en fonction de U_{eff} pour la méthode Liechtenstein et la méthode Dudarev.

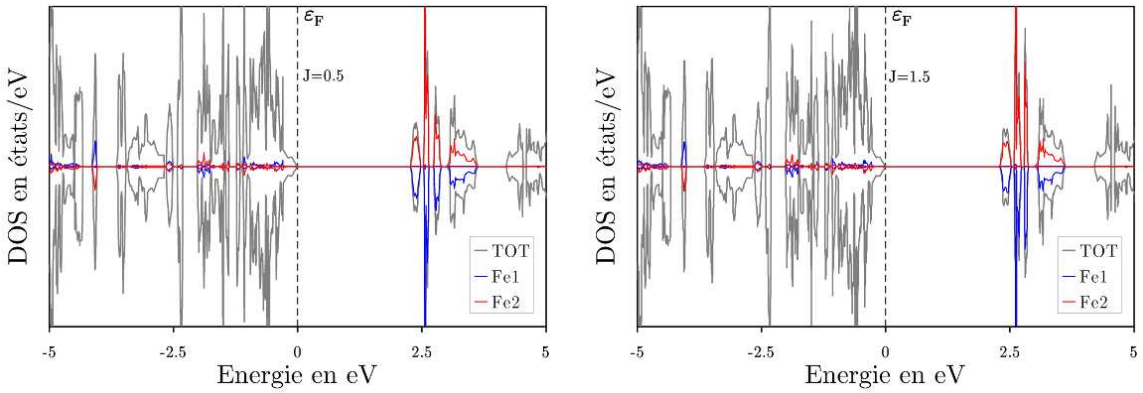
structuraux sont obtenus après relaxation structurale pour les différents calculs. Ainsi, une fonction d'onde électronique très similaire est obtenue avec les deux méthodes DFT+U, comme en témoignent les densités d'états projetées sur les atomes (cf. Figure III.2.6) et la différence des densités électroniques obtenues pour deux valeurs de J différentes, $J = 0.5\,\text{eV}$ et $J = 1.5\,\text{eV}$. Comme nous pouvons le constater, de très légères différences sont observées avec la méthode Liechtenstein pour deux valeurs de J différentes. Elles concernent principalement le métal de transition qui voit sa densité électronique augmenter légèrement lorsqu'on passe de $J = 0.5\,\text{eV}$ à $J = 1.5\,\text{eV}$ conduisant à une perte d'électrons sur la liaison Fe-O. Ces variations ne dépassent cependant pas 0.1 électron/Å^3,

tronique totale sur une base d'harmoniques sphériques (base locale) qui ne correspond en rien à la base d'ondes planes utilisées dans la procédure de convergence électronique.

	Liechtenstein					Dudarev
	J= 0.0	J= 0.5	J= 1	J= 1.5	J= 2	J= 1
Energie	-132.184	-132.184	-132.184	-132.184	-132.184	-132.184
μ_{Fe} (μ_B)	4.335	4.336	4.337	4.336	4.335	4.337
q_{Fe}	6.640	6.640	6.637	6.640	6.640	6.637
$\mathrm{Fe-O_a}$ (Å)	1.976	1.976	1.976	1.976	1.976	1.976
$\mathrm{Fe-O_{ec}}$ (Å)	2.022	2.022	2.022	2.022	2.022	2.022
$\mathrm{Fe-O_{el}}$ (Å)	2.050	2.050	2.050	2.050	2.050	2.050
$q_{\mathrm{O_a}}$	5.143	5.143	5.144	5.143	5.143	5.143
$q_{\mathrm{O_{ec}}}$	5.154	5.154	5.154	5.154	5.154	5.154
$q_{\mathrm{O_{el}}}$	5.145	5.145	5.146	5.145	5.145	5.146
a (Å)	6.998	6.998	6.998	6.998	6.998	6.998
b (Å)	11.235	11.235	11.235	11.235	11.235	11.235
c (Å)	6.923	6.923	6.923	6.923	6.923	6.923
α (°)	107.9	107.9	107.9	107.9	107.9	107.9
β (°)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
γ (°)	113.1	113.1	113.1	113.1	113.1	113.1
Vol (Å^3)	471.8	471.8	471.8	471.8	471.8	471.8

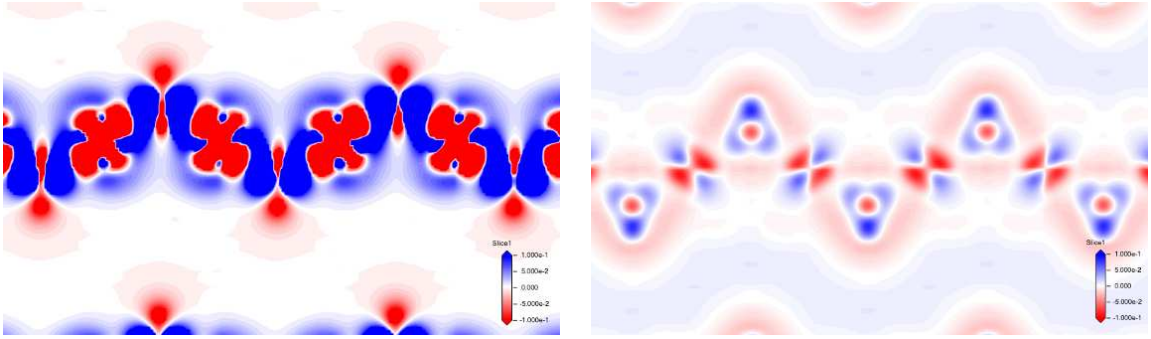
Tab. III.2.6 – Evolution de l'énergie, du moment magnétique, des distances Fe-O, des populations nettes par atome (q), des paramètres de maille et du volume de la maille du **MIL-53(Fe)** en fonction de J et de la méthode de calcul pour une même U_{eff}=5 eV
.

ce qui est négligeable. Des différences encore plus faibles sont par ailleurs notées lorsqu'on compare les méthodes de Liechtenstein et Dudarev pour les mêmes valeurs de U et J (cf. Figure III.2.7).



(a) J = 0.5 eV (b) J = 1.5 eV

Fig. III.2.6 – Densités d'états partielles (atomiques) obtenues par un calcul DFT+U (méthode Liechtenstein) pour un U_{eff} = 5 eV (J = 0.5 eV et J = 1.5 eV).



(a) (b)

FIG. III.2.7 – Différences des densités électroniques obtenues pour un calcul (a) avec la méthode Liechtenstein avec J=0.5 eV et J=1.5 eV ($U_{\text{eff}} = 5\,eV$) et (b) entre la méthode Liechtenstein et la méthode Dudarev pour des valeurs équivalentes de U (= 6 eV) et J (= 1 eV). L'intensité maximale correspond à une différence inférieure à 0.1 électron/Å^3.

Ces résultats justifient donc l'utilisation de la méthode Dudarev dans la suite de notre étude. Néanmoins, il est important de se rappeler que la DFT+U n'est pas une méthode strictement variationnelle et qu'il ne nous sera pas possible de comparer les énergies totales résultant de calculs issus de U_{eff} différents. Une telle dépendance de l'énergie est particulièrement contraignante puisque les paramètres U et J dépendent évidemment du degré d'oxydation du métal de transition. Ainsi pour étudier l'insertion électrochimique de lithium dans le **MIL-53(Fe)**, nous serons contraints d'utiliser la même valeur de U_{eff} pour toutes les structures, bien qu'il faudrait en toute rigueur faire évoluer cette donnée en fonction du degré d'oxydation des ions fer.

III.2.2 Description Théorique du MIL-53(Fe)

Pour accéder à la meilleure description possible du **MIL-53(Fe)**, nous avons suivi l'évolution des paramètres structuraux et électroniques de ce système, en faisant varier le paramètre effectif U_{eff} de la limite DFT ($U_{\text{eff}} = 0$) à la limite fortement corrélée ($U_{\text{eff}} =$ 9 eV), en utilisant la méthode de Dudarev et les fonctionnelles LDA-CA et GGA-PW91.

a Structure Cristalline du MIL-53(Fe)

Comme nous pouvons le voir sur la Figure III.2.8, l'atome de fer est lié à 6 atomes d'oxygène : 2 groupements pontants hydroxo pour les ligands apicaux « O_a » et 4 atomes d'oxygène des carboxylates pour les ligands équatoriaux « O_e ».

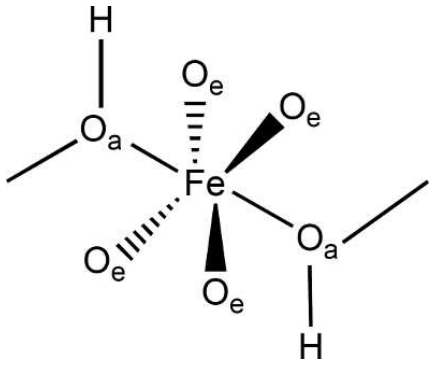


FIG. III.2.8 – Structure locale autour d'un atome fer.

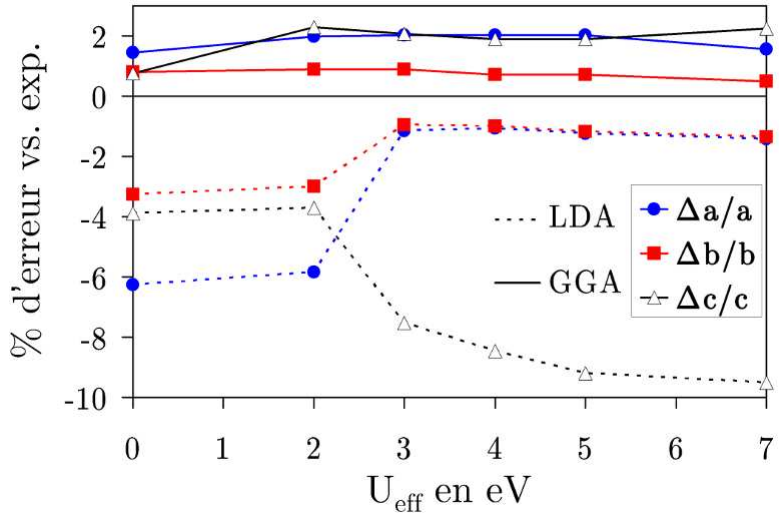


FIG. III.2.9 – Évolution de l'erreur relative par rapport à l'expérience des paramètres de maille en fonction de d'approximation et de U_{eff}.

Sur les Figures III.2.9 et III.2.10, nous avons reporté l'évolution des paramètres de maille et des liaisons Fe-O du **MIL-53(Fe)** par rapport à l'expérience, en fonction du paramètre U_{eff} et des fonctionnelles LDA-CA et GGA-PW91. D'une manière générale, un excellent accord est obtenu avec la fonctionnelle GGA-PW91 qui montre une très légère sur-estimation (de l'ordre de 2 %) des paramètres de maille du **MIL-53(Fe)** qui coïncide parfaitement avec celle de l'environnement local du fer (cf. Figure III.2.10). Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'aucune différence significative n'est observée lorsqu'on passe de la limite DFT ($U_{\text{eff}} = 0\,\text{eV}$) à la limite fortement corrélée ($U_{\text{eff}} = 7\,\text{eV}$).

En revanche, en accord avec la littérature [117] et avec ce que nous avons déjà mentionné plus haut dans la limite DFT ($U = 0$), l'approximation LDA (en traits pointillés sur la figure) sous-estime l'ensemble des paramètres de maille du **MIL-53(Fe)**. L'erreur sur le

paramètre **a** est deux fois plus importante que celle sur les paramètres **b** et **c** pour les valeurs de U_{eff} inférieures ou égales à 2 eV. Ceci est cohérent avec le fait que la direction **a** du réseau cristallin représente principalement les liaisons Métal - Ligand pour lesquelles nous connaissons les limitations de la DFT dans son approche locale. La meilleure reproduction des paramètres **b** et **c** pour de faibles valeurs de U_{eff} est également en parfaite cohérence avec le fait que ces directions correspondent principalement aux liaisons π-conjuguées des ligands organiques (paramètre **b**) et à leur direction d'empilement (interactions de type π-stacking selon le paramètre **c**). Il est intéressant de noter cependant que l'augmentation du paramètre de corrélation U_{eff} conduit à une évolution opposée des paramètres **b** et **c**. Alors que **b** se rapproche de sa valeur expérimentale pour des valeurs de U_{eff} supérieures ou égales à 3 eV, le paramètre **c** subit une contraction importante par rapport à l'expérience.

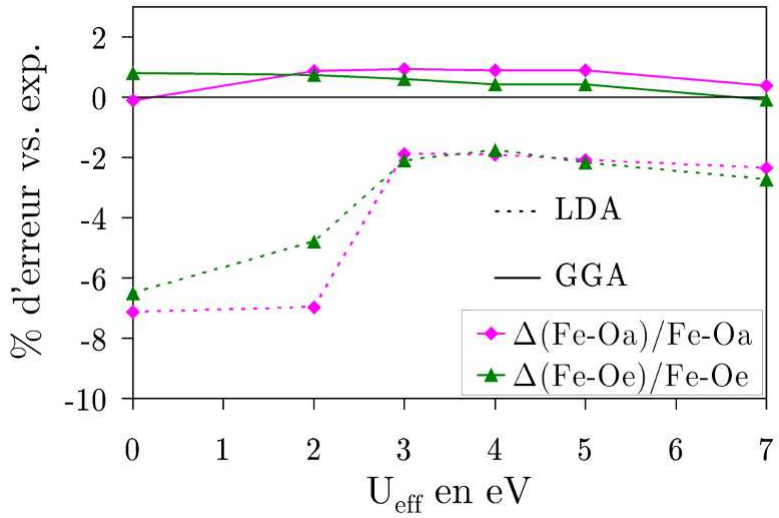


FIG. III.2.10 – Évolution de l'erreur relative par rapport à l'expérience des paramètres locaux en fonction de l'approximation et de U_{eff}.

Plusieurs raisons peuvent être à l'origine d'une telle contraction :

- la taille des pores étant gouvernée principalement par l'orientation des ligands BDC par rapport aux chaînes inorganiques, une variation de l'angle dièdre Fe-O$_{eq}$-C-C peut conduire à un rapprochement des ligands les uns par rapport aux autres ;
- une seconde hypothèse pourrait être liée à une diminution du transfert de charge Fe → BDC du fait de la relocalisation des électrons sur les centres métalliques et donc à une augmentation des interactions entre les ligands organiques (π-stacking) pour compenser ce défaut de charge ;
- l'interaction dipôle-dipôle entre les ions Fe^{+III} d'une chaîne et les ponts hydroxo (HO^-) d'une chaîne voisine pourrait également augmenter avec la valeur de U_{eff}

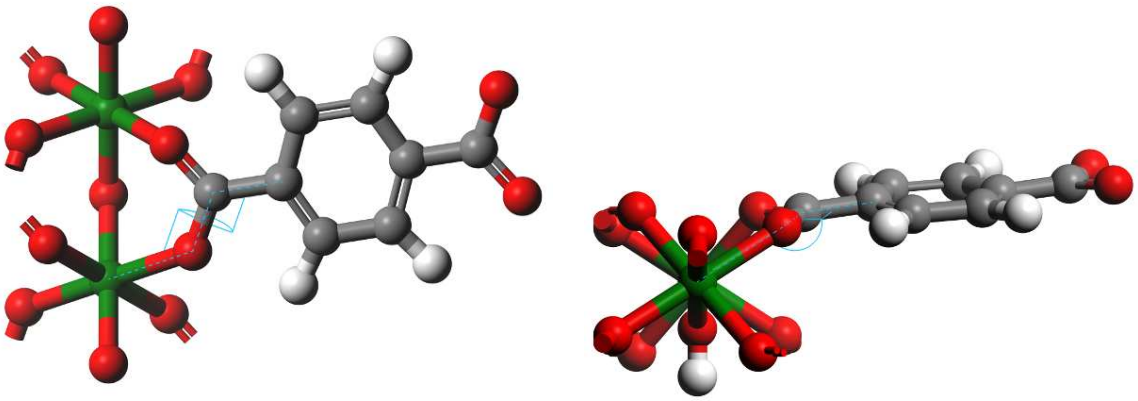
	U=0	U_{eff}=3	U_{eff}=4	U_{eff}=5	U_{eff}=7
a (en Å)	6.451	6.803	6.808	6.796	6.785
b (en Å)	10.786	11.043	11.037	11.019	10.998
c (en Å)	6.500	6.254	6.190	6.141	6.120
α (°)	107.5	106.4	106.3	106.0	106.0
β (°)	90.2	90.1	90.2	90.3	90.4
γ (°)	112.5	114.1	114.0	114.1	114.0
Vol (Å^3)	394.8	407.7	404.2	400.0	397.4
Fe – O_a(Å)	1.824	1.926	1.926	1.923	1.917
Fe – O_{ec} (Å)	1.881	1.969	1.977	1.968	1.957
Fe – O_{el} (Å)	1.868	2.005	2.001	1.999	1.986
Fe-(O_aH)-Fe (°)	124.4	124.0	124.2	124.2	124.4
Newman (°)	-19.9	-18.9	-18.4	-18.6	-18.6
dièdre Fe-O_{eqc}-C-C(°)	-159.1	-154.6	-154.4	-154.0	-154.3
dièdre Fe-O_{eql}-C-C(°)	124.7	117.4	118.3	117.8	118.1
μ_{Fe} (μ_B)	0.880	4.128	4.221	4.310	4.509

TAB. III.2.7 – Evolution des paramètres structuraux et des moments magnétiques locaux sur les ions fer du **MIL53(Fe)** en fonction du paramètre U_{eff} dans l'approche LDA+U. La Figure III.2.11 illustre les différents angles reportés dans ce tableau.

et conduire au rapprochement des chaînes d'oxydes dans la direction **c** du réseau cristallin ;

- enfin, l'augmentation du paramètre U_{eff} pourrait conduire à une transition BS → HS des ions Fe^{+III} et changer la nature des interactions Fe-O, en modifiant notamment l'orientation des octaèdres FeO_5(OH) les uns par rapport aux autres dans la direction des chaînes (**a**).

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons reporté dans le Tableau III.2.7 l'évolution des liaisons Fe-O, de l'angle Fe-(O_aH)-Fe le long des chaînes, de l'angle de torsion (Newman) des octaèdres les uns par rapport aux autres, des angles dièdres Fe-O_{eq}-C-C et du moment magnétique local sur les ions fer, en fonction de U_{eff}. Comme nous pouvons le constater, l'orientation des octaèdres de fer les uns par rapport aux autres dans les chaînes n'évolue pas avec U_{eff}. Ils gardent le même angle Fe-(O_aH)-Fe et le même angle de torsion (Newman) quelle que soit la valeur de U_{eff}. En revanche, les liaisons Fe-O augmentent de façon significative lorsqu'on passe de $U_{\text{eff}} = 0$ à $U_{\text{eff}} = 3\,\text{eV}$. Cette augmentation de la longueur de liaison Fe-O est corrélée à une transition BS → HS sur les ions Fe^{+III} comme en témoignent les moments magnétiques locaux de Fe qui passent de 0.9 μ_B (limite LDA) à 4.5 μ_B (limite fortement corrélée LDA+U). Ainsi, l'occupation des orbi-



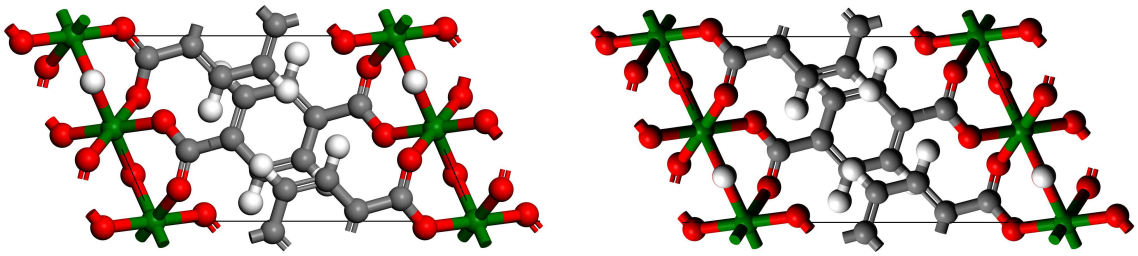
(a) (b)

FIG. III.2.11 – Illustration des différents angles reportés dans le Tableau III.2.7

tales e_g^* des octaèdres $FeO_5(OH)$ augmente le caractère σ anti-liant des interactions Fe-O qui contribue alors à l'allongement de ces liaisons et à un meilleur accord avec les distances expérimentales. Néanmoins, cet allongement de liaison induit une perte de conjugaison π avec les ligands BDC caractérisée par un angle dièdre Fe-O_{eq}-C-C significativement plus faible que la valeur expérimentale. Ceci pourrait être lié à une surestimation du transfert électronique Fe(e_g^*) $\rightarrow$ O_{eq} lors de la transition BS $\rightarrow$ HS, en particulier vers le doublet libre σ de l'oxygène. Ces résultats suggèrent que le trou sphérique d'échange-corrélation de la LDA ne permet pas de reproduire correctement les transferts électroniques Fe(t_{2g}) / Fe(e_g^*) $\rightarrow$ BDC, conduisant à une modification significative de la structure cristalline du composé **MIL-53(Fe)**.

Concernant les interactions dipolaires entre les ions Fe^{+III} et les ponts hydroxo (HO^-), leur contribution au rapprochement des chaînes inorganiques les unes par rapport aux autres dans la direction **c** ne peut pas être clairement mise en évidence : d'une part les calculs des populations orbitalaires en base d'ondes planes ne sont pas pertinents et ne nous permettent pas de réaliser une étude approfondie des variations de charges induites par l'augmentation de U_{eff} sur les différentes liaisons Fe-O. D'autre part, si ces interactions dipolaires étaient prédominantes, alors la contraction du paramètre **c** devrait également être observée en GGA+U, ce qui n'est pas le cas.

Enfin, comme le montre la Figure III.2.12, aucune interaction de type π-stacking n'apparaît lorsqu'on passe de la limite LDA ($U = 0$) à la limite fortement corrélée LDA+U ($U_{\text{eff}} = 7\,\text{eV}$). Ainsi, la stabilité structurale de ces architectures MOFs ne semble pas être gouvernée par ce types d'interactions entre les ligands BDC.



(a) (b)

Fig. III.2.12 – Orientation des cycles aromatiques les uns par rapport aux autres dans la structure du **MIL-53(Fe)** optimisée en LDA (a) et en LDA+U avec $U_{\text{eff}} = 7\,\text{eV}$ (b).

Cette étude du **MIL-53(Fe)** confirme que les fonctionnelles semi-locales de type GGA sont nécessaires pour reproduire les paramètres de maille de cette architecture complexe. Par ailleurs, une valeur de U_{eff} comprise entre 0 et 7 eV permet de reproduire avec un excellent accord la structure cristalline du **MIL-53(Fe)**, à la fois pour les liaisons organiques et pour les liaisons inorganiques. Néanmoins, le moment magnétique local du fer obtenu en DFT est relativement faible par rapport à la valeur théorique attendue, suggérant que le formalisme GGA+U devrait être nécessaire pour atteindre une valeur plus proche de l'expérience.

Avant d'étudier les propriétés rédox de ce système, nous devons donc maintenant choisir la valeur du paramètre U_{eff} qui sera utilisée dans la suite de l'étude, tout en gardant à l'esprit que le degré d'oxydation du fer va nécessairement changer lors de l'insertion électrochimique et que la valeur de U_{eff} pertinente pour reproduire les ions Fe^{+III} ne sera pas nécessairement la même que celle qui permet de reproduire des ions Fe^{+II}.

b État Fondamental du MIL-53(Fe)

Moment Magnétique Local du Fer

Sur la Figure III.2.13, nous avons tracé l'évolution du moment magnétique local du fer en fonction de la valeur du paramètre U_{eff} de la limite DFT à la limite fortement corrélée ($U_{\text{eff}} = 9\,\text{eV}$). Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, une transition bas-spin $\rightarrow$ haut-spin est observée autour de $U_{\text{eff}} \sim 3\,\text{eV}$ avec la LDA+U. Cette transition est néanmoins associée à une mauvaise reproduction de la structure expérimentale du **MIL-53(Fe)** comme nous venons de le voir.

Concernant les résultats GGA+U, le moment magnétique local du fer évolue faiblement d'une valeur minimale de l'ordre de $4\mu_B$ dans la limite DFT à environ $4.5\mu_B$ dans

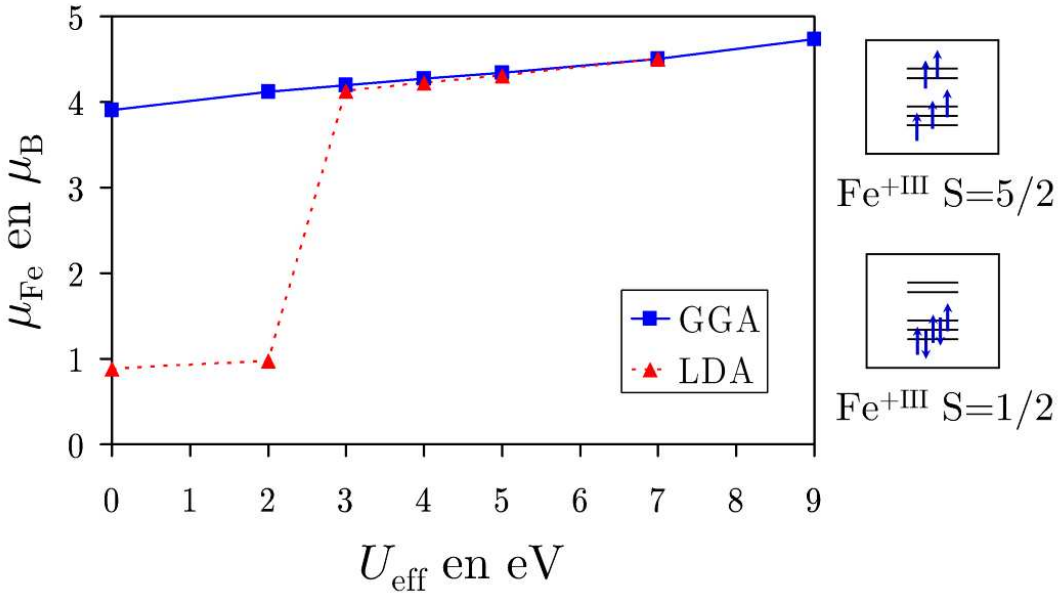


FIG. III.2.13 – Évolution du moment magnétique local des ions fer dans le **MIL-53(Fe)** pour les formalismes LDA+U et GGA+U en fonction de U_{eff}. L'occupation des orbitales locales $3d$ du fer dans un champ octaédrique est représentée à droite de la figure.

la limite fortement corrélée. Ainsi, même si la relocalisation des orbitales Fe($3d$) imposée par l'augmentation du paramètre U_{eff} conduit naturellement à une augmentation de la valeur du moment magnétique local du fer, il est difficile à ce stade de choisir la valeur de U_{eff} la plus pertinente pour reproduire l'état fondamental du système. Pour restreindre cette fenêtre de U_{eff}, nous avons donc étudié l'évolution des ordres magnétiques à longue distance dans le **MIL-53(Fe)** en fonction de U_{eff}.

Ordre Magnétique dans le MIL53(Fe)

Pour étudier les différentes structures magnétiques pouvant être stabilisées dans le **MIL-53(Fe)**, il nous faut d'abord vérifier qu'il n'existe pas de couplage magnétique entre les différentes chaînes inorganiques, et qu'il est donc toujours possible de travailler dans la plus petite maille élémentaire possible, à savoir celle décrite dans le groupe d'espace P_{-1}. Pour cela, nous avons comparé l'énergie (par unité formulaire) des mailles primitive (P_{-1}) et conventionnelle ($C_{2/c}$) pour les différents arrangements de spin possible et pour une valeur de U_{eff} intermédiaire à la fenêtre étudiée ($U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$). Rappelons ici que la maille conventionnelle comprend 4 atomes de fer répartis dans deux chaînes distinctes alors que la maille primitive est deux fois plus petite et ne contient qu'une seule chaîne d'octaèdres de fer.

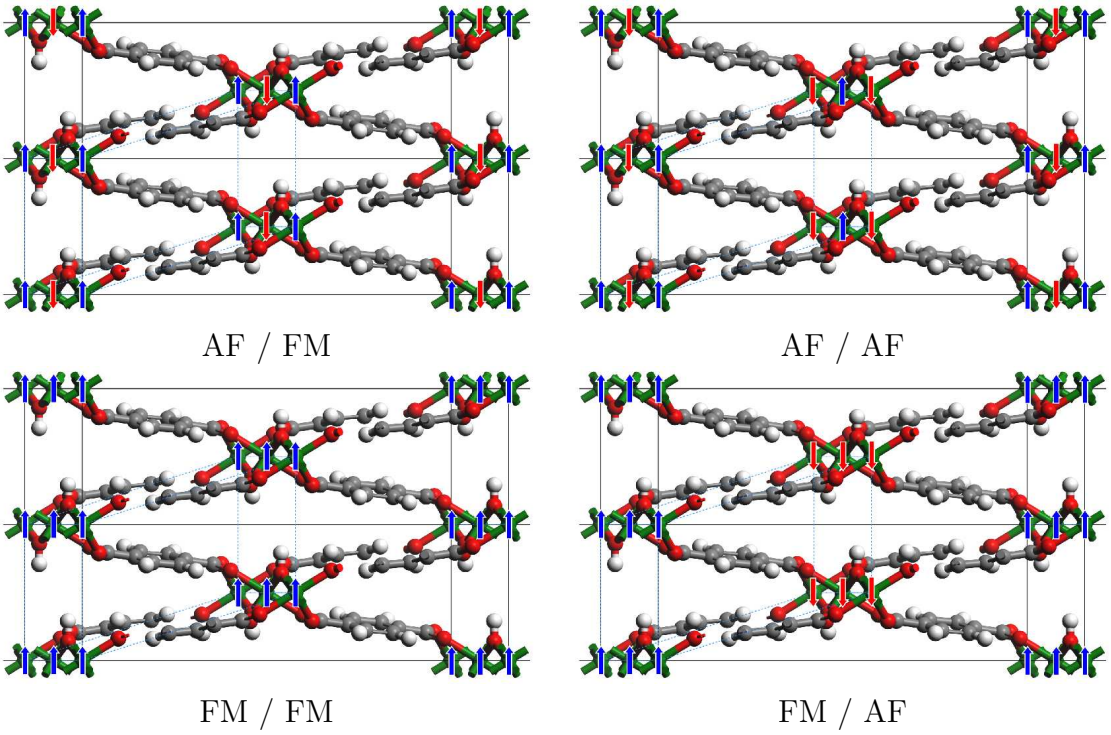


Fig. III.2.14 – Représentation des différents ordres magnétiques dans la maille expérimentale et la maille primitive. Les électrons de spin ↑ des chaînes sont représentés en bleu et les électrons de spin ↓ en rouge.

Nous avons représenté les différents arrangements de spin possibles (ferromagnétique FM et anti-ferromagnétique AF) pouvant exister le long des chaînes et entre les chaînes sur la Figure III.2.14 et nous avons rassemblé les différences d'énergie obtenues par un calcul GGA+U ($U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$) dans le Tableau III.2.8. Notons que du fait de la symétrie de la structure P_{-1}, un couplage FM est imposé entre les chaînes inorganiques. Les deux structures magnétiques pouvant donc être considérées pour cette structure sont celles qui imposent un couplage ferromagnétique ou anti-ferromagnétique entre les ions Fe^{+III} au sein d'une même chaîne. Elles sont notées FM et AF, respectivement. Dans le cas de la structure $C_{2/c}$ en revanche, les chaînes inorganiques peuvent être couplées entre elles de manière FM ou AF, et ceci quel que soit l'arrangement magnétique imposé au départ au sein de chacune des chaînes. Ces différentes structures magnétiques sont notées AF/AF, AF/FM, FM/AF et FM/FM pour distinguer les couplages intra-chaîne/inter-chaînes. Notons que pour l'ensemble des calculs, un moment magnétique maximum de $5\mu_B$ a été imposé au départ.

Comme nous pouvons le constater, une différence d'énergie négligeable de l'ordre de 5 meV par unité formulaire est obtenue entre les structures AF/AF et AF/FM ou entre

Maille	intra	inter	E(meV/U.F.)
P_{-1}	AF	FM	0
P_{-1}	FM	FM	44
$C_{2/c}$	AF	FM	0
$C_{2/c}$	AF	AF	5
$C_{2/c}$	FM	FM	46
$C_{2/c}$	FM	AF	51

TAB. III.2.8 – Différence d'énergie de formation par unité formulaire (U.F.) pour la maille primitive (P_1) et la maille expérimentale ($C_{2/c}$) pour les ordres ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AF) dans les chaînes et entre les chaînes en utilisant un $U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$.

les structures FM/AF et FM/FM. Cela suggère qu'il n'existe aucun ordre magnétique entre les chaînes inorganiques dans ce composé à température nulle pour la valeur de U_{eff} considérée dans les calculs ($= 5\,\text{eV}$) et justifie que nous puissions travailler dans la maille P_{-1} pour la suite de notre étude.

Les résultats montrent en revanche une différence d'énergie significative entre les structures FM et AF au sein des chaînes. L'ordre AF est plus stable que l'ordre FM d'une valeur de $2k_BT$, et ceci quelle que soit la maille considérée (primitive ou conventionnelle). Ce résultat est en accord avec la transition paramagnétique → anti-ferromagnétique observée à basse température (7 K) pour le **MIL-53(Fe)**. [114] Notons que cette différence d'énergie entre l'ordre AF et l'ordre FM au sein des chaînes pourrait correspondre à une borne inférieure. En effet, la fonction d'onde fondamentale associée à l'arrangement AF le long des chaînes étant typiquement multi-déterminantale (antisymétrique de spin), son énergie pourrait être surestimée par une approche mono-déterminantale comme la DFT, en particulier dans le cas d'une forte contamination de spin entre les différents états de spin du système. Pour répondre à cette question, il serait nécessaire d'utiliser des méthodes plus sophistiquées de la chimie quantique, telles que les méthodes *ab initio* multi-référentielles. Ces méthodes sont néanmoins très coûteuses en temps de calcul pour des tailles de systèmes aussi importantes et font par ailleurs appel à une expertise non acquise au cours de ce travail.

Voyons maintenant comment évoluent ces structures magnétiques FM et AF en fonction du paramètre U_{eff}. Comme nous pouvons le voir sur le Tableau III.2.9 la différence d'énergie, calculée par unité formulaire entre les structures AF et FM de la maille primitive, diminue lorsque U_{eff} augmente. Ceci est parfaitement cohérent avec le fait que l'augmentation du paramètre U_{eff} conduit à une relocalisation des électrons sur les centres

U_{eff} (eV)	0	2	3	4	5	7	9
$\Delta_{\text{AF-FM}}$ (meV)	-137	-79	-64	-53	-44	-29	-16

TAB. III.2.9 – Différence d'énergie (par unité formulaire) entre les structures ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AF) le long des chaînes inorganiques, en fonction de U_{eff}.

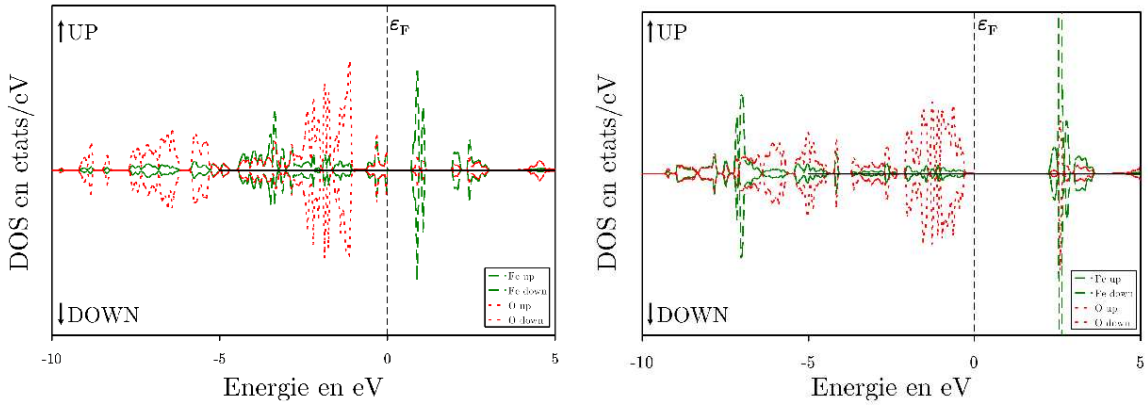
métalliques (qui se traduit par une augmentation du moment magnétique local du fer) et donc par une contraction des orbitales Fe($3d$). La diminution du recouvrement entre les centres métalliques et les ligands oxygène induite par cette contraction tend alors à déstabiliser l'état anti-ferromagnétique au profit d'un état ferromagnétique, même si l'état AF reste favorisé dans tout le domaine de U_{eff} considéré. Une information importante ici est que la stabilisation de l'état AF par rapport à l'état FM devient proche ou inférieure à k_BT à partir de $U_{\text{eff}} = 7\,\text{eV}$. Le **MIL53(Fe)** étant associé à un état fondamental anti-ferromagnétique à basse température, nous pouvons donc borner la limite supérieure $U_{\text{eff}} < 7\,\text{eV}$.

Ces résultats suggèrent donc qu'une valeur de U_{eff} strictement inférieure à 7 eV soit nécessaire pour reproduire à la fois la structure cristalline du **MIL53(Fe)**, la configuration haut-spin des ions Fe^{+III} ainsi que l'état fondamental paramagnétique à température ambiante, et anti-ferromagnétique à basse température de ce système. Qu'en est-il maintenant de la limite inférieure de U_{eff} ?

c Densités d'États et Gaps d'Énergie

Nous avons vu dans la partie méthodologique de ce mémoire, que la DFT+U permet d'obtenir une meilleure estimation des gaps à la fois pour les isolants de Mott-Hubbard et pour les isolants à transfert de charge. Nous avons donc calculé les densités d'états électroniques (en anglais : « *density of states* » ou DOS) du **MIL-53(Fe)** en fonction de U_{eff} pour des valeurs comprises entre 0 et 5 eV, pour la structure magnétique AF dans la maille primitive (P_{-1}). Dans l'approximation GGA (cf. Figure III.2.15.a), les résultats montrent que le **MIL-53(Fe)** est un semi-conducteur à faible gap (de l'ordre de 0.8 eV). La bande d'énergie située au-dessus du niveau de Fermi montre un caractère principalement métallique alors que celle située juste en-dessous du niveau de Fermi montre une contribution équivalente des orbitales du métal et des orbitales des ligands. Dans l'approximation GGA+U en revanche (cf. Figure III.2.15.b), les deux bandes situées de part et d'autre du niveau de Fermi montrent cette fois un caractère principalement métallique pour la plus basse vacante et un caractère principalement ligand pour la plus haute

occupée. Ainsi, en accord avec le fait que la DFT conventionnelle sous-estime les gaps, le **MIL-53(Fe)** est décrit comme un semi-conducteur à faible gap dans l'approximation GGA alors qu'il devient un isolant à transfert de charge dans l'approximation GGA+U. Ce caractère isolant est parfaitement compatible avec les mesures de résistivité effectuées sur ce composé. [112] Malheureusement, aucune mesure expérimentale ne permet à ce jour de confirmer le caractère isolant à transfert de charge de ce système. Notons néanmoins que l'évolution des DOS en fonction de la valeur du paramètre U_{eff} tend à suggérer que le **MIL-53(Fe)** n'est pas un isolant de type Mott-Hubbard, comme ce qui a été proposé en 2007 dans la littérature sur la base de calculs DFT, [112] mais bien un isolant à transfert de charge.



(a) GGA (b) GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$

Fig. III.2.15 – Densités d'états projetées sur les atomes de fer et d'oxygène en GGA (a) et en GGA+U avec U_{eff} =5 eV (b) pour la structure magnétique AF calculée dans la maille primitive. La partie positive correspond aux états de spin UP et la partie négative aux états de spin down. ϵ_F indique le niveau de Fermi.

Il est intéressant de noter que des résultats légèrement différents sont obtenus pour la structure magnétique FM. Pour cette structure FM, le gap d'énergie entre les bandes métalliques occupées et vacantes est nul pour un calcul GGA et suit une évolution similaire à celle mentionnée pour la structure AF lorsque U_{eff} augmente de 0 à 5 eV.

Ainsi, comme nous pouvons le constater sur la Figure III.2.16 pour les deux structures AF et FM, la variation du gap d'énergie en fonction de U_{eff} suit une loi linéaire avec une dépendance en $\sim U_{\text{eff}}/2$ pour des valeurs de U_{eff} inférieures ou égales à 3 eV puis avec une dépendance moins forte de l'ordre de $U_{\text{eff}}/6$ pour des valeurs de U_{eff} supérieures à 3 eV. Cette évolution est en accord avec un caractère isolant à transfert de charge pour les faibles valeurs de U_{eff}. En effet, on s'attend dans ce cas à une déstabilisation en énergie des orbitales métalliques vacantes $U_{\text{eff}}/2$ et à une stabilisation en énergie des orbitales

métalliques occupées de $U_{\text{eff}}/2$, pour conduire à un gap d'énergie entre la plus haute bande occupée (caractère ligand) et la plus basse bande vacante (caractère métallique) de l'ordre de $U_{\text{eff}}/2$.

Au delà de 3 eV, la plus faible évolution du gap en fonction du paramètre U_{eff} peut s'expliquer par une modification de la contribution des orbitales p des ligands dans la bande métallique vacante et donc à une modification des liaisons Fe-O. Ainsi, une contraction des liaisons Fe-O devrait permettre au système de re-délocaliser les électrons sur la liaison Métal-Ligand de façon à minimiser les répulsions électroniques imposées par une plus forte valeur de U_{eff}. Ceci est partiellement confirmé par les longueurs de liaisons Fe-O équatoriales qui tendent à diminuer légèrement au-delà de la valeur $U_{\text{eff}} = 3\,\text{eV}$ (cf. Figure III.2.10).

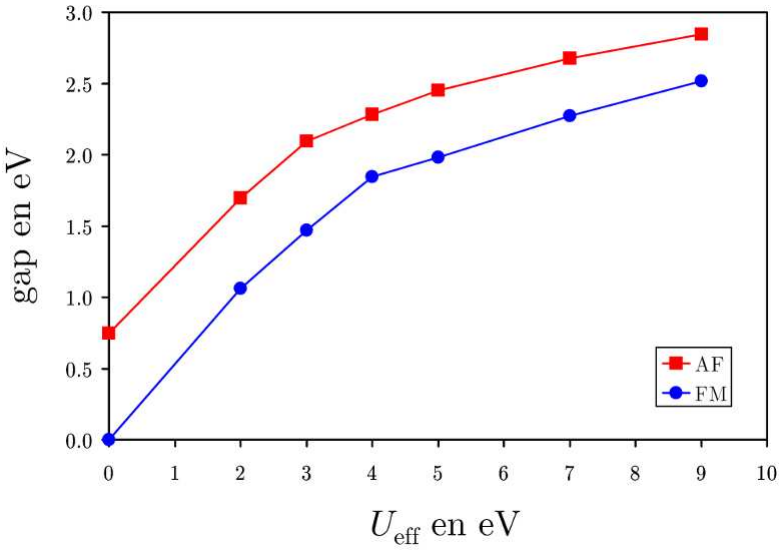
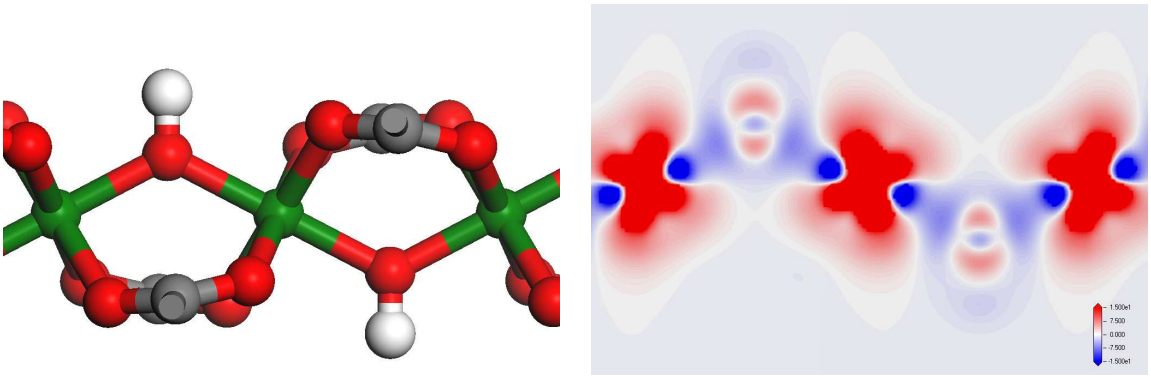


Fig. III.2.16 – Evolution du gap au niveau de Fermi en fonction du paramètre U_{eff} pour les deux structures magnétiques AF et FM.

d Densités Électroniques

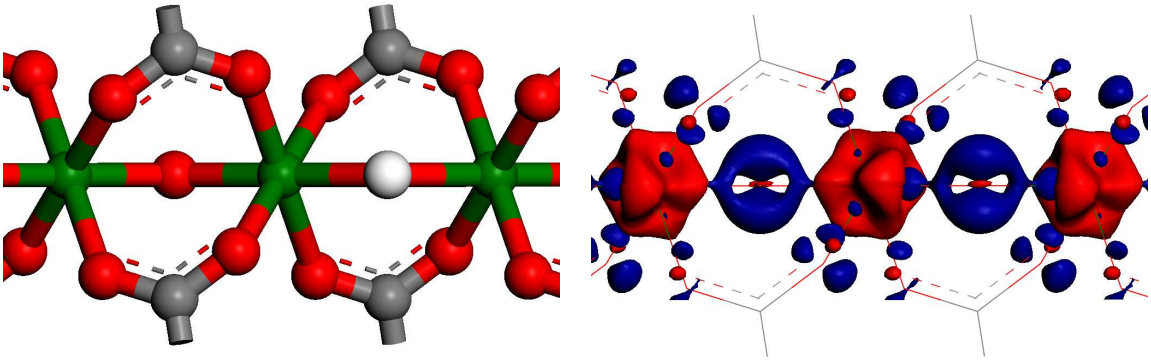
Pour terminer cette étude, nous avons suivi l'évolution des densités électroniques du **MIL-53(Fe)** en fonction de la valeur du paramètre U_{eff}. Pour cela, nous avons soustrait les densités électroniques de la structure magnétique AF calculée pour différentes valeurs de U_{eff}. Pour ce type de calculs, une structure cristalline rigoureusement équivalente doit être considérée pour calculer les différentes densités électroniques avant de les soustraire entre elles. La structure cristalline optimisée en GGA+U pour une valeur $U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$ a donc été choisie comme structure de référence, d'abord parce qu'elle correspond à une

très bonne estimation des paramètres du **MIL-53(Fe)** mais aussi parce que des valeurs de U_{eff} autour de 4 à 5 eV ont déjà été proposées dans la littérature pour différents oxydes de fer.



(a) (b)

FIG. III.2.17 – Carte de différence de densité électronique pour un calcul DFT et DFT+U avec $U_{\text{eff}} = 5$. La couleur rouge représente un gain de densité électronique et la couleur bleu une perte de densité électronique.



(a) (b)

FIG. III.2.18 – Représentation 3D d'une iso-surface de la différence de densité électronique pour un calcul DFT et DFT+U avec $U_{\text{eff}} = 5$. La surface rouge représente l'isosurface positive et la bleu la négative.

Comme le montre la Figure III.2.17, la densité électronique augmente autour du métal de transition alors qu'elle diminue de manière significative sur les liaisons Fe-O lorsqu'on passe de $U_{\text{eff}} = 0$ à 5 eV (notons qu'une évolution similaire mais néanmoins moins prononcée est observée lorsqu'on passe de $U_{\text{eff}} = 0$ à 3 eV ou de $U_{\text{eff}} = 3$ à 5 eV par exemple). Ainsi, dans le formalisme DFT+U, la relocalisation des orbitales $3d$ du fer est associée à une diminution de leur recouvrement avec les orbitales $2p$ des ligands oxygène. L'abaissement en énergie des orbitales $3d$ occupées du fer rend les ions Fe^{+III} légèrement moins

électropositifs vis-à-vis des ligands oxygène, leur permettant alors de récupérer de la densité électronique tout en augmentant le caractère ionique de la liaison Métal-Ligand. Cette relocalisation des électrons du fer autour du métal de transition favorise alors un état fondamental haut-spin puisqu'une mono-occupation des cinq orbitales d du métal correspond à une maximisation de l'énergie d'échange.

III.2.3 Bilan

La confrontation des données expérimentales et des résultats de nos calculs nous amène à considérer qu'une valeur de 5 eV pour le paramètre effectif U_{eff} est une valeur pertinente pour reproduire à la fois la structure cristalline et l'état fondamental du **MIL-53(Fe)**, dans l'approximation GGA. Même si les paramètres structuraux du **MIL-53(Fe)** sont légèrement mieux reproduits avec une valeur de $U_{\text{eff}} = 7$ eV, un état paramagnétique est obtenu pour cette valeur, en désaccord avec l'état anti-ferromagnétique observé experimentalement en dessous de T = 7 K. Pour les valeurs de U_{eff} inférieures à 5 eV, l'état anti-ferromagnétique est cette fois trop stabilisé par rapport à l'état ferromagnétique pour expliquer le comportement paramagnétique du **MIL-53(Fe)** à température ambiante. La Figure III.2.19 présente le diagramme de diffraction expérimental du **MIL-53(Fe)** enregistré après déshydration du matériau (pour vider les pores occupés par des molécules d'eau après la synthèse en phase acqueuse). Ce cliché est comparé à celui simulé pour la structure cristalline optimisée en GGA+U avec une valeur de $U_{\text{eff}} = 5$ eV. Comme nous pouvons le constater, un excellent accord théorie / expérience est obtenu, validant le choix du paramètre U_{eff}.

Notons par ailleurs que cette valeur de 5 eV pour le paramètre U_{eff} est légèrement supérieure à celle utilisée par Ceder *et al.* pour reproduire les potentiels électrochimiques des oxydes et phosphates de fer [93,118] (4.5 eV). Cette différence peut néanmoins s'expliquer par le caractère mono-dimensionnel du **MIL-53(Fe)** (à opposer au caractère bi- ou tridimensionnel des oxydes et phosphates de fer) puisque l'erreur de *self-interaction* de la méthode DFT est connue pour être d'autant plus importante que les entités électroniques corrélées sont isolées les unes de autres dans le réseau cristallin. Ainsi, il est cohérent de devoir utiliser une plus forte valeur de U_{eff} dans le cas du **MIL-53(Fe)** que dans le cas des oxydes et phosphates de fer, ces derniers étant légèrement moins localisés que le premier.

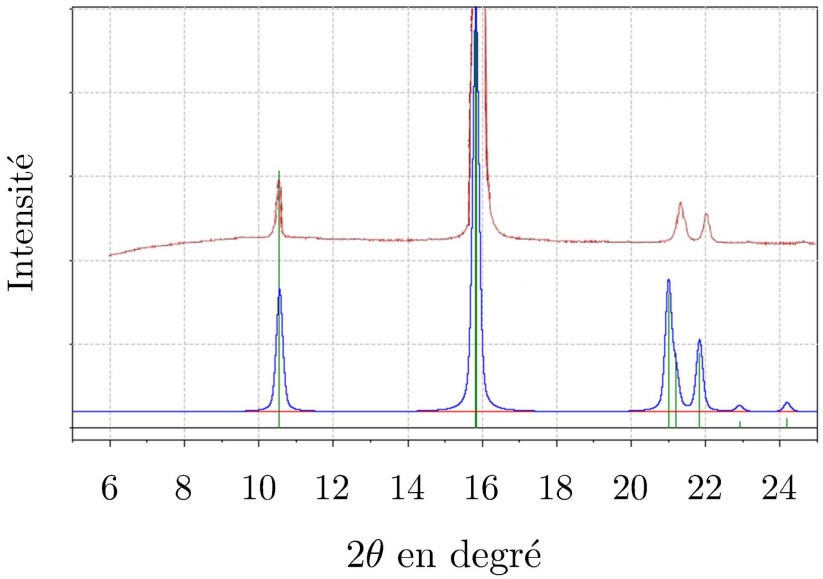


FIG. III.2.19 – Cliché de diffraction de rayons-X expérimental avec une source de radiation Co(K_{α_1}) (haut) et simulé pour la structure cristalline optimisée en GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$ (bas).

III.3 Étude des Propriétés Électrochimiques du MIL-53(Fe)

Intéressons-nous maintenant aux propriétés électrochimiques du **MIL-53(Fe)** vis-à-vis du lithium métal. Comme nous l'avons vu en introduction de ce chapitre, les MOFs ont été proposés pour des applications dans le domaine des batteries Li-Ion pour plusieurs raisons :

- il existe un grand nombre de sites disponibles pour le lithium dans ces systèmes ;
- les ions fer possèdent un haut degré d'oxydation permettant d'envisager leur réduction ;
- les liens organiques pourraient jouer le rôle de tampon pour amortir à la fois les variations de charge et les modifications structurales induites par l'insertion électrochimique ;
- la taille des pores permet d'envisager l'insertion de molécules organiques du solvant qui pourraient alors jouer le rôle de transporteurs de lithium (par solvatation) et améliorer considérablement la cinétique de diffusion du lithium dans ces architectures (meilleur rendement de la batterie).

III.3.1 Réactivité Électrochimique du MIL-53(Fe)

a Rappel des Mesures Éxpérimentales

Rappelons brièvement les données expérimentales dont nous disposons pour l'étude de ce système. La courbe galvanostatique mesurée pour le composé **MIL-53(Fe)** est présentée sur la Figure III.3.1.a. Elle fait apparaître une plus faible insertion électrochimique que celle obtenue pour son homologue fluoré $Li_xFe(OH)_{0.8}F_{0.2}BDC$ et est présentée sur la Figure III.3.1.b . Dans ce dernier, les atomes de fluor viennent substituer environ un pont hydroxo sur 4 le long des chaînes inorganiques dans une distribution statistique. Aucune sur-structure n'a pu être déterminée expérimentalement pour ce matériau, qui présente

par ailleurs les mêmes paramètres de maille et les mêmes environnements locaux des ions Fe^{+III} que le **MIL-53(Fe)** non fluoré. Nous le nommerons par la suite, **MIL-53(FeF$_{0.2}$)** pour le distinguer du **MIL-53(Fe)**. Dans le cadre de l'ANR CondMOFs à laquelle je participe depuis 2007, plusieurs études expérimentales ont été réalisées pour comprendre l'influence du fluor sur la réactivité électrochimique des composés $Li_xFe(OH)_yF_{1-y}BDC$. Les résultats montrent que, quelle que soit la fraction molaire de fluor utilisée dans la synthèse du $Fe(OH)_yF_{1-y}$-BDC, seule la composition $y \approx 0.2$ est stable. Malheureusement, aucune explication n'a pu être avancée pour expliquer la stabilité particulière de cette composition en fluor.

Pour suivre l'évolution de la structure cristalline du matériau de départ en fonction du taux de lithium inséré/extrait, des clichés de diffraction de rayons-X ont été enregistrés *in situ* au cours de l'insertion et de l'extraction électrochimique dans le composé fluoré. Même si ces mesures n'ont pas été réalisées sur le composé non fluoré, elles apportent des informations intéressantes sur les mécanismes électrochimiques impliqués dans ce type de matériaux. Les résultats sont présentés sur la Figure III.3.2. Ils démontrent clairement deux processus électrochimiques distincts au cours de l'insertion : un premier processus entre les compositions en lithium x = 0 et x ≈ 0.2 - 0.3, et un second processus entre les compositions x ≈ 0.3 et x ≈ 0.5. La variation du potentiel au cours de ces deux processus suggère que l'insertion de lithium procède d'abord par un mécanisme monophasé (solution solide et variation monotone du potentiel) puis par un mécanisme biphasé (formation d'une nouvelle phase associée à un plateau de potentiel). Ceci est confirmé par les variations des paramètres de maille au cours de ces deux processus. Le monophasage est associé à une augmentation progressive des paramètres **a** et **c** et à une diminution du paramètre **b**. D'après la structure du matériau de départ, cela correspond à une augmentation des distances Fe-Fe le long des chaînes inorganiques et à l'ouverture des pores (augmentation de **c** couplée à une diminution de **b**). Le biphasage correspond, quant à lui, à la formation d'une nouvelle phase de composition proche de $Li_{0.5}$**MIL-53(FeF$_{0.2}$)**, et à la disparition progressive de la phase $Li_{0.3}$**MIL-53(FeF$_{0.2}$)**. Pour ce processus, aucune variation des paramètres de maille de la phase $Li_{0.3}$**MIL-53(FeF$_{0.2}$)** n'est donc attendue, comme le montre la Figure III.3.2. Concernant le composé non fluoré, il est difficile de savoir si plusieurs processus sont impliqués puisque la courbe galvanostatique (potentiel vs. composition) a été mesurée pour un régime d'insertion très supérieur à celui imposé pour le composé fluoré (hors équilibre).

Un point intéressant à souligner ici concerne la valeur du paramètre **c** qui, même à x = 0 (aucun lithium inséré) est deux fois supérieure à celle du composé anhydre. Ceci montre qu'une ouverture des pores intervient dès l'instant où le matériau de départ est

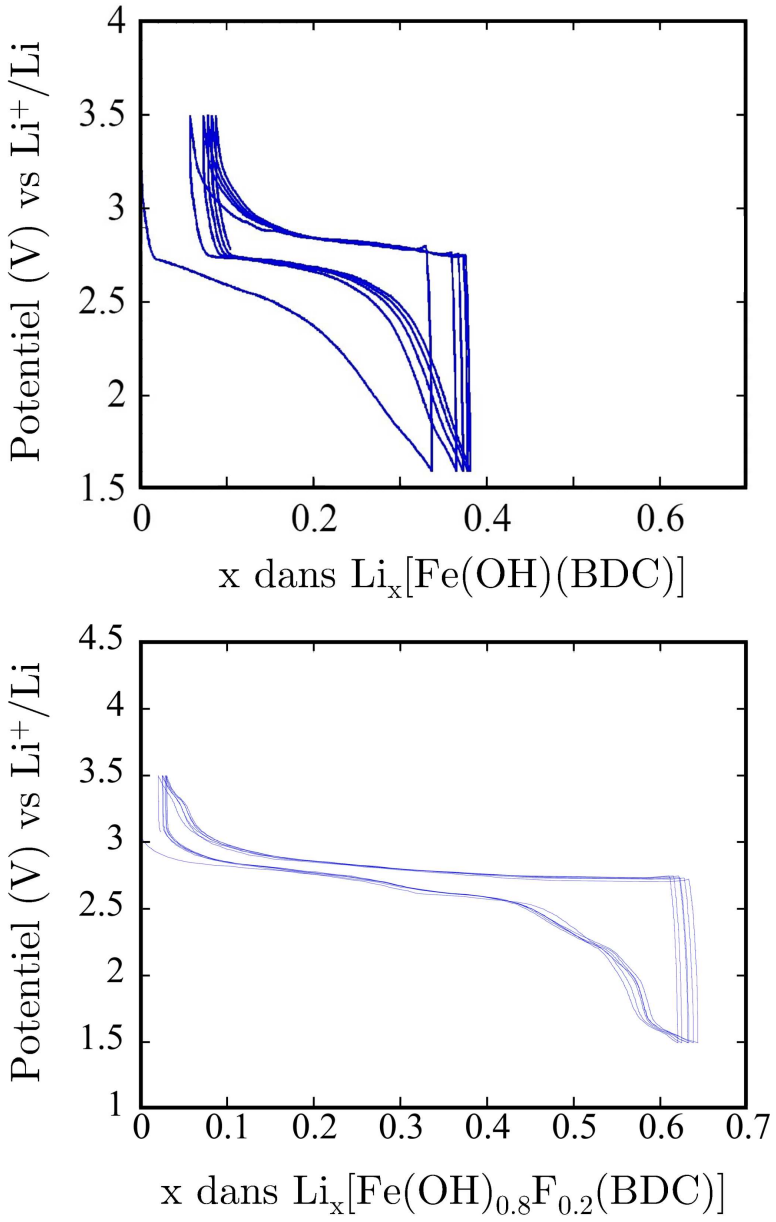


Fig. III.3.1 – Courbes galvanostatiques (potentiel vs. composition) mesurées pour les composés Li_xFeOH-BDC (**MIL-53(Fe)**) et $Li_xFeOH_{0.8}F_{0.2}$-BDC.

placé dans l'électrode, en contact avec l'électrolyte. Le paramètre **a**, caractéristique des chaînes inorganiques, reste quant à lui le même que dans le composé anhydre.

b Approche Théorique

D'un point de vue théorique, plusieurs problèmes vont se poser pour étudier la réactivité électrochimique du **MIL-53(Fe)** ou de son homologue fluoré. Tout d'abord, nous

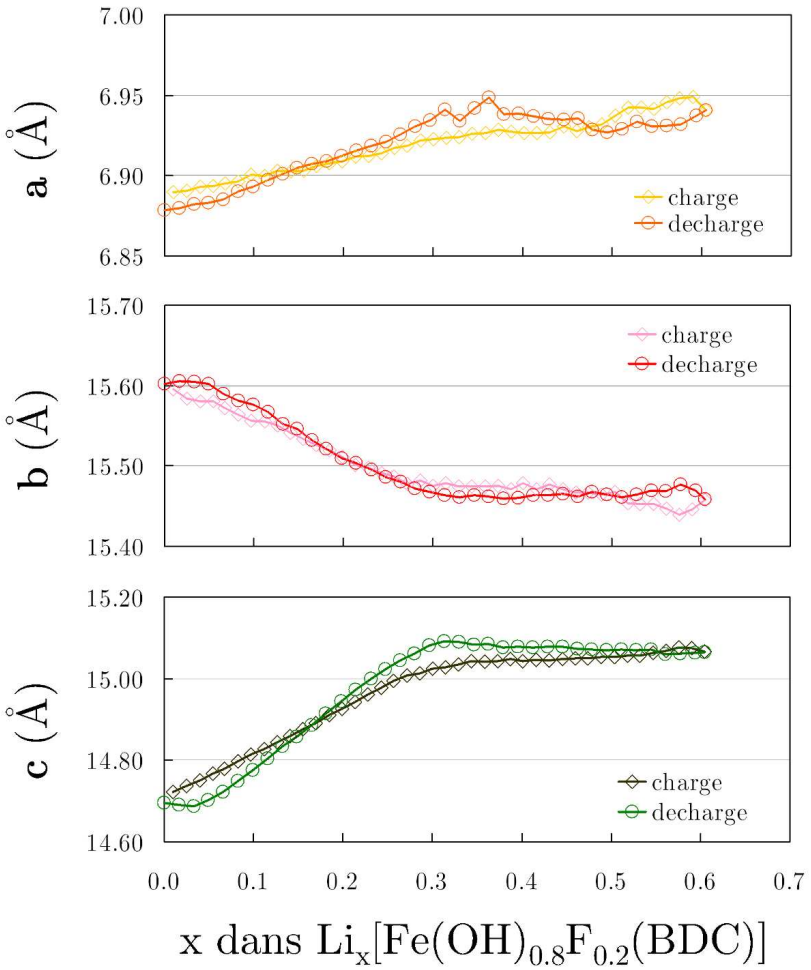


FIG. III.3.2 – Evolution des paramètres de maille de la maille expérimentale ($C_{2/c}$), mesurée *in situ* au cours des processus de décharge (lithiation) et de charge (délithiation) de la batterie.

venons de voir que le caractère uni-dimensionnel des chaînes inorganiques et la nature fortement corrélée des ions ferriques Fe^{+III} nécessitent que nous utilisions le formalisme DFT+U pour reproduire les propriétés structurales et électroniques du **MIL-53(Fe)**. La première bande vacante du **MIL-53(Fe)** étant principalement développée sur les niveaux électroniques locaux du fer, il semble évident que la réduction électrochimique impliquera le métal de transition comme centre rédox principal, au moins dans la première phase d'insertion. On peut donc s'attendre à une variation du degré d'oxydation des ions métalliques et donc à une surestimation du paramètre U_{eff} pour reproduire la structure électronique des phases réduites de la forme Li$_x$**MIL-53(Fe)** ($0 < x < 1$). Même si l'étude du composé fluoré n'a pas été présentée dans le chapitre précédent, nous verrons plus loin que la substitution F/OH ne modifie pas la valeur de U_{eff} déterminée pour le composé non

fluoré.

Une autre difficulté, cette fois numérique, est liée à la taille du système qui ne nous permettra pas d'étudier un grand nombre de compositions en lithium. En effet, en travaillant dans la maille primitive du **MIL-53(Fe)**, seules les compositions x = 0, $\frac{1}{2}$ et 1 pourront être étudiées, ce qui limite considérablement le champ d'étude. Par ailleurs, l'étude du composé fluoré est exclue puisqu'elle impose de travailler dans une maille élémentaire au moins deux fois supérieure à celle du **MIL-53(Fe)**. En effet, même si la maille conventionnelle constituée de 4 atomes de fer pourrait permettre de traiter la composition $Fe(OH)_{0.75}F_{0.25}$-BDC, elle n'est pas suffisamment étendue pour introduire une distribution (même ordonnée) des atomes de fluor sur deux chaînes différentes et ne peut conduire à des résultats pertinents. L'utilisation de mailles cristallines plus grandes n'étant pas numériquement envisageable, nous avons limité notre étude au composé **MIL-53(Fe)** non fluoré et à ses formes réduites Li_x**MIL-53(Fe)** ($0 < x < 1$).

Pour remédier au problème de composition en lithium, nous avons choisi d'étudier la réduction du **MIL-53(Fe)**, en ajoutant d'abord des électrons au système (sans ions Li^+) avant d'ajouter dans un second temps les atomes de lithium sur les différents sites accessibles. Ceci peut être réalisé en utilisant une technique simple implémentée dans le code VASP, basée sur le modèle du Jellium [119, 120] et qui consiste à garantir l'électroneutralité de la maille en compensant la charge électronique additionnelle par un fond continu. L'utilisation de cette technique va alors nous permettre d'accéder à des pas plus fins de réduction et de séparer les effets purement électroniques, des effets ioniques.

III.3.2 Hypothèses de Travail

a Chaînes de Spin

D'une manière générale, les électrochimistes ont tendance à associer une bonne réversibilité des processus électrochimiques à une bonne conductivité électronique du matériau hôte. Or nous venons de voir qu'un système décrit par des chaînes inorganiques dans lesquelles les ions Fe^{+III} (HS) sont couplés entre eux par une interaction anti-ferromagnétique (ici faible *via* un pont hydroxo), est un système parfaitement isolant (à température nulle). L'insertion électrochimique du lithium, si elle devait être favorisée par un comportement délocalisé (conducteur électronique) supposerait alors que l'état fondamental du **MIL-53(Fe)** ne soit pas anti-ferromagnétique à température ambiante. En effet, comme le

montre le schéma qualitatif de la Figure III.3.3, aucune délocalisation électronique ne peut être attendue au sein des chaînes lorsqu'une fraction d'électron est ajoutée à une chaîne d'ions Fe^{+III} couplés de manière AF. En revanche, dans le cas où les ions fer de la chaîne seraient couplés de manière ferromagnétique, une délocalisation électronique pourrait s'établir le long des chaînes. Sachant que le composé **MIL-53(Fe)** est paramagnétique à température ambiante, une délocalisation électronique, même très faible peut être envisagée le long des chaînes inorganiques. Cependant, l'état paramagnétique ne pouvant être traité en tant que tel dans les calculs, nous serons amenés à étudier, pour chaque composition en lithium considérée, les différents arrangements de spin FM/AF possibles au sein des chaînes pour accéder à l'état fondamental des systèmes réduits Li_x**MIL-53(Fe)** ($0 < x < 1$). Dans le cas où l'écart énergétique entre les états FM et AF sera inférieur à 1 ou 2 k_BT, un comportement paramagnétique sera admis (à température ambiante).

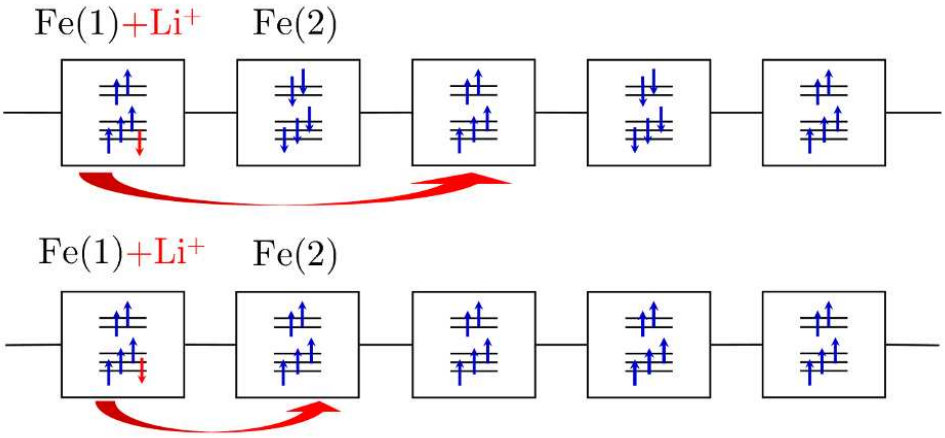
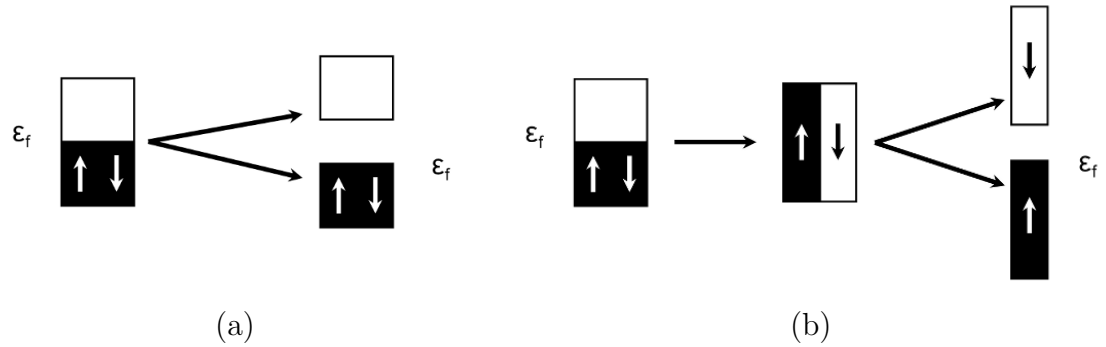


Fig. III.3.3 – Schéma d'une chaîne d'ions Fe^{+III} haut-spin couplés entre eux par une interaction antiferromagnétique (haut) et ferromagnétique (bas). Les électrons de la chaîne sont représentés en bleu et la fraction d'électron ajoutée par insertion électrochimique est représentée en rouge.

b Peierls et Spin-Peierls

Si, comme nous venons d'en faire l'hypothèse, les chaînes inorganiques présentent une délocalisation électronique non négligeable dans la direction **a** du réseau cristallin, alors nous ne pouvons écarter l'apparition d'instabilités électroniques du type Peierls ou spin-Peierls au cours de l'insertion électrochimique. En effet, les conducteurs uni-dimensionnels sont connus pour être instables vis-à-vis d'une transition métal-isolant du premier ordre, associée à la condensation d'une onde de densité de charge (ODC : Peierls) ou d'une

onde de densité de spin (ODS : spin-Peierls) dans le réseau. [121] Les ondes de densité de charge ou de spin reflètent une périodicité électronique du réseau différente de la périodicité cristalline et leur condensation (sur-structure) intervient dès lors que les couplages électron-phonon (ODC) ou électron-électron (ODS) deviennent significatifs devant les intégrales de saut. Ainsi, un système uni-dimensionnel dont la bande de conduction est $\frac{1}{n}$-remplie pourra accommoder une n-mérisation de son réseau et stabiliser ainsi son énergie électronique en ouvrant un gap au niveau de Fermi (transition Métal-Isolant), comme le montrent les schémas de la Figure III.3.4.



e

Fig. III.3.4 – Représentation schématique d'une transition de Peierls (a) et d'une transition de spin-Peierls (b). La première correspond à l'ouverture d'un gap de charge tandis que la seconde correspond à l'ouverture d'un gap de spin.

Dans le cas du **MIL-53(Fe)**, il est donc tentant de penser que ce type d'instabilité électronique pourrait être à l'origine de sa faible capacité ($\approx$ 0.4-0.6 Li / UF) puisqu'une insertion électrochimique d'environ 0.5 Li par atome de fer pourrait alors correspondre à un $\frac{1}{2}$-remplissage de la bande rédox et donc à une dimérisation de liaison (Peierls) ou de site (spin-Peierls) le long des chaînes inorganiques. D'un point de vue théorique, l'occurrence ou non de ce type de transition pourra être facilement vérifiée par des relaxations structurales et par l'étude des densités d'états des phases lithiées Li_x**MIL-53(Fe)** ($0 < x < 1$).

c Valence Mixte

Dans le même ordre d'idée que les transitions de type Peierls et spin-Peierls, nous pouvons penser à la stabilisation d'un état de valence mixte pour rationaliser la faible capacité du **MIL-53(Fe)** vis-à-vis du lithium. D'une certaine manière, on retrouve certaines similitudes entre les différentes classifications des états de valence mixte proposées par Robin et Day [122] et les transitions Métal-Isolant de type Peierls et spin-Peierls en

ce sens que les premières peuvent être vues comme des instabilités électroniques à plus courte portée que les secondes. La Figure III.3.5 représente schématiquement les différents états de valence mixte pouvant être stabilisés pour un dimère de fer.

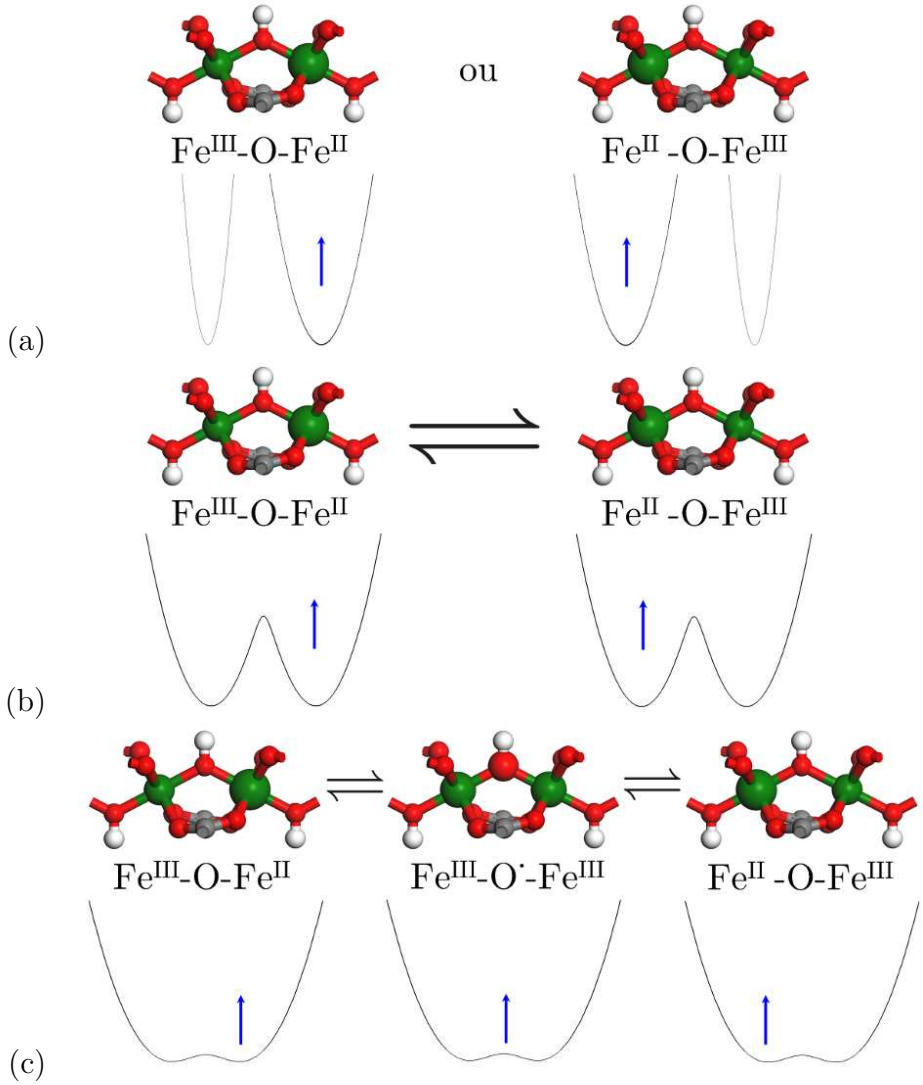


Fig. III.3.5 – Représentation schématique des surfaces d'énergie potentielle pour les 3 comportements de valence mixte différents (d'après la classification de Robin-Day), (a) Classe I, (b) Classe II et (c) Classe III.

- Dans les composés à valence mixte de classe I (cf. Figure III.3.5.a), aucune délocalisation électronique n'est possible entre les deux centres métalliques (pour des raisons de symétrie et/ou de distance) et l'électron supplémentaire est localisé sur un seul des deux centres métalliques, conduisant alors à la réduction d'un Fe^{+III} en Fe^{+II} . Cette localisation électronique s'accompagne alors d'une distorsion locale

autour de l'ion ferreux.

- Dans les composés à valence mixte de classe III (cf. Figure III.3.5.c), l'interaction entre les deux centres métalliques conduit à une délocalisation de l'électron supplémentaire sur le dimère et à une réduction partielle des deux ions Fe^{+III} en $Fe^{+2.5}$. Dans ce cas, les deux atomes de fer sont indissociables et leur environnement est totalement symétrique.

- Enfin, les composés à valence mixte de classe II (cf. Figure III.3.5.b) correspondent à une situation intermédiaire aux deux précédents cas de figure. Dans ce cas, l'environnement des deux centres métalliques reste généralement symétrique et l'électron supplémentaire peut, selon les conditions expérimentales, être piégé sur l'un des deux centres métalliques ou se délocaliser sur le dimère (par activation thermique ou photochimique par exemple). Ce dernier cas requiert évidemment un traitement théorique plus sophistiqué que les deux premiers puisqu'il suppose que les grandeurs locales responsables de la localisation (répulsions électron-électron) et de la délocalisation (intégrales de saut) sont du même ordre de grandeur.

III.3.3 Réduction du MIL-53(Fe) par un Électron

Intéressons-nous tout d'abord à la réduction électronique du **MIL-53(Fe)** en ajoutant une fraction d'électron n au système pour former le système réduit **MIL-53(Fe)**$^{n-}$.

a Calculs à Géométrie Fixe

Tout d'abord, nous avons étudié les changements électroniques qui se produisent à géométrie fixe pour les deux structures magnétiques AF et FM calculées à $U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$ en fonction de n. Pour cela, nous avons utilisé la technique du Jellium avec un pas de 0.125 électron par unité formulaire (UF = Fe(OH)BDC). Nous avons ensuite suivi l'évolution des populations atomiques et des moments magnétiques locaux des deux atomes de fer (Fe1 et Fe2) présents dans la maille primitive (P_{-1}) du **MIL-53(Fe)**$^{n-}$ en fonction de la charge additionnelle (n). Notons que dans le cas présent où la géométrie est fixée, les calculs de population par atome sont pertinents puisque les intégrations de densité sont effectuées dans le même rayon de sphère atomique, et ceci quelle que soit la charge additionnelle considérée.

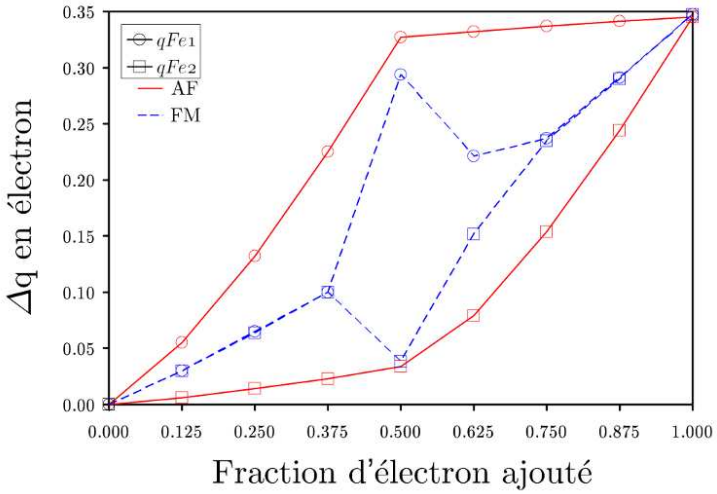


FIG. III.3.6 – Variation de la population nette totale des ions métalliques Fe1 et Fe2 pour les structures magnétiques AF et FM calculées à géométrie fixe en GGA+U ($U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$) en fonction de la fraction d'électron ajoutée par UF (donc par atome de fer).

Structure Magnétique AF Comme nous pouvons le constater sur la Figure III.3.7, la réponse du système à une charge additionnelle n'est pas similaire selon l'ordre magnétique AF ou FM imposé au départ dans les chaînes inorganiques. Pour les calculs AF, la fraction d'électron ajoutée se localise uniquement sur un des deux ions métalliques, conduisant à une réduction progressive de la moitié des ions ferriques de la maille primitive en ions ferreux (Fe1). Ceci est cohérent avec la localisation électronique attendue pour la réduction d'une chaîne d'ions Fe^{+III} (HS) couplés par une interaction AF (cf. Figure III.3.3). Au-delà de 0.5 é./UF (1 é./2Fe), la localisation s'effectue alors sur l'autre ion métallique pour conduire à la réduction totale des Fe^{+III} en Fe^{+II}.

Ces localisations électroniques s'accompagnent naturellement d'une diminution du moment magnétique local, d'abord sur le Fe1 puis sur le Fe2, en accord avec une occupation d^6 de leurs orbitales atomiques. Notons qu'aucune transition HS/BS n'est observée en fonction de la fraction d'électron ajoutée puisque le moment magnétique local reste globalement proche de la valeur attendue pour une configuration électronique $t_{2g}^4 e_g^2$ (S = 4/2) à $n = 0.5$ é./UF pour le Fe2 et à $n = 1$ é./UF pour les Fe1 et Fe2. Ce dernier résultat semble confirmer les mesures de spectroscopie Mössbauer [112] effectuées *in situ* au cours de l'insertion électrochimique qui montrent que la réduction $Fe^{+III} \rightarrow Fe^{+II}$ s'effectue avec la conservation de la configuration HS pour les deux centres métalliques.

Structure Magnétique FM Pour la structure magnétique FM en revanche, la charge additionnelle se répartit de manière équivalente sur les deux ions fer jusqu'à une valeur

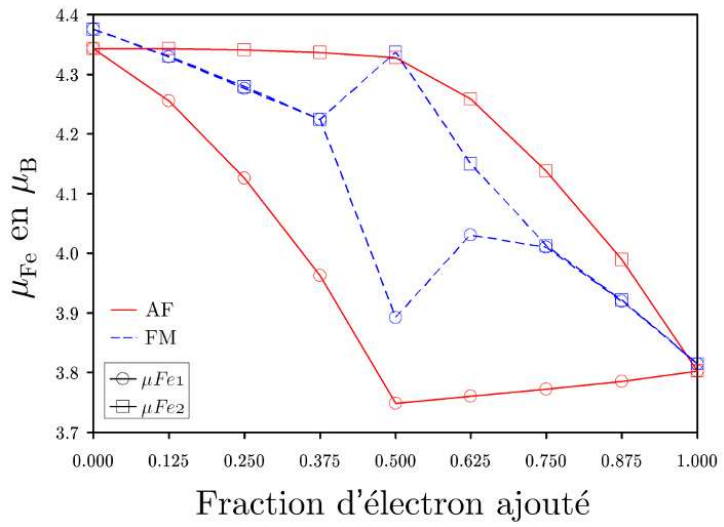


FIG. III.3.7 – Variation du moment magnétique local sur les ions métalliques Fe1 et Fe2 pour les structures magnétiques AF et FM calculées à géométrie fixe en GGA+U ($U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$) en fonction de la fraction d'électron ajoutée par UF (donc par atome de fer).

n/UF	0.000	0.125	0.250	0.375	0.500	0.625	0.750	0.875	1.000
SF-ΔE (meV)	-44.0	67.6	107.3	122.1	140.5	182.5	222.1	241.1	252.8
SR-ΔE (meV)	-44.0	4.1	5.3	3.5	2.1	4.0	0.2	0.9	-2.6

TAB. III.3.1 – Différences d'énergie calculées en GGA+U ($U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$) entre les ordres AF et FM (E(AF)-E(FM)) à structure fixe (SF-ΔE) ou après relaxation structurale (SR-ΔE).

légèrement inférieure à $n = 0.5$/UF. Dans ce cas, une délocalisation électronique se produit entre deux ions Fe^{+III-n} (schéma de la Figure III.3.3) ou avec la stabilisation d'un état de valence mixte de classe II ou III (schéma (b) ou (c) de la Figure III.3.5). Notons cependant que le fait de travailler à géométrie fixe pourrait induire une stabilisation artificielle de l'état de valence mixte délocalisé. À 0.5 é./UF (1 é./2Fe), on observe une transition d'un état délocalisé sur les deux centres métalliques de la maille primitive à un état localisé proche de celui obtenu pour la structure AF pour le même n. Ainsi on assiste à une dismutation $2Fe^{+2.5} \rightarrow Fe^{+II}(HS) + Fe^{+III}(HS)$ et on passe d'un état de valence mixte de classe II ou III à un état de valence mixte de classe II ou I. De manière assez surprenante, on retrouve un état délocalisé au delà de $n = 0.75$ é./UF (1.5 é./2Fe). Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'un état d'oxydation moyen $Fe^{+2.25}$ n'est pas connu pour être particulièrement stable dans le cas d'un dimère de valence mixte. Ceci fait plutôt penser à une instabilité électronique de type ODS autour de la valeur $n = 0.5$ é./UF.

b Calculs Totalement Relaxés

Pour vérifier la stabilité surprenante de l'état FM par rapport à l'état AF, nous avons relaxé les structures cristallines du **MIL-53(Fe)**$^{n-}$ pour chaque valeur de n. Les résultats reportés dans le Tableau III.3.1 confirment la plus grande stabilité de l'arrangement FM le long des chaînes inorganiques, avec cependant un écart énergétique (SR-ΔE) beaucoup moins important que précédemment (SF-ΔE) entre les deux structures magnétiques. Il est inférieur à k_BT dans tout le domaine de réduction électronique, s'inversant même au profit de l'arrangement AF pour $n = 1$. Ceci suggère un état paramagnétique du **MIL-53(Fe)**$^{n-}$ dans tout le domaine de réduction considéré, compatible avec une délocalisation électronique le long des chaînes, même faible.

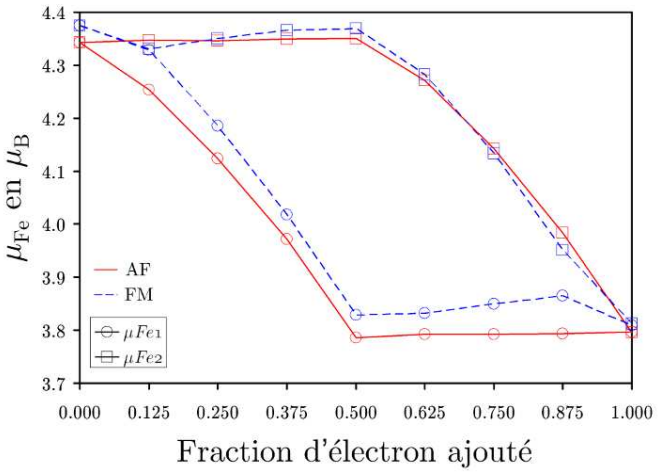
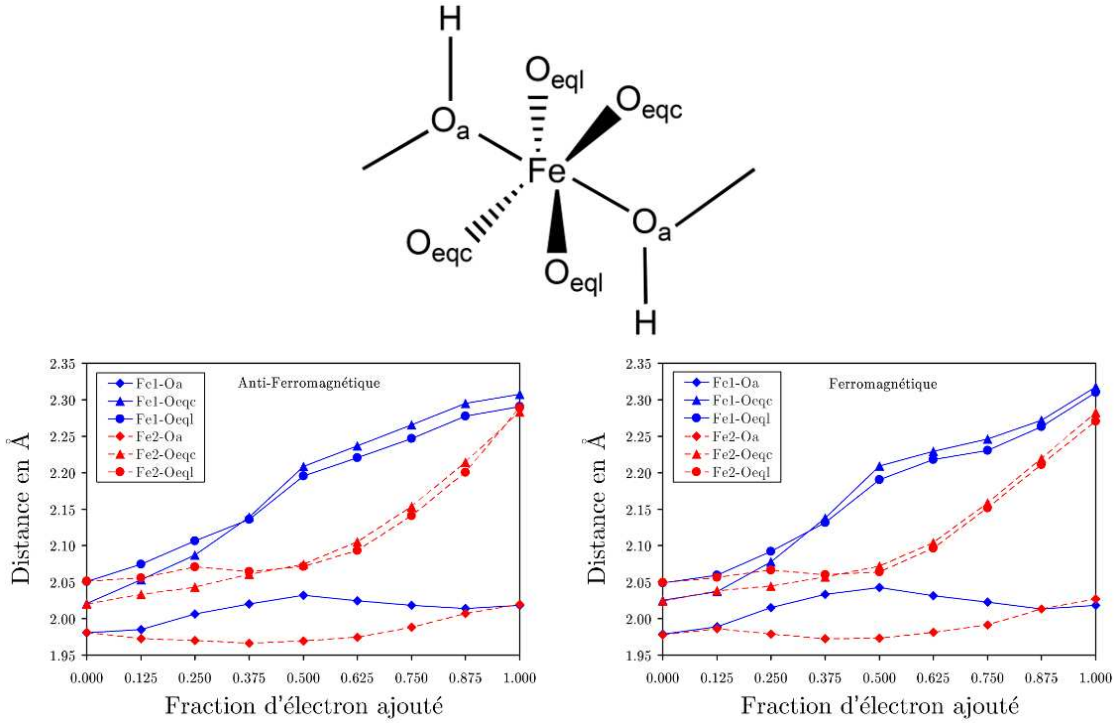


Fig. III.3.8 – Variation du moment magnétique local des ions Fe1 et Fe2 pour les ordres AF et FM en fonction de la fraction d'électron ajoutée pour les structures relaxées.

Les moments magnétiques sur les ions Fe1 et Fe2 varient de manière très similaire à l'étude précédente pour la structure AF mais sont légèrement différents pour la structure FM (cf. Figure III.3.8). [1] Les résultats FM sont équivalents à ceux obtenus à géométrie fixe pour des faibles ($n < 0.25$ é./UF) et forts ($n > 0.75$ é./UF) taux de réduction et différents pour les taux intermédiaires. Ce résultat suggère que l'instabilité électronique du système vis-à-vis d'une localisation électronique sur l'un des deux fer existe sur un plus grand domaine de réduction que celui observé à géométrie fixe.

L'analyse de l'environnement local des ions fer en fonction de n montre que les variations de moment magnétique sont directement corrélées aux variations des liaisons Fe-O des octaèdres de fer. La symétrie ponctuelle autour d'un atome de fer (C_i) étant conservée en fonction de n, nous n'avons représenté que les liaisons différentes par symétrie

[1] Notons que dans le cas des structures relaxées, les calculs de populations ne sont plus pertinents.



(a) AF (b) FM

FIG. III.3.9 – (a) Structure locale du fer. (b) Variation des distances fer-oxygène pour l'ordre FM en fonction de la fraction d'électron ajouté pour les structures relaxées.

sur le graphique de la Figure III.3.9. Comme nous pouvons le voir, les liaisons Fe-O$_{eq}$C équatoriales des octaèdres de fer réduits subissent des variations plus importantes que les liaisons Fe-O$_a$H apicales. Elles s'allongent de manière significative avec n (8 % en passant de Fe^{+III} à Fe^{+II}) bien que formellement l'électron ajouté se trouve dans des orbitales de type t_{2g} (majoritairement) qui ne sont que légèrement anti-liantes (π) avec les orbitales de l'oxygène. Par ailleurs, au cours de leur réduction électronique, les octaèdres de Fe^{+II} tendent vers une symétrie proche de D_{4h} dans laquelle les quatre liaisons Fe-O$_{eq}$ équatoriales deviennent quasi-équivalentes pour les ions ferreux, et ceci quelle que soit la structure magnétique considérée.

De manière assez surprenante, ces (relativement faibles) variations locales de liaison Fe-O s'accompagnent d'une très grande variation du volume de la maille et plus particulièrement du paramètre **c** qui contrôle la taille des pores (cf. Figure III.2.1). Ce paramètre double presque lorsqu'on passe de 0 à 0.5 é./UF alors qu'il évolue de manière moins importante lorsqu'on passe de 0.5 à 1 é./UF (cf. Tableaux III.3.2 et III.3.3). Ainsi, les angles dièdres (Fe-O$_{eqc}$-C-C et Fe-O$_{eql}$-C-C) entre le plan équatorial des octaèdres de fer et les ligands BDC gouvernent la position des chaînes inorganiques les unes par rapport aux autres

é./UF	0.000	0.125	0.250	0.375	0.500	0.625	0.750	0.875	1.000
a (Å)	7.022	7.038	7.111	7.152	7.192	7.213	7.250	7.299	7.334
b (Å)	11.230	11.302	11.350	11.386	11.453	11.530	11.635	11.761	11.972
c (Å)	6.892	8.054	8.332	10.055	12.012	14.170	14.355	14.566	15.741
α (°)	107.9	110.5	110.9	115.1	120.1	126.6	126.9	127.4	131.2
β (°)	90.0	90.7	91.3	92.6	93.8	93.4	93.0	92.3	89.4
γ (°)	113.3	111.5	111.0	108.9	106.9	105.9	106.1	106.5	108.1
Vol (Å^3)	470.6	550.7	577.7	685.6	791.8	871.6	891.5	915.2	950.4

Tab. III.3.2 – Paramètre de maille pour la structure AF.

é./UF	0.000	0.125	0.250	0.375	0.500	0.625	0.750	0.875	1.000
a (Å)	6.992	7.062	7.121	7.173	7.219	7.231	7.266	7.309	7.365
b (Å)	11.245	11.330	11.420	11.559	11.720	11.794	11.835	11.911	12.009
c (Å)	7.317	8.443	8.741	10.555	12.652	14.468	14.740	14.915	15.097
α (°)	108.9	111.9	112.9	118.2	124.2	129.1	129.4	129.4	129.4
β (°)	90.1	90.0	89.0	87.5	86.1	86.8	87.7	88.4	88.8
γ (°)	112.5	111.4	111.5	110.6	110.4	109.9	109.3	108.8	108.6
Vol (Å^3)	497.5	576.2	602.6	714.1	818.7	879.2	899.2	921.5	946.7

Tab. III.3.3 – Évolution des paramètres de maille pour la structure FM en fonction de n (é./UF).

dans la maille, comme nous l'avons déjà mentionné dans la section précédente (description LDA+U). Ils passent d'une valeur de l'ordre de 150-160° à $\approx$ 180° et permettent alors aux chaînes inorganiques de retro-céder une partie de la charge additionnelle aux ligands BDC par des mécanismes de rétro-donation π Fe-O$_{eq}$, même si la faible contribution des orbitales $2p$ de l'oxygène (polarisée par les BDC) diminue significativement le transfert de charge M $\rightarrow$ L.

c Bilan

Nous venons de voir que la réduction électronique du **MIL-53(Fe)** se traduit par une localisation de l'électron supplémentaire sur un seul des deux ions Fe^{+III} et par la stabilisation d'un état de valence mixte Fe^{+III}/Fe^{+II}. Cet état de valence mixte serait de classe II ou classe III pour une réduction inférieure à 0.25 é./UF (délocalisation d'un 1/2 électron sur les deux ions Fe^{+III} de la maille primitive) avant d'être stabilisé en classe I au delà de cette valeur. Ce résultat apparaît parfaitement cohérent avec une insertion électrochimique monophasée (classe II) pour une composition en lithium inférieure ou

égale à 0.25 (à comparer à la valeur x = 0.3 observée expérimentalement pour le composé fluoré Li_x**MIL-53(FeF$_{0.2}$)**) puis avec une insertion biphasée (classe I) au delà de 0.25 é./UF. Ceci est également cohérent avec le fait que la structure de bandes du matériau neutre montre des dispersions de bandes faibles dans la direction des chaînes (comme nous le verrons plus loin) qui s'opposent à une délocalisation électronique à longue portée dans ce matériau (cf. Figure III.4.1). Enfin, les mesures Mössbauer présentées sur la Figure III.3.10 font bien apparaître l'ion ferreux pour la composé en lithium x = 0.3 (pour le Li_x**MIL-53(FeF$_{0.2}$)**) en accord avec la localisation électronique d'un électron sur 4 atomes de fer prédit par nos calculs. Malheureusement, des mesures similaires pour des taux d'insertion électrochimique plus faibles n'ont pas été réalisées. Nous ne pouvons donc pas confirmer l'état de valence mixte de classe II suggéré par nos résultats pour des taux de réduction électroniques inférieures à $n = 0.25$. Notons cependant que si une barrière d'énergie importante existe dans l'état de valence mixte de classe II, un temps caractéristique de mesure de l'ordre de 10^{-8} s pourrait ne pas détecter l'état d'oxydation moyen des ions fer. On peut se demander maintenant si les variations de volume obtenues pour des taux de réduction électronique aussi faibles ont un sens physique et si le modèle du Jellium est adapté à l'étude de tels composés. Pour répondre à cette question, il est nécessaire d'étudier maintenant la réduction électrochimique (Li^+ + é.) du **MIL-53(Fe)** de façon à coupler les effets électroniques (réduction électronique) avec des effets ioniques (insertion du Li^+).

III.3.4 Réduction du MIL-53(Fe) par un Lithium

a Les Sites Possibles pour le Lithium

Nous avons déjà signalé que la maille du **MIL-53(Fe)** possède de grands pores qui pourraient permettre aux cations Li^+ de se déplacer facilement dans la structure. Afin d'isoler les sites d'insertion du lithium dans ces pores, nous avons calculé la surface de Connolly [123] qui permet de visualiser la surface accessible à une sphère de rayon R. Nous avons utilisé un rayon R = 1.06 Å qui correspond au rayon ionique le plus important pour le cation Li^+ en coordinence 8. Dans cette surface de Connolly (cf. Figure III.3.11), nous observons la présence de canaux dans lesquels plusieurs sites de symétries différentes peuvent être considérés :

i. Les sites au milieu des arêtes **c** et au milieu des faces (**a**, **c**) que nous appellerons les sites arêtes et faces, respectivement. Ils sont représentés en violet sur la Figure III.3.11. Ils semblent facilement accessibles de par leur position centrale dans les pores et correspondent au même site cristallographique et à une attaque des atomes d'oxygène

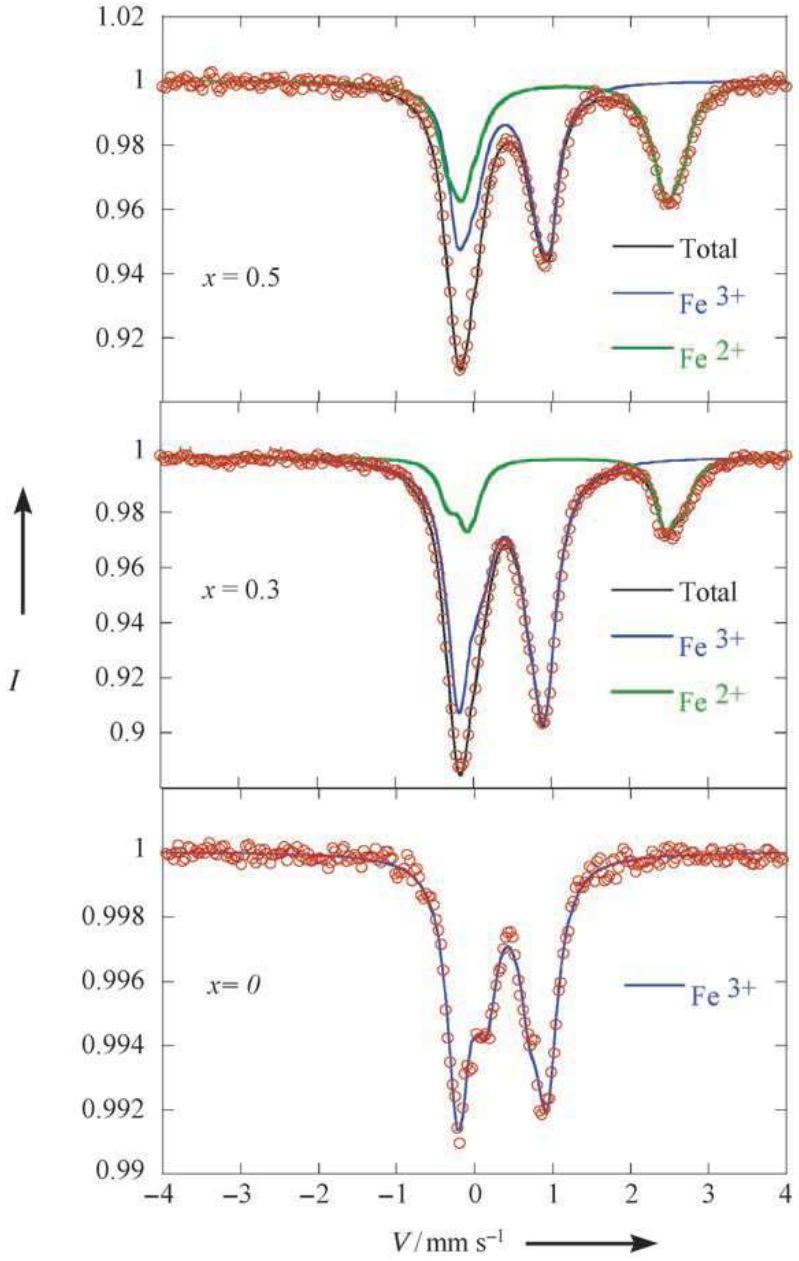
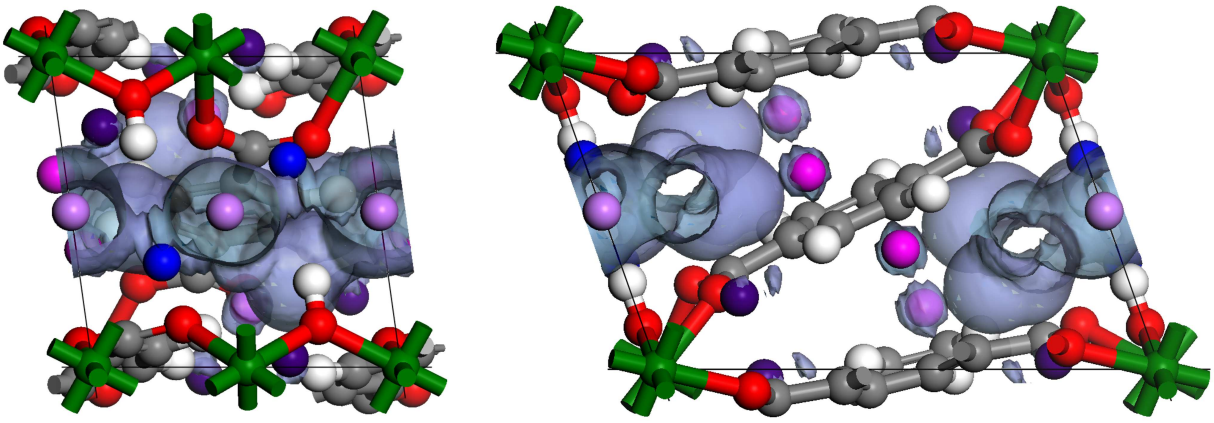


FIG. III.3.10 – Spectres Mössbauer mesurés pour les composés neutre **MIL-53(FeF$_{0.2}$)** et réduits Li$_x$**MIL-53(FeF$_{0.2}$)** (x = 0.3 et 0.6).

des ligands carboxylates.

ii. Les sites proches de l'oxygène du pont hydroxo orientés selon l'axe perpendiculaire à la liaison O-H que nous appellerons sites ponts. Ces sites sont représentés en couleur aubergine sur la Figure III.3.11. Ils sont particulièrement intéressants car ils se trouvent à une distance de 2.06 Å de l'oxygène pontant et qu'ils permettent d'envisager une interaction forte entre le lithium et le doublet non-liant de l'oxygène



a. Face (**a**, **c**) b. Face (**b**, **c**)

Fig. III.3.11 – Représentation de la surface de Connolly du **MIL-53(Fe)** et illustration de différents sites de fixation pour le lithium : sphères violettes pour les sites arêtes, sphères aubergine pour les sites ponts, sphères roses pour les sites cycles et sphères bleus pour les sites sorption.

qui pointe dans cette direction.

iii. Une autre famille de sites concerne les sites placés au-dessus et en-dessous des cycles organiques, appelés sites cycles. Ils sont représentés en rose sur la surface de Connolly de part et d'autre des cycles benzéniques à une distance de 2.45 Å du centre du noyau aromatique. Ces sites sont également intéressants car ils sont très proches de ceux que nous avons étudiés dans les composés d'intercalation du graphite et qu'ils pourraient permettre aux cycles organiques d'absorber une partie des électrons apportés par le lithium.

iv. Enfin, un dernier site a pu être déterminé grâce à l'outil *locate* de Materials Studio qui utilise le champ de force COMPASS26 [124–126]. Ce champ de force bien que n'étant pas particulièrement adapté aux architectures de type MOFs est néanmoins le seul champ de force disponible dans Material Studio comprenant à la fois des ions ferriques/ferreux et des carbones aromatiques. Nous avons donc bloqué le volume de la cellule et les positions atomiques du **MIL-53(Fe)** puis placé des atomes de lithium pour déterminer les sites les plus probables. En plus des sites extraits de la surface de Connolly, nous avons pu mettre en évidence un quatrième site (en bleu sur la Figure III.3.11) qui se trouve sur la face (**a**, **c**) en vis-à-vis du pont hydroxo, mais plus proche des atomes d'oxygène des ligands carboxylates. Nous appellerons ce site, le site sorption.

0.25 Li/Fe		arête		pont		sorption	
	sans Li	AF	FM	AF	FM	AF	FM
Énergie (eV)	-132.354	-133.397	-133.357	-133.454	-133.400	-133.443	-133.368
Δ (meV)		56.7	96.9	0.0	53.6	10.5	85.8
V 0 vs 0.25 (V)		2.54	2.38	2.76	2.55	2.72	2.42
a (Å)	14.043	14.026	14.066	13.802	13.973	14.025	14.039
b (Å)	11.230	11.275	11.295	11.319	11.262	11.183	11.273
c (Å)	6.892	6.541	6.536	7.803	7.655	6.706	7.363
α	107.9	107.7	107.9	110.2	108.7	106.6	108.5
β	90.0	83.4	83.1	92.8	91.6	100.9	96.7
γ	113.3	115.1	115.3	109.9	111.5	109.2	109.8
V(Å^3)	941.2	892.1	893.4	1055.7	1046.6	903.8	1006.5

Tab. III.3.4 – Comparaison de l'énergie et des paramètres de maille en fonction du site occupé par le lithium. Δ représente la différence d'énergie entre la structure la plus stable et les autres à cette composition et le potentiel (V) est calculé dans la limite d'une approche biphasée.

b Calcul de Différentes Configurations de Li

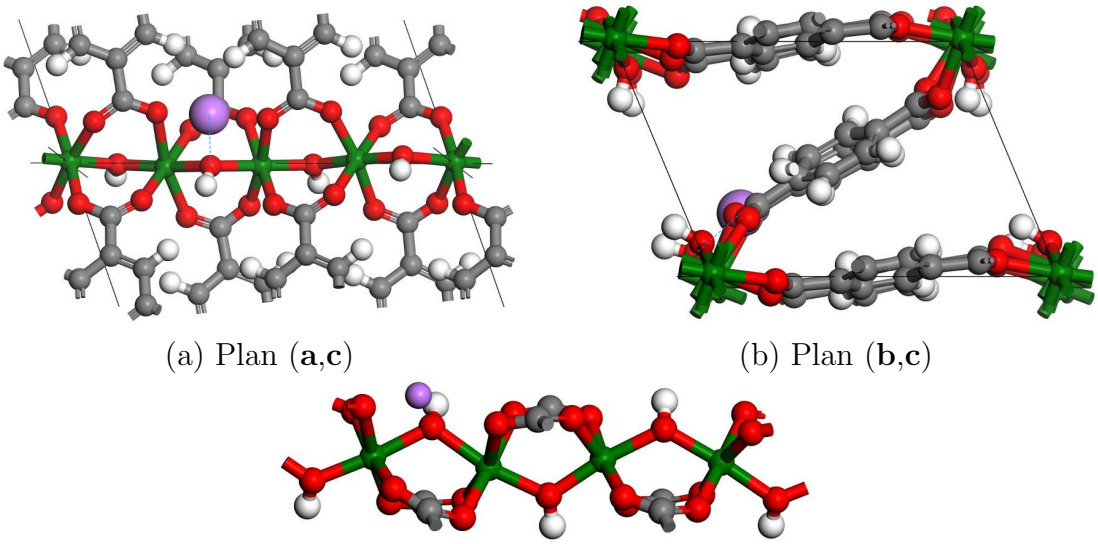
Pour obtenir plusieurs compositions du Li_x**MIL-53(Fe)**, nous avons utilisé une maille doublée dans la direction des chaines (4 atomes de Fe par maille). Cette maille double, bien qu'augmentant considérablement le temps de calcul, nous permet d'accéder à des pas de composition en lithium seulement 2 fois supérieurs à ceux que nous avons utilisés dans la section précédente.

Résultats pour 0.25 Li/UF (1 Li/4Fe)

Pour la concentration de 0.25 Li/Fe, nous avons placé un atome de lithium dans la maille double sur les différents sites d'insertion décrits plus haut, puis nous avons relaxé chacune des structures. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.3.4 pour les trois sites arêtes (ou face), pont, sorption. Notons que l'occupation du site cycle conduit à une énergie de site 340 meV plus haute que l'énergie du site le plus stable. Ceci est principalement lié au fait que les ligands BDC ne sont pas liés par des interactions de type π-stacking et que la stabilisation d'un Li^+ en η^6 d'un seul cycle aromatique n'est pas favorable. Ce site a donc été éliminé de notre étude, puisqu'il conduit systématiquement à des énergies d'interactions trop faibles avec le réseau du **MIL-53(Fe)**.

À la lecture du Tableau III.3.4, nous pouvons voir que ce sont maintenant les structures AF qui sont stabilisées par rapport aux structures FM (d'au moins 40 meV), contrairement aux résultats précédents de réduction électronique. Par ailleurs, le site le plus stable est

le site pont pour lequel l'atome de lithium se trouve à 1.88 Å de l'oxygène pontant après relaxation structurale. Comme le montre la Figure III.3.12, l'interaction Li-O conduit à sortir l'hydrogène du ligand hydroxo du plan $Fe - O_a - Fe$ pour stabiliser l'hydroxyde de lithium (LiOH). Notons que le site sorption est également accessible puisqu'il conduit à une énergie de site seulement 10 meV plus haute que l'énergie du site pont (cf. Figure III.3.13). Cet écart d'énergie est cohérent avec la dureté relative de ces deux sites (OH plus dur que OC). L'énergie du site arête, quant à elle, est supérieure à $\approx 2k_BT$ des sites pont et sorption, en accord avec une décoordination partielle d'une liaison Fe-O du ligand carboxylate bidentate (cf. Figure III.3.14 et Tableau III.3.5). La probabilité d'occupation de ce site sera donc un ordre de grandeur inférieure à celle des sites pont et sorption.

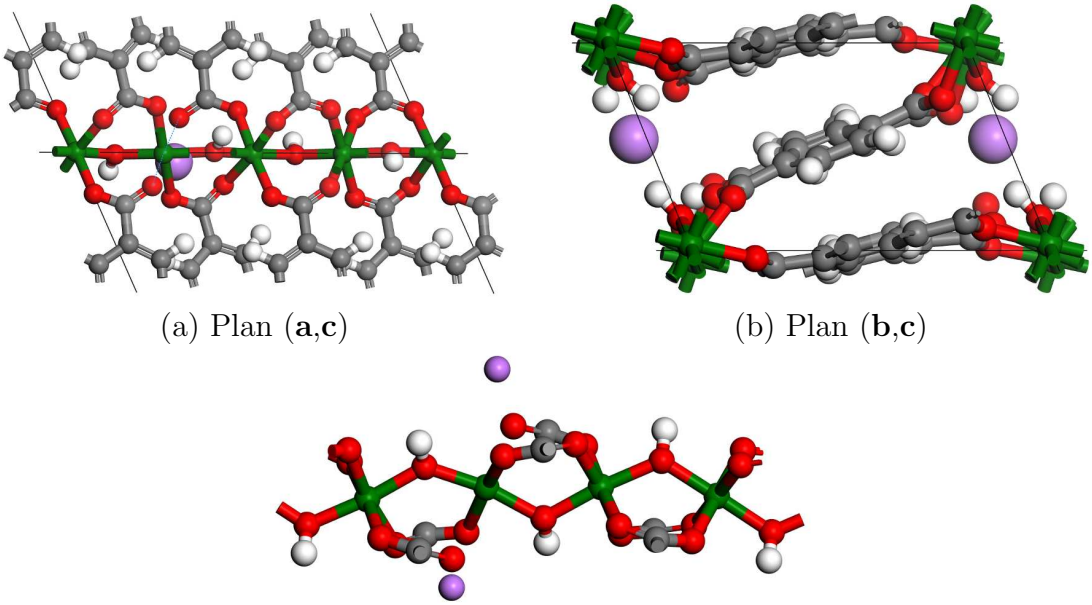


(a) Plan (**a**,**c**) (b) Plan (**b**,**c**)

(c) Chaîne inorganique

Fig. III.3.12 – Structure cristalline du **MIL-53(Fe)**+ Li(pont) dans les plans (**a**,**b**) et (**b**,**c**) et le long des chaînes inorganiques, après relaxation structurale.

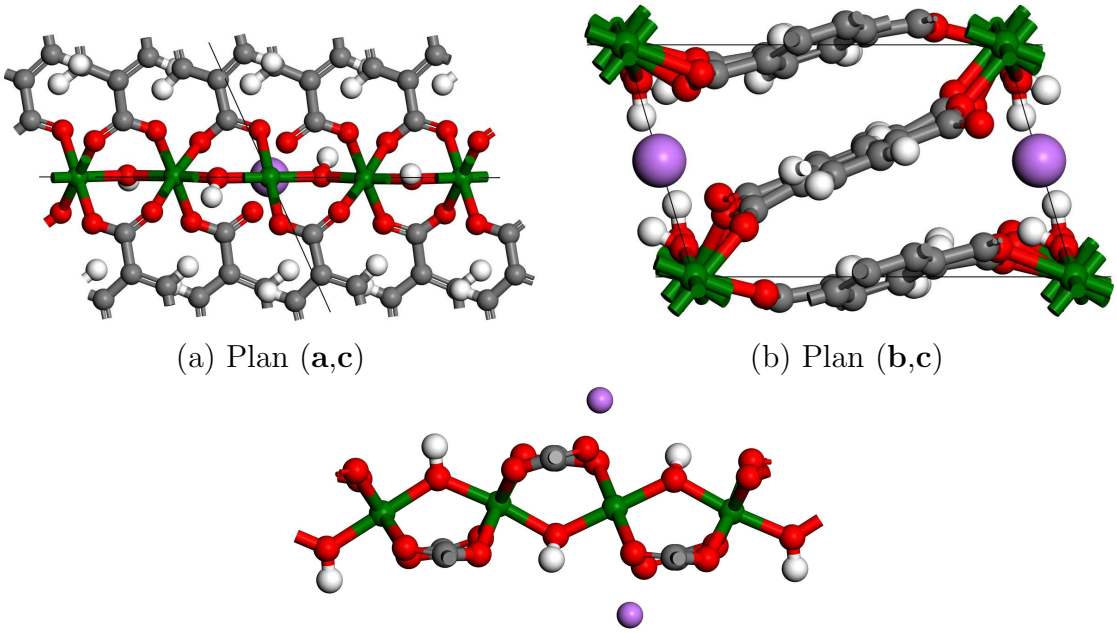
D'une manière générale il est intéressant de noter que contrairement au cas de la réduction électronique, une augmentation moins importante du paramètre **c** est observée pour le site pont alors qu'une contraction est observée pour les deux autres sites. Ceci suggère que l'insertion physique d'ions Li^+ dans les pores tend à s'opposer à leur ouverture de façon à maximiser les interactions électrostatiques Li^+ - O. Par ailleurs, un seul fer est concerné par la réduction électrochimique, qui voit alors son environnement local modifié par rapport à celui des ions ferriques (cf. Tableau III.3.5 Fe^{+II}). Une alternance de liaisons Fe-O_a apicales courte et longue est en effet observée autour du fer réduit. De même que précédemment l'ensemble des liaisons Fe-O_{eq} équatoriales subit un allongement significatif. Enfin, notons que la distance Li-Fe^{+II} est inférieure à la distance Li-Fe^{+III}.



(a) Plan (**a**,**c**) (b) Plan (**b**,**c**)

(c) Chaîne inorganique

FIG. III.3.13 – Structure cristalline du **MIL-53(Fe)**+ Li(sorption) dans les plans (**a**,**b**) et (**b**,**c**) et le long des chaînes inorganiques, après relaxation structurale.



(a) Plan (**a**,**c**) (b) Plan (**b**,**c**)

(c) Chaîne inorganique

FIG. III.3.14 – Structure cristalline du **MIL-53(Fe)**+ Li(arête) dans les plans (**a**,**b**) et (**b**,**c**) et le long des chaînes inorganiques, après relaxation structurale.

n Li/FU		0.000		0.250	
sites			pont	arête	sorpt.
	Fe-O_a	1.981	1.993	1.985	1.989
	Fe-O_a	1.981	1.951	1.985	1.979
Fe^{+III}	Fe-O_{eql}	2.021	2.063	2.034	2.036
	Fe-O_{eql}	2.021	2.024	2.034	2.017
	Fe-O_{eqc}	2.051	2.025	2.043	2.057
	Fe-O_{eqc}	2.051	2.103	2.043	2.048
	μ_B(Fe)		4.3	4.3	4.3
	Fe-O_a		1.972	1.973	1.963
	Fe-O_a		2.076	1.973	1.965
Fe^{+II}	Fe-O_{eql}		2.157	2.387	2.340
	Fe-O_{eql}		2.167	2.387	2.732
	Fe-O_{eqc}		2.123	2.217	2.284
	Fe-O_{eqc}		2.276	2.219	2.130
	μ_B(Fe)		3.8	3.8	3.8

TAB. III.3.5 – Paramètres locaux des Fe^{+III} (moyenne) et du Fe^{+II} lors de la réduction par 1 Li/4Fe.

Résultats pour 0.5 Li/UF (2 Li/4Fe)

Pour une concentration de 0.50 Li/Fe, il faut placer 2 atomes de lithium dans la maille. Nous avons donc étudié différentes distributions cationiques en prenant soin de minimiser les répulsions Li^+-Li^+. Les distributions les plus stables sont celles associées à l'occupation de deux sites équivalents. En effet, comme le montre le graphe de la Figure III.3.15, l'occupation simultanée d'un site pont et d'un site sorption conduit à des distances Li^+-Li^+ trop courtes.

Une localisation électronique est observée pour cette composition ($2Fe^{+III}$ + $2Fe^{+II}$) en accord avec la réduction électronique. En revanche, même si l'état FM est cette fois plus stable que l'état AF, l'écart énergétique entre ces deux structures laisse supposer un état fondamental paramagnétique à cette composition (cf. Tableau III.3.6).

Bien que le site sorption soit (quasi-)équiprobable au site pont, la contraction drastique du pore qu'induit son occupation apparaît incompatible avec les résultats expérimentaux. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ce site ponte deux chaînes inorganiques, bloquant ainsi l'ouverture des pores. Or expérimentalement, comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, les pores du matériau de départ sont largement ouverts en condition électrochimique. Ceci devrait tendre à déstabiliser le site sorption, alors que le site pont, lui, est compatible avec l'ouverture des pores puisqu'il n'est lié qu'à une seule chaîne inorganique.

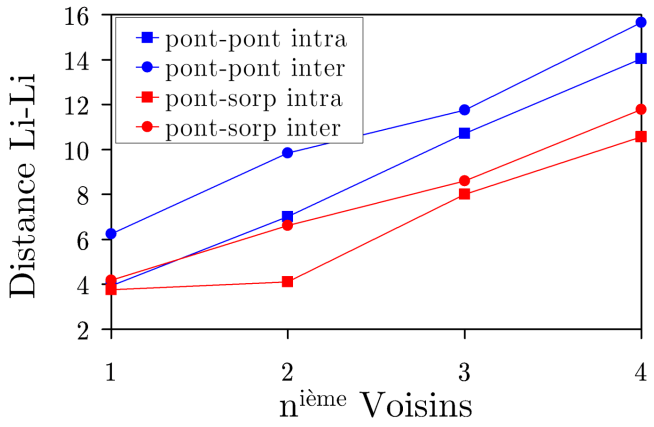


FIG. III.3.15 – Distances Li-Li entre n^{ime} voisins pour les sites pont intra- et inter-chaînes, et pour les sites mixtes pont-sorption.

Résultats pour 0.75 Li/UF (3 Li/4Fe)

Pour des compositions supérieures à 0.5 Li/UF, ce sont maintenant les sites pont (AF ou FM) et arêtes (AF) qui deviennent les plus probables (cf. Tableau III.3.7). En accord avec ce qui a été mentionné précédemment, les variations de volume induites par l'occupation de ces deux sites sont opposées puisque le site arête couple deux chaînes inorganiques alors que le site pont interagit avec une seule chaîne. Comme pour le site sorption, l'ouverture des pores observée expérimentalement devrait conduire à une déstabilisation du site arête.

c Calculs des Potentiels

Nous avons vu que les réductions électroniques et électrochimiques conduisent à des tailles de pores très différentes mais à une description très proche (voire équivalente) des chaînes inorganiques. On peut donc s'attendre à ce que les potentiels électrochimiques expérimentaux mesurés pour le **MIL-53(Fe)** soient correctement reproduits par nos calculs, en particulier pour le site pont qui est non seulement le plus stable mais aussi le seul autorisant l'ouverture des pores observée expérimentalement.

Les potentiels électrochimiques calculés pour le Li_x**MIL-53(Fe)** sont présentés dans les différents tableaux III.3.4, III.3.6 et III.3.7. Un très bon accord avec le potentiel expérimental 2.7 V est obtenu pour les deux sites les plus stables lorsqu'on passe de x = 0 à x = 0.25 (pont et sorption). Le potentiel du site arête, métastable, est quant à lui légèrement sous-estimé. Pour les taux d'insertion supérieurs, nous avons comparé les potentiels calculés pour différents domaines de biphasages entre les compositions limites

0.50 Li/Fe	arête		pont		sorption	
	AF	FM	AF	FM	AF	FM
Énergie (eV)	-134.290	-134.459	-134.501	-134.537	-134.503	-134.521
Δ (meV)	246.4	77.1	36.0	0.0	33.3	15.5
V 0 vs 0.5 (V)	2.24	2.57	2.66	2.73	2.66	2.70
V 0.25 vs 0.5 (V)	1.75	2.42	2.59	2.74	2.60	2.67
a (Å)	14.270	14.213	13.646	13.595	14.076	14.055
b (Å)	11.059	11.369	11.302	11.608	11.212	11.200
c (Å)	6.289	6.412	7.878	8.373	6.483	6.547
α	104.2	108.1	108.4	113.4	104.4	104.6
β	79.8	78.4	94.2	86.5	104.5	105.0
γ	117.4	116.8	109.9	112.1	110.2	109.5
V(Å^3)	852.0	877.1	1061.3	1117.7	864.6	871.1

Tab. III.3.6 – Comparaison de l'énergie et des paramètres de maille en fonction du site occupé par le lithium. Δ représente la différence d'énergie entre la structure la plus stable et les autres à cette composition et le potentiel (V) est calculé dans la limite d'une approche biphasée.

0.75 Li/Fe	arête		pont		sorption	
	AF	FM	AF	FM	AF	FM
Énergie (eV)	-135.685	-135.605	-135.700	-135.692	-135.470	-135.660
Δ (meV)	15.3	95.8	0.0	8.4	230.1	40.4
V 0 vs 0.75 (V)	2.81	2.70	2.83	2.81	2.52	2.77
V 0.25 vs 0.75 (V)	2.83	2.67	2.86	2.84	2.40	2.78
V 0.5 vs 0.75 (V)	2.96	2.64	3.02	2.99	2.10	2.86
a (Å)	14.057	14.117	13.368	13.368	14.282	14.011
b (Å)	11.413	11.310	11.423	11.565	11.327	11.260
c (Å)	6.101	6.161	7.899	7.853	6.776	6.061
α	106.7	106.0	109.1	111.1	108.7	103.7
β	87.3	85.2	89.9	85.4	86.2	99.8
γ	115.6	115.1	108.8	110.1	109.9	112.1
V(Å^3)	842.1	855.6	1071.9	1062.2	975.1	823.7

Tab. III.3.7 – Comparaison de l'énergie et des paramètres de maille en fonction du site occupé par le lithium. Δ représente la différence d'énergie entre la structure la plus stable et les autres à cette composition et le potentiel (V) est calculé dans la limite d'une approche biphasée.

[0,0.5], [0,0.75], [0.25,0.5], [0.25,0.75] ou [0.5,0.75]. Alors que les potentiels calculés pour les sites les plus probables diminuent avec l'avancement de la réaction jusqu'à x = 0.5, ils augmentent de manière significative au delà de cette composition. Thermodynamiquement, ceci exclut donc la réduction électrochimique au-delà de x = 0.5, en parfait accord avec ce qui est observé expérimentalement. Ainsi, la stabilisation énergétique du composé à valence mixte Fe^{+II}/Fe^{+III} semble être à l'origine de la faible capacité de ce composé. De plus, la localisation électronique sur les ions ferreux est associée à un allongement des liaisons Fe^{+III}-O_aH (cf. Tableau III.3.5) qui est cohérent avec une perte de délocalisation électronique au sein de la chaîne.

d Influence du Fluor

Il est intéressant de comparer maintenant, de manière qualitative, les composés fluorés et non fluorés. Comme le montre le schéma orbitalaire qualitatif de la Figure III.3.16, le caractère plus électronégatif du fluor par rapport au ligand hydroxo devrait activer la réactivité électrochimique du $MIL-53(FeF_{0.2})$. En effet, le caractère donneur moins prononcé du fluor contribue à un abaissement des orbitales d antiliantes du métal de transition et donc à un potentiel électrochimique plus haut attendu pour ce système. Il est en effet mesuré expérimentalement 0.1 Volt au dessus de celui du composé non fluoré. Par ailleurs, une optimisation de la structure $Fe(OH)_{0.75}F_{0.25}BDC$ (ordonnée) en maille double, montre que les distances Fe^{+III}-OH le long de la chaîne sont contractées, contrairement à ce qui est observé dans le cas du composé non fluoré. Ce résultat tend à suggérer que la délocalisation électronique le long des chaînes inorganiques sera légèrement améliorée pour le composé **MIL-53(FeF$_{0.2}$)** par rapport au composé **MIL-53(Fe)**. La plus forte capacité du composé fluoré **MIL-53(FeF$_{0.2}$)** (Δx = 0.6 Li/Fe) par rapport à celle du composé non fluoré **MIL-53(Fe)** (Δx = 0.4 Li/Fe) semble donc tout simplement reliée à la présence de fluor dans la maille.

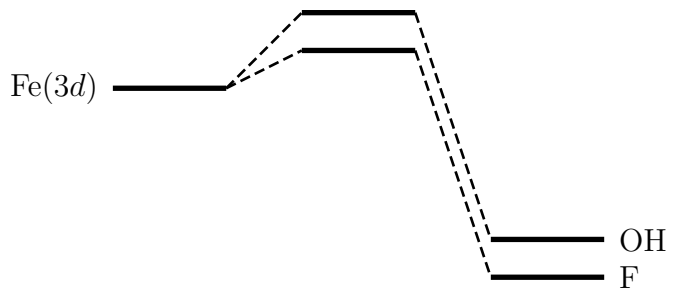


Fig. III.3.16 – Schéma qualitatif de l'interaction entre les orbitales 3d du Fe et du système π des ligands OH et F.

III.4 Discussion et Conclusion

III.4.1 La Phase Neutre MIL-53(Fe)

Nous avons vu dans ce chapitre que les structures cristallines et électroniques du **MIL-53(Fe)** sont parfaitement reproduites par une approche GGA+U avec un paramètre de corrélation $U_{\text{eff}} = 5\,\text{eV}$. Les différents comportements obtenus dans l'approche locale de la DFT (LDA et LDA+U) ont pu être rationalisés grâce à une analyse fine des grandeurs locales microscopiques du système comme par exemple, les longueurs de liaisons Fe-O, les transferts électroniques Fe $\rightarrow$ O et les moments magnétiques locaux sur les ions fer.

Ce composé hybride est donc un isolant à transfert de charge caractérisé par des chaînes inorganiques constituées d'octaèdres $Fe^{+III}O_5(OH)$ (haut-spin) couplés entre eux par une faible interaction anti-ferromagnétique. La taille des pores pour la phase déshydratée (phase anhydre) a été directement reliée à l'orientation des ligands BDC par rapport au plan équatorial des octaèdres $FeO_5(OH)$. Cette orientation est par ailleurs responsable d'une absence de couplage magnétique entre les chaînes et/ou d'une délocalisation électronique *via* le système π-conjugué des BDC.

III.4.2 Les Phases Réduites Li_xMIL-53(Fe)

Au cours de la réduction électronique de ce système, une transition anti-ferromagnétique $\rightarrow$ ferromagnétique est observée dès la première fraction d'électron ajoutée. Cette transition peut s'expliquer facilement par le couplage inter-chaînes induit par l'occupation de la bande rédox du **MIL-53(Fe)**. En effet, comme le montrent les structures de bandes de la Figure III.4.1, (projetées sur les niveaux locaux des atomes de Fe, O et C) la première bande vacante du **MIL-53(Fe)** présente une dispersion en énergie non négligeable et similaire le long des directions intra- (ΓX) et inter-chaînes (ΓY / ΓZ). Les chaînes inorganiques semblent donc être couplées *via* les ligands BDC dès le début de la réduction électronique conduisant à la transition AF $\rightarrow$ FM le long des chaînes. Ce couplage inter-chaîne devrait être encore plus vrai en conditions expérimentales, puisque que l'ouverture

des pores du **MIL-53(Fe)** conduit à un alignement quasi-parfait des ligands BDC avec le plan équatorial des octaèdres $FeO_5(OH)$ et donc à un meilleur recouvrement des orbitales du BDC avec celles des octaèdres $FeO_5(OH)$.

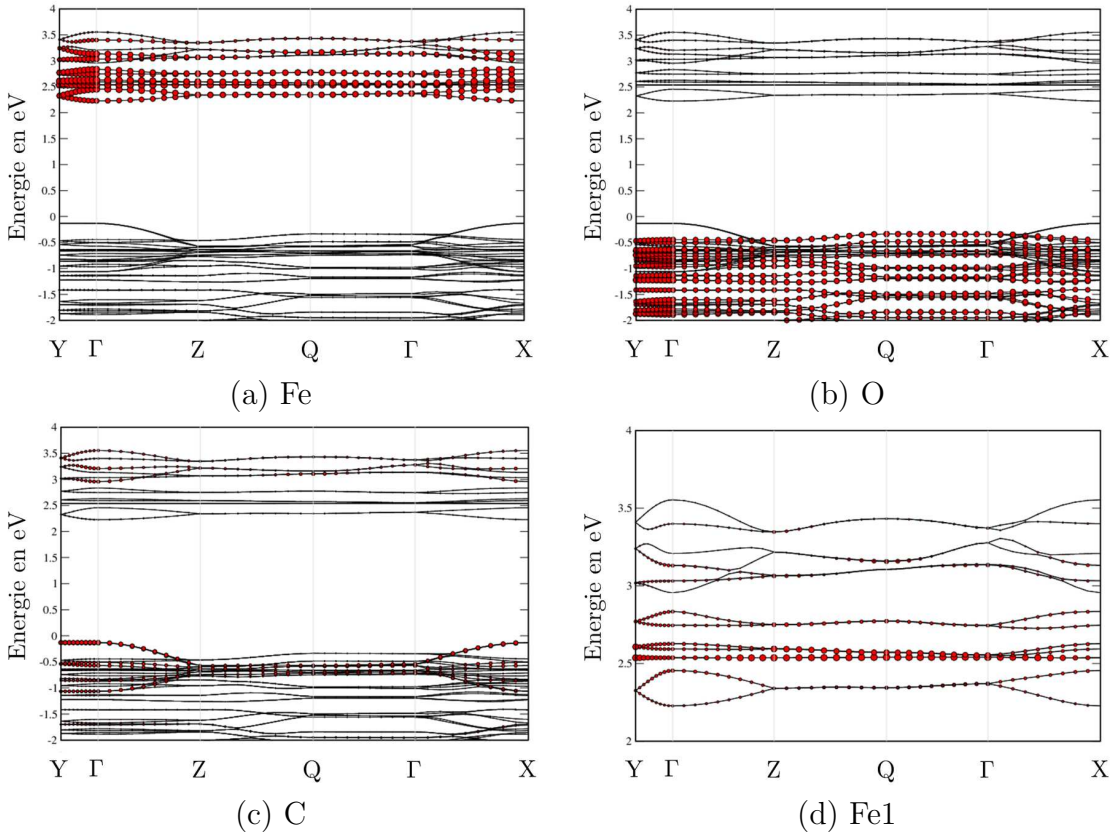


FIG. III.4.1 – Structures de bandes projetées sur les atomes de fer (a), d'oxygène (b), de carbone (c) et zoom sur les niveaux vacants du Fe1 (d). Les points Γ, X, Y, Z et Q correspondent respectivement aux vecteurs **k** (0,0,0),($\frac{1}{2}$,0,0), (0,$\frac{1}{2}$,0),(0,0,$\frac{1}{2}$) et ($\frac{1}{2}$,0,$\frac{1}{2}$).

Notre étude (réduction électronique) a par ailleurs clairement identifié une instabilité électronique autour de $n = 0.5$ é./UF. Elle correspond à la stabilisation d'un état de valence mixte de classe I (Fe^{+II}/Fe^{+III}) par rapport à l'état de valence mixte de classe II ou III observé de part et d'autre de cette valeur. La stabilité intrinsèque de l'état Fe^{+II}/Fe^{+III} de classe I devrait alors être responsable de la faible capacité du **MIL-53(Fe)**. L'étude de la réduction électrochimique (Li) confirme cette hypothèse en montrant néanmoins une stabilisation de l'état de valence mixte localisé (classe I) sur tout le domaine de composition en lithium considéré. Ceci est très probablement lié à la distribution ordonnée des atomes de lithium imposée dans nos calculs. En effet, compte tenu de la proximité énergétique des sites pont et sorption pour la composition 0.25 Li/UF, nous pouvons nous attendre à une distribution statistique des ions lithium dans la maille. Dans ce cas, un état électro-

nique moyen délocalisé (classe II), plus proche de celui obtenu avec le modèle du Jellium pour des taux de réduction inférieurs à 0.25 é./UF, devrait être stabilisé, permettant alors d'accéder à un domaine de solution solide au début de la décharge. Au delà de la composition 0.25 Li/UF, notre analyse a permis d'exclure le site sorption des sites cationiques accessibles au lithium, sur la base de considérations structurales. En effet, le site sorption (comme le site arête) couplant les chaînes inorganiques le long de la direction **c** du réseau cristallin, il devrait être déstabilisé par l'ouverture des pores observée expérimentalement dès que le composé **MIL-53(Fe)** est placé dans la cellule électrochimique, en contact avec l'électrolyte (sel de lithium ($Li^+PF_6^-$) auquel sont ajoutées des molécules organiques de type DMC (diméthylcarboxylate)). Compte tenu de la taille des molécules organiques du solvant, il est probable que l'ouverture des pores du **MIL-53(Fe)** soit induite par une insertion au moins partielle de ces molécules dans les pores. Une perspective intéressante de ce travail serait donc d'étudier l'influence des molécules organiques de l'électrolyte sur l'ouverture des pores et sur la solvatation des ions Li^+ insérés.

Le calcul des potentiels moyen d'insertion de lithium dans le composé **MIL-53(Fe)** nous permet de confirmer que les liens organiques présents dans les architectures MOFs jouent bien le rôle de tampon, à la fois pour relaxer les effets de corrélation sur le métal de transition et pour amortir les variations structurales à longue portée. En effet, le potentiel électrochimique mesuré pour le **MIL-53(Fe)** est proche de 2.7 Volt, ce qui est très inférieur à la valeur de l'ordre de 3.5 Volt mesurée par exemple pour les phosphates de fer. Ainsi, l'ouverture des pores est bien associée (comme démontré avec le modèle du Jellium) à un alignement des ligands BDC avec le plan équatorial des octaèdres $FeO_5(OH)$ permettant alors à l'ion fer réduit de rétro-céder une partie de ses électrons dans le système π du BDC et de minimiser ainsi sa corrélation électronique locale. On peut se demander alors pourquoi les potentiels électrochimiques calculés sont aussi proches de l'expérience, alors que les structures relaxées ne reproduisent pas l'ouverture des pores observée expérimentalement (angle $FeO_5(OH)$ vs. BDC fermé). En fait, nous avons vu que l'ouverture des pores n'est obtenue théoriquement que pour le site le plus stable, à savoir le site pont (même si l'ouverture est sous-estimée par rapport à l'expérience). Ceci pourrait être lié à l'utilisation d'un paramètre U_{eff} trop grand pour les formes réduites Li_x**MIL-53(Fe)**. En effet, nous avons montré dans le cas de la LDA+U que l'utilisation d'un paramètre de corrélation trop important pouvait conduire à la fermeture de l'angle $FeO_5(OH)$ vs. BDC, et donc à la fermeture des pores (diminution du paramètre **c**). Une autre perspective de ce travail serait alors d'étudier l'effet du paramètre de corrélation sur la structure cristalline des formes réduites Li_x**MIL-53(Fe)**, et l'effet d'un désordre statistique des ions Li^+ sur la stabilisation de l'état de valence mixte de classe II.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était de vérifier la validité des méthodes DFT et DFT+U pour expliquer les transformations électrochimiques induites par l'insertion de lithium dans des matériaux organiques lamellaires (composés d'intercalation du graphite de nomenclature Li_x-GICs) et dans les matériaux hybrides complexes de type MOFs (Li_x**MIL-53(Fe)**).

1 Les Interactions de Van der Waals

Les matériaux étudiés étant caractérisés par des liaisons faibles de type Van der Waals, une approche théorique comme la DFT pouvait ne pas sembler appropriée à l'étude de tels systèmes. Nous avons montré dans le cas du graphite que l'effet des forces de London (en particulier) ou des forces de dispersion (en général) sur l'énergie totale du système est relativement négligeable devant l'énergie des processus électrochimiques et que leurs variations en fonction du taux de lithiation sont quasi-intégralement annulées par notre méthode de double référence. La très faible compressibilité axiale (entre les feuillets de graphite) du réseau observée dans tout le domaine de composition en lithium entre stade II et le stade I est responsable de ces faibles variations en énergie. Dans le cas des matériaux hybrides de type MOFs, l'excellent accord théorie / expérience sur les paramètres structuraux semble indiquer que les forces de dispersion ne sont pas dominantes dans ces systèmes. Leur structure cristalline, d'apparence pourtant très complexe, est en réalité gouvernée par des interactions majoritairement électrostatiques de type dipôle-dipôle, connues pour être bien décrites par la DFT ou la DFT+U.

2 Les Effets de Température

Les effets de température finie sont habituellement négligés ou traités au moyen de méthodes théoriques sophistiquées telles que les méthodes Monte Carlo classiques ou Cluster Variation Model [127, 128]. Dans le cas des Li_x-GICs, ces effets ont été traités à l'aide d'un modèle beaucoup plus simple, de type champ moyen, permettant d'accéder à une description approchée de l'entropie de configuration du système en ne considérant que les configurations locales clés restreintes aux interactions premiers voisins. L'idée de base de ce modèle était d'obtenir le comportement macroscopique global du système à partir de grandeurs locales microscopiques telles que l'énergie d'interaction $\mathrm{Li} - \mathrm{Li}$. Le terme vibrationnel de l'entropie a pu être par ailleurs négligé grâce à la restriction du diagramme de phase entre des compositions limites de structures cristallines très proches. En effet, dans ce domaine, la structure cristalline du matériau hôte et la nature métallique de ses liaisons ne sont que très faiblement modifiées au cours des processus électrochimiques. Là encore notre méthode de double référence permet de compenser, au moins partiellement, l'erreur associée aux vibrations.

3 Les Effets de Corrélation

La présence d'éléments chimiques fortement corrélés dans les architectures MOFs nécessite par essence l'utilisation de méthodes théoriques basées sur une description non locale de l'échange et de la corrélation. La méthode DFT conventionnelle semblait donc, là encore, inappropriée à l'étude de tels systèmes. Nous avons donc utilisé la méthode DFT+U qui, même si elle n'introduit pas directement un caractère non local au potentiel d'échange-corrélation, permet de corriger au moins partiellement l'erreur de *self-interaction*/forte corrélation de la DFT. Nos études sur ces systèmes ont été principalement guidées par la volonté de déterminer la valeur la plus pertinente du paramètre U_{eff} de la DFT+U pour reproduire l'ensemble des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et rédox de ces matériaux. Même si nos études restent incomplètes, elles indiquent un comportement raisonnable de la DFT+U vis-à-vis d'architectures aussi complexes et nous ont permis d'élucider une partie de leur réactivité rédox.

4 Méthodologie d'Analyse

Enfin, nous avons développé de nouvelles méthodologies d'analyse permettant de reproduire et de rationaliser les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrodes, grâce à des comparaisons directes théorie / expérience. Jusqu'à présent, on ne trouvait dans la

littérature que des comparaisons de potentiels électrochimiques (dans une approximation de biphasage) et non des comparaisons entre grandeurs thermodynamiques calculées et mesurées (enthalpie, entropie). Grâce à la généralisation des équations électrochimiques pour les deux types de processus envisageables (mono- et bi-phasage), nous avons pu établir une correspondance directe entre les grandeurs thermodynamiques calculées et mesurées. Le développement simultané d'une méthodologie expérimentale (en collaboration avec le « *California Institute of Technology* » (CALTECH)) permettant d'accéder aux variations d'enthalpie et d'entropie de réaction dans les processus électrochimiques nous a alors permis de valider notre méthode.

Annexe A : Équations Fondamentales

1 Équation de Schrödinger

En mécanique quantique, l'état d'un système d'atomes constitué de K noyaux et de N électrons est décrit par une fonction d'onde ψ satisfaisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathcal{H}\psi\left(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{R}\}\right) = E\psi\left(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{R}\}\right) \tag{A.1}$$

où les vecteurs $\{\mathbf{r}\} = \mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N$ et $\{\mathbf{R}\} = \mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_K$, représentent respectivement les coordonnées électroniques et nucléaires du système.

L'hamiltonien d'un système est alors défini comme la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. L'énergie cinétique est composée de deux termes, T_e et T_n, correspondant respectivement aux mouvements des N électrons et de K noyaux. L'énergie potentielle comprend quant à elle trois termes :

- un terme de répulsion coulombienne entre électrons V_{ee},
- un terme de répulsion coulombienne entre noyaux V_{nn},
- un terme d'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux V_{en}.

Dans le cas d'un système isolé, l'hamiltonien $\mathcal{H}$ peut s'écrire, dans l'approximation non relativiste, sous la forme :

$$\mathcal{H} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \tag{A.2}$$

Si nous définissons les vecteurs, $\mathbf{r}_i$ $(i = 1, ..., N)$ et $\mathbf{R}_I$ $(I = 1, ..., K)$, comme les positions respectives de l'électron i et du noyau I de masse m_I et de numéro atomique

Z_I, les différents termes de l'équation A.2 s'écrivent, en unité atomique[1] , comme suit :

$$T_n = -\sum_{I=1}^{K} \frac{\Delta_I}{2m_I} \tag{A.3}$$

$$T_e = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\Delta_i}{2} \tag{A.4}$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \tag{A.5}$$

$$V_{nn} = \sum_{I=1}^{K} \sum_{J=I+1}^{K} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \tag{A.6}$$

$$V_{en} = -\sum_{i=1}^{N} \sum_{I=1}^{K} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \tag{A.7}$$

où Δ_i et Δ_I sont respectivement les opérateurs laplacien sur les coordonnées de l'électron i et du noyau I.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour des états stationnaires (Equation A.1) permet en principe de connaître la fonction d'onde ψ et l'énergie E décrivant le système moléculaire. Malheureusement, il est impossible de résoudre analytiquement cette équation dans le cas général des systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à des approximations judicieusement choisies et contrôlées afin d'atteindre une solution approchée.

2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [129, 130] repose sur le constat simple que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux[2]. Il en résulte que leurs mouvements sont beaucoup plus rapides que ceux des noyaux. Par conséquent, nous supposerons que les électrons s'adaptent dynamiquement aux mouvements des noyaux. Il s'ensuit que la fonction d'onde ψ de la molécule peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde électronique $\psi_{élec}$, dans laquelle les coordonnées nucléaires interviennent uniquement comme

[1] Conformément à l'usage en modélisation *ab initio*, les unités atomiques sont définies par $\hbar = e^2 = m_e = 1$, où m_e et e sont respectivement la masse de l'électron et la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1)

[2] La masse d'un proton (m_p de l'ordre de $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg) est environ 1800 fois plus grande que celle de l'électron (m_e de l'ordre de $9,31 \cdot 10^{-31}$ kg).

des paramètres, et une fonction d'onde nucléaire ψ_{nucl}, telle que :

$$\psi\left(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{R}\}\right)=\psi_{élec}\left(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}\right)\psi_{nucl}\left(\{\mathbf{R}\}\right) \tag{A.8}$$

où le signe « ; » souligne la dépendance paramétrique des coordonnées nucléaires dans $\psi_{élec}$.

Dans ces conditions, la résolution de l'équation de Schrödinger (Equation A.1) se ramène à deux équations inter-dépendantes *via* $E_{élec}\left(\{\mathbf{R}\}\right)$ associée à l'énergie électronique :

$$\left[T_e+V_{ee}+V_{en}\left(\{\mathbf{R}\}\right)\right]\psi_{élec}\left(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}\right)=E_{élec}\left(\{\mathbf{R}\}\right)\psi_{élec}\left(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}\right) \tag{A.9}$$

$$\left[T_n+V_{nn}+E_{élec}\left(\{\mathbf{R}\}\right)\right]\psi_{nucl}\left(\{\mathbf{R}\}\right)=E_{nucl}\left(\{\mathbf{R}\}\right)\psi_{nucl}\left(\{\mathbf{R}\}\right) \tag{A.10}$$

Les hamiltoniens relatifs à ces deux équations définissent aussi l'hamiltonien électronique $\mathcal{H}_{élec}$:

$$\mathcal{H}_{élec}=T_e+V_{ee}+V_{en} \tag{A.11}$$

et l'hamiltonien nucléaire $\mathcal{H}_{nucl}$:

$$\mathcal{H}_{nucl}=T_n+V\left(\{\mathbf{R}\}\right) \tag{A.12}$$

où la fonction $V\left(\{\mathbf{R}\}\right)$:

$$V\left(\{\mathbf{R}\}\right)=E_{élec}\left(\{\mathbf{R}\}\right)+V_{nn} \tag{A.13}$$

est appelée suivant les types de modélisation que l'on effectue : hyper-surface d'énergie potentielle, potentiel d'interaction ou encore champ de force.

Pour trouver l'état du système, il faudra d'abord résoudre l'équation A.9 qui donne l'énergie $E_{élec}$ pour toutes les configurations nucléaires $\{\mathbf{R}\}$ puis la seconde (Equation A.10) qui décrit les mouvements de la molécule pour un état électronique donné.

Il faudra donc garder à l'esprit qu'il peut exister des cas où le déplacement des noyaux peut entrainer de brusques variations de la fonction d'onde électronique comme lorsque l'on traite par exemple des collisions ou bien des croisements de surfaces de potentiel[3]. Néanmoins, une grande partie de l'étude des problèmes de chimie se font dans le cadre de cette approximation. Par conséquent, à partir de maintenant, nous nous intéresserons uniquement à la résolution de la partie électronique de l'équation de Schrödinger (Equation A.9). Afin de ne pas alourdir les notations, l'indice « *élec* » sera supprimé et lorsque nous parlerons de fonction d'onde, d'hamiltonien et d'équation de Schrödinger, il sera sous

[3]Un cas bien connu de la mise en défaut de l'approximation de Born-Oppenheimer est l'effet Jahn-Teller

entendu qu'il s'agit respectivement des fonctions d'onde « électroniques », de l'hamiltonien « électronique » (Equation A.11) et de l'équation de Schrödinger « électronique » (Equation A.9).

Le premier et le dernier terme de l'hamiltonien (Equation A.11) sont mono-électroniques et ne posent pas de problème pour résoudre l'équation de Schrödinger (Equation A.9). Une grande partie de la difficulté est contenue dans le terme de répulsion biélectronique V_{ee} qui empêche de rendre l'hamiltonien (Equation A.11) séparable et de trouver une solution numérique simple à ce problème. De plus il faut que les solutions de l'équation de Schrödinger (Equation A.9) respectent le principe de Pauli. Nous devrons donc faire d'autres approximations afin de déterminer la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental d'un système moléculaire.

3 La Méthode Hartree-Fock

Pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique (indépendante du temps) d'un système de N particules en interaction (cf. Equation A.9), Hartree proposa une première méthode en 1927. Il s'agit de la méthode du champ auto-cohérent qui est plus généralement connue sous son nom anglais « *self-constent field method* » (SCF) [131–133]. Il choisit la fonction d'onde de l'état fondamental sous la forme d'un produit de fonctions d'onde mono-électroniques. Malheureusement ce modèle ne respecte pas le principe de Pauli et ne donne donc des solutions acceptables que pour les systèmes simples comme l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénoïdes. Afin de rendre la fonction d'onde anti-symétrique par rapport à l'échange de deux électrons, Fock eut l'idée de corriger la méthode de Hartree en utilisant un déterminant de Slater pour l'expression de la fonction d'onde.

a Équations de Hartree-Fock

Dans cette méthode, Fock fait l'hypothèse que la fonction d'onde Ψ d'un système à N électrons s'écrit comme un produit antisymétrisé de N fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\boldsymbol{x}_i)$. Il emploie donc un déterminant de Slater de la forme :

$$\Psi_{\mathrm{HF}}(\{\boldsymbol{x}\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi_2(\boldsymbol{x}_1) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_1) \\ \phi_1(\boldsymbol{x}_2) & \phi_2(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\boldsymbol{x}_N) & \phi_2(\boldsymbol{x}_N) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_N) \end{vmatrix} \tag{A.14}$$

où le terme $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation.

Les déterminants de Slater possèdent la particularité de changer de signe par la permutation de deux lignes ou deux colonnes et d'être nuls si deux lignes ou deux colonnes sont des multiples l'une de l'autre.

Chaque fonction d'onde mono-électronique $\phi_i(\boldsymbol{x}_i)$ est appelée spin-orbitale. Ces fonctions sont le produit d'une fonction d'espace $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ et d'une fonction de spin $\sigma(s_i)$ dont la projection sur l'axe z ne peut prendre que deux valeurs : $S_z|\sigma(s_i)\rangle = \frac{1}{2}|\sigma(s_i)\rangle$ (fonction de spin $|\alpha\rangle$) ou $S_z|\sigma(s_i)\rangle = -\frac{1}{2}|\sigma(s_i)\rangle$ (fonction de spin $|\beta\rangle$), telles que :

$$\phi_i(\boldsymbol{x}_i) = \psi_i(\mathbf{r}_i)\,\sigma(s_i) \tag{A.15}$$

où les coordonnées $\boldsymbol{x}_i$ comprennent à la fois les coordonnées d'espace $\mathbf{r}_i$ et les coordonnées de spin s_i. Les fonctions d'espace sont orthonormées :

$$\langle \psi_i(\mathbf{r}_i) \mid \psi_j(\mathbf{r}_j)\rangle = \delta_{ij}, \tag{A.16}$$

ainsi que les fonctions de spin :

$$\langle \alpha \mid \alpha\rangle = \langle \beta \mid \beta\rangle = 1 \tag{A.17}$$

$$\langle \alpha \mid \beta\rangle = \langle \beta \mid \alpha\rangle = 0 \tag{A.18}$$

et les spin-orbitales :

$$\langle \phi_i(\boldsymbol{x}_i) \mid \phi_j(\boldsymbol{x}_j)\rangle = \delta_{ij} \tag{A.19}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$).

Le principe variationnel, nous donne alors l'énergie de l'état fondamental du système :

$$E_0 = \min_{\Psi_{\mathrm{H}}} E_{\mathrm{HF}}[\Psi_{\mathrm{HF}}] \tag{A.20}$$

Si on tient compte de la condition d'orthonormalisation, la fonctionnelle $E_{\mathrm{HF}}[\Psi_{\mathrm{HF}}]$ s'écrit :

$$E_{\mathrm{HF}} = \langle \Psi_{\mathrm{HF}} | H | \Psi_{\mathrm{HF}}\rangle = \sum_{i=1}^{N} \mathcal{H}_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} [(ii|jj) - (ij|ji)] \tag{A.21}$$

avec

$$\mathcal{H}_i = \int \phi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\left[-\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{I=1}^{K}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|}\right]\phi_i(\boldsymbol{x}_1)\,d\boldsymbol{x}_1 \tag{A.22}$$

le terme dû à l'énergie cinétique et à l'interaction attractive électron-noyau, et

$$(ii|jj) = \int \phi_i(\boldsymbol{x}_1)\,\phi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\,\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\phi_j^*(\boldsymbol{x}_2)\,\phi_j(\boldsymbol{x}_2)\,d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2 \tag{A.23}$$

et

$$(ij|ji) = \int \phi_i(\boldsymbol{x}_1)\,\phi_j^*(\boldsymbol{x}_1)\,\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\phi_i^*(\boldsymbol{x}_2)\,\phi_j(\boldsymbol{x}_2)\,d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2 \tag{A.24}$$

sont appelées, respectivement, intégrale de Coulomb et intégrale d'échange. En tenant compte de la contrainte d'orthonormalisation, la minimisation de l'équation A.21 conduit aux équations de Hartree-Fock :

$$F_i\phi_i = \epsilon_i\phi_i,\ \ i = 1, 2, ..., N \tag{A.25}$$

où les multiplicateurs de Lagrange ϵ_i sont associés à l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Hartree-Fock mono-électronique définit par :

$$F_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{I=1}^{K}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_I|} + V_{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{x}_i) \tag{A.26}$$

où $V_{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{x}_i)$ représente le potentiel moyen lié à la distribution de charge moyenne des électrons :

$$V_{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{x}_1) = \sum_{j=1}^{N}\left[\mathcal{J}_j(\boldsymbol{x}_1) - \mathcal{K}_j(\boldsymbol{x}_1)\right] \tag{A.27}$$

où

$$\mathcal{J}_j(\boldsymbol{x}_1)\,\phi_i(\boldsymbol{x}_1) = \left[\int |\phi_j(\boldsymbol{x}_2)|^2\,\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}d\boldsymbol{x}_2\right]\phi_i(\boldsymbol{x}_1) \tag{A.28}$$

et

$$\mathcal{K}_j(\boldsymbol{x}_1)\,\phi_i(\boldsymbol{x}_1) = \left[\int \phi_j^*(\boldsymbol{x}_2)\,\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\phi_i(\boldsymbol{x}_2)\,d\boldsymbol{x}_2\right]\phi_j(\boldsymbol{x}_1) \tag{A.29}$$

sont respectivement l'opérateur de Coulomb (Equation A.28) qui représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons et l'opérateur d'échange (Equation A.29) qui n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais est présent car les électrons sont des particules indiscernables.

L'écriture de l'opérateur de Coulomb sous la forme (Equation A.28) induit une contribution non physique de l'interaction d'un électron avec lui-même : celle-ci est appelé *self-interaction*. Cette interaction est corrigée par l'opérateur d'échange (Equation A.29) qui soustrait l'énergie de *self-interaction*. Cette énergie de *self-interaction* reliée à ces opérateurs est une grandeur purement non-locale qui dépend de la répartition des électrons dans tout l'espace.

Nous voyons bien que nous ne pourrons pas résoudre les équations A.25 directement puisque les équations dépendent du résultat. En fait, les équations A.25 ne sont pas des équations linéaires et doivent être résolues de manière itérative à l'aide de la procé-

dure SCF. En pratique, il faut commencer par choisir un jeu de fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i. C'est l'approximation d'ordre 0. Il faut ensuite calculer les intégrales $\mathcal{H}_i$, $\mathcal{J}_i$ et $\mathcal{K}_i$ et résoudre les équations de Hartree pour chaque électron i. Cette résolution donne un premier jeu de fonctions d'onde $\phi_i^{(1)}$ et les énergies ϵ_i associées : c'est l'approximation d'ordre 1. Avec les fonctions $\phi_i^{(1)}$, il faut calculer de nouveau les intégrales $\mathcal{H}_i$, $\mathcal{J}_i$ et $\mathcal{K}_i$. Puis, les nouvelles équations de Hartree pour chaque électron i sont résolues et de nouvelles fonctions $\phi_i^{(2)}$ sont obtenues : c'est l'approximation d'ordre 2. Il faut alors recalculer $\mathcal{H}_i$, $\mathcal{J}_i$ et $\mathcal{K}_i$ et ainsi de suite. Le calcul s'arrête lorsque la différence entre l'énergie calculée à l'approximation n et l'énergie calculée à l'approximation d'ordre $(n-1)$ est inférieure au critère de convergence que l'on se fixe. C'est pour cela que la méthode de Hartree-Fock est qualifiée de méthode de champ auto-cohérent.

Nous pouvons remarquer que l'opérateur de Hartree-Fock F_i (Equation A.26) n'agit pas sur le spin des électrons dans les développements que nous avons mis en avant. En fait, la méthode Hartree-Fock possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreinte ou RHF (de l'anglais : « *restricted Hartree-Fock* ») et l'approche Hartree-Fock non restreinte ou UHF (de l'anglais : « *unrestricted Hartree-Fock* »). Le premier formalisme est celui que nous avons abordé tout au long de ce paragraphe et qui concerne les systèmes à couches dites « fermées ». Ce formalisme contraint les spins orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Nous pouvons donc écrire l'équation A.26 en remplaçant la spin-orbitale ϕ_i par l'orbitale correspondante ψ_i. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β. Cette approche est donc beaucoup plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer.

b Équations de Roothan et Hall

Les équations de Hartree-Fock (Equation A.25) sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique. En effet, cela reviendrait à connaître l'expression analytique d'un grand nombre d'orbitales ψ_i tridimensionnelles. C'est pourquoi les méthodes de résolution dédiées à ce type de calcul sont plutôt basées sur les équations de Roothaan et Hall [134, 135] qui introduisent la notion de base de développement. Dans ce cas, une orbitale moléculaire (OM) est exprimée comme une combinaison linéaire de jeux prédéfinis de fonctions mono-électroniques χ_μ.

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu \tag{A.30}$$

Si les jeux de fonctions mono-électroniques χ_μ choisis sont les orbitales atomiques, nous appelons cette approximation l'approximation LCAO (de l'anglais : « *Linear Combinaison of Atomic Orbitals* »). Ce choix est justifié si nous considérons qu'au sein d'une molécule, les atomes gardent en partie leur identité et donc que les molécules sont des assemblages d'atomes légèrement « perturbés ». De plus, les orbitales atomiques sont particulièrement bien adaptées à ce type de développement car elles possèdent de bons comportements asymptotiques au noyau et à l'infini.

Les équations de Hartree-Fock (Equation A.25) se réécrivent ainsi sous la forme d'une équation de Roothaan et Hall matricielle :

$$\underline{\underline{F}}\,\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}}\,\underline{\underline{C}}\,\underline{\underline{\varepsilon}} \tag{A.31}$$

où :

- $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est une matrice diagonale des énergies orbitalaires : chacun des éléments ε_i représente l'énergie orbitalaire d'un électron de l'orbitale moléculaire ψ_i.
- $\underline{\underline{F}}$ est la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ crée par tous les électrons sur chaque orbitale dont un élément s'écrit :

$$F_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* \left(\boldsymbol{x}_1\right)\; F_1\, \chi_\nu \left(\boldsymbol{x}_1\right) d\boldsymbol{x}_1 \tag{A.32}$$

- $\underline{\underline{S}}$ est la matrice recouvrement qui représente le recouvrement entre les orbitales atomiques dont un élément s'écrit :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* \left(\boldsymbol{x}_1\right)\; \chi_\nu \left(\boldsymbol{x}_1\right) d\boldsymbol{x}_1 \tag{A.33}$$

- $\underline{\underline{C}}$ est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Le principal avantage d'utiliser une base de développement réside dans le fait que les inconnues sont simplement des coefficients numériques $c_{\mu i}$ au lieu d'être les fonctions tri-dimensionnelles ψ_i. Il faut néanmoins noter que, d'un point de vue mathématique, l'espace des fonctions d'onde est de dimension infinie. Par conséquent, ce développement sur un nombre fini de fonctions de base est une approximation qui sera d'autant plus justifiée que la base sera étendue, tout en veillant à ne pas avoir de problèmes de recouvrement de base. Nous parlerons alors de complétude de base.

Enfin, notons que le coût calculatoire d'un calcul d'énergie dans l'approximation Hartree-Fock, est proportionnel à Q^4, où Q est le nombre de fonctions formant la base de développement.

c Discussion

Nous venons de voir que la méthode Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger qui respecte le principe d'antisymétrisation de la fonction d'onde. La répartition spatiale des électrons est donc liée car cette antisymétrisation de la fonction d'onde entraîne une interdépendance entre les électrons de spin parallèle (*via* le déterminant de Slater) et il apparaît ainsi une probabilité nulle de rencontrer deux électrons de même spin dans la même partie de l'espace. Cette contrainte est connue sous le nom d'échange. Par contre, des électrons de spins opposés ne se voient que par l'intermédiaire du champ moyen. Ceci entraîne que la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons soit mal représentée.

Par conséquent, ce défaut dans le traitement de la corrélation entraîne une surestimation de l'énergie due à des situations mal décrites par la fonction d'onde Hartree-Fock mono-déterminantale. Cela signifie que l'énergie de l'état fondamental E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte du système. La différence d'énergie entre l'énergie donnée par la méthode Hartree-Fock pour une base complète dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer non-relativiste et l'hamiltonien exact dans les mêmes approximations est alors appelée l'énergie de corrélation E_{corr}.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{\mathrm{HF}} < 0 \tag{A.34}$$

Cet écart étant dans le meilleur des cas calculé à 0.2 %, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calcul de propriétés d'un système (en particulier lorsque le système possède des ions métalliques) et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique. Nous pouvons distinguer deux types de corrélations électroniques : la corrélation dynamique et la corrélation statique. Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer le déplacement concerté des électrons afin de minimiser la répulsion électron-électron. Elle peut se manifester par exemple par la promotion virtuelle d'un électron dans une orbitale de nombre quantique principal supérieur. On parle alors de corrélation radiale. Le terme de corrélation statique est quant à lui lié à l'existence de déterminants de Slater dégénérés (ou presque) en énergie. C'est le cas de la molécule de dihydrogène à grande distance pour laquelle les deux états ioniques sont dégénérés. Dans ce cas, les électrons peuvent se trouver sur l'un où l'autre des atomes d'hydrogène. On parle alors de corrélation gauche-droite. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut pas être décrit par un seul déterminant de Slater. Il faudra alors utiliser une méthode multi-déterminentale.

4 Les Méthodes « *post*-Hartree-Fock »

Pour tenir compte de l'énergie de la corrélation, des méthodes basées sur les solutions Hartree-Fock ont été mises au point. Elles sont appelées méthodes « *post*-Hartree-Fock » ou de « second génération ». Elles permettent d'introduire une partie de l'énergie de la corrélation électronique négligée par la méthode Hartree-Fock. Ces méthodes sont séparées en deux grandes catégories : les méthodes perturbatives et les méthodes multi-configurationnelles.

Les premières sont les plus économiques en temps calculs mais ne permettent de prendre en compte que la corrélation dynamique. Nous pouvons citer en particulier la méthode Møller-Plesset [136] au second ordre 2 (MP2) qui est l'une des plus employées. L'hamiltonien MPn s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathrm{HF}} + \lambda \cdot \mathcal{V} \tag{A.35}$$

où $\lambda \cdot \mathcal{V}$ est un terme perturbatif ajouté à l'hamiltonien HF.

Pour les systèmes dont la corrélation statique (ou non-dynamique) est prépondérante, il faudra utiliser les méthodes multi-configurationnelles. Dans ce cas, la fonction d'onde multi-configurationnelle sera écrite comme la somme pondérée de plusieurs déterminants de Slater :

$$\Psi = a_0 \Psi_{\mathrm{HF}} + \sum_{i \neq 0} a_i \Psi_i \tag{A.36}$$

où a_0 est en général proche de 1.

Nous pouvons citer l'interaction de configuration [137, 138] qui consiste à utiliser les déterminants où l'on excite des électrons des orbitales occupées vers les orbitales vacantes. Lorsque l'on ne considère que les excitations simples et doubles, nous obtenons la méthode CISD (de l'anglais : « *Configuration Interaction Simples and Doubles* ») qui améliore grandement la prise en compte de la corrélation statique. Nous parlerons alors de méthodes CI tronquées car nous ne tiendrons compte que des excitations inférieures à un certain seuil. La méthode de CI la plus performante pour traiter la corrélation consiste à considérer toutes les excitations possibles, nous parlerons alors de méthode fullCI. Cette méthode sert pour étalonner les autres méthodes pour une base donnée. Malheureusement, son coût computationnel est trop important pour être utilisé de façon routinière[4].

[4]Pour donner un ordre de grandeur, en base minimale, la molécule d'éthane requiert le calcul de 2.3×10^7 déterminants.

5 Conclusion

Nous venons de détailler la méthode de Hartree-Fock qui présente l'avantage d'utiliser la fonction d'onde (Ψ) et de traiter exactement l'échange. L'inconvénient de cette méthode est de ne pas bien traiter la corrélation électronique. De plus, nous avons vu que les méthodes qui prennent en compte la corrélation, telles que les méthodes *post*-Hartree-Fock, sont très coûteuses en temps de calcul. La connaissance de la fonction d'onde du système est particulièrement importante car cette grandeur regroupe absolument toute l'information qu'il est possible de connaître sur un système et permet d'accéder à l'ensemble de ses propriétés. C'est pour cette raison que les développements de la chimie quantique se sont d'abord tournés vers ces méthodes. Cependant, un espace de $4N$ degrés de liberté (trois variables d'espace décrivent la position et une variable décrit le spin) est nécessaire pour exprimer une fonction d'onde. Or ce nombre important de degrés de liberté peut rendre la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie $E[\Psi]$ insoluble.

Nous pouvons alors nous demander si la connaissance de la fonction d'onde est vraiment nécessaire pour résoudre le problème d'un système de N électrons en interaction décrit par l'hamiltonien (A.9) ? et si nous ne pourrions pas décrire la corrélation électronique pour un coût inférieur ou égal à celui de la méthode Hartree-Fock ?

Ces interrogations sont le point de départ de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. L'idée d'utiliser le densité ($\rho(\mathbf{r})$) remonte à la fin des années 1920 et au modèle développé par Thomas et Fermi. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Hohenberg et Kohn pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Annexe B : Méthodes d'Implémentation

Les méthodes DFT présentent plusieurs avantages sur les méthodes Hartree-Fock car elles permettent la prise en compte d'une partie de la corrélation électronique pour un coût moindre. De plus, l'implémentation des méthodes DFT ondes planes est très bien adaptée à la symétrie des systèmes infinis périodiques.

Au cours de ce travail, nous n'avons donc utilisé que les méthodes DFT. Pour ce faire nous nous sommes servis du code commercial VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé à l'université de Vienne par G. Kresse, J. Furthmüller et J. Hafner depuis 1991. Ce code utilise des ondes planes avec des conditions aux limites périodiques. Il permet d'utiliser des pseudo-potentiels de type PAW [73] et les méthodes DFT+U. Enfin, ce code est particulièrement rapide et permet de traiter de gros systèmes.

1 Conditions aux Limites Périodiques

a Application

Un solide cristallin infini découle de la répétition de sa maille élémentaire dans les trois directions de l'espace. Cette maille élémentaire est définie par trois vecteurs $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_3$ et a pour volume $\Omega = \det[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$. Ainsi le système est invariant pour toute translation de vecteur défini $\mathbf{T}$ selon :

$$\mathbf{T} = i \cdot \mathbf{a}_1 + j \cdot \mathbf{a}_2 + k \cdot \mathbf{a}_3 \qquad \forall\,(i,j,k) \in \mathbb{N} \tag{B.37}$$

Il est utile de définir le réseau de l'espace réciproque par trois vecteurs $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ et $\mathbf{b}_3$ tel que $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Ainsi le système est invariant dans l'espace réciproque selon n'importe quelle transition de vecteur définie par :

$$\mathbf{G} = i \cdot \mathbf{b}_1 + j \cdot \mathbf{b}_2 + k \cdot \mathbf{b}_3 \qquad \forall\,(i,j,k) \in \mathbb{N} \tag{B.38}$$

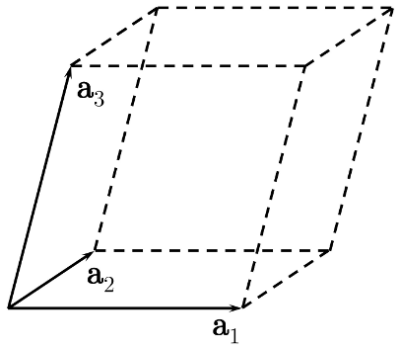


FIG. 2 – Resprésentation d'une maille définie par les 3 vecteurs $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_3$, linéairement indépendants.

En imposant les conditions aux limites périodiques de Born et von Karman, c'est-à-dire en établissant une équivalence entre un système linéaire de longueur L et un système cyclique de même périmètre, les fonctions d'onde électroniques sont des fonctions de Bloch de la forme :

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \exp(\boldsymbol{i}\mathbf{k}\mathbf{r})\, u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{B.39}$$

où N est le nombre de maille. La fonction $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}} \exp(\boldsymbol{i}\mathbf{G}\mathbf{r}) \tag{B.40}$$

et satisfait à la périodicité du réseau, telle que :

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \tag{B.41}$$

Ainsi, la condition d'invariance par symétrie de translation nous conduit à définir un nouveau nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch, qui est le vecteur d'onde $\mathbf{k}$. ce vecteur est défini dans l'espace réciproque et plus particulièrement dans la première zone de Brillouin. L'indice n est un nombre quantique habituellement appelé indice de bande, qui provient de ce qu'un niveau associé à $\mathbf{k}$ est en général dégénéré.

Les fonctions d'onde électroniques (B.39) peuvent être décomposées en série de Fourier de la forme :

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}} \exp[\boldsymbol{i}(\mathbf{G} + \mathbf{k})\mathbf{r}] \tag{B.42}$$

où la somme s'étend sur tous les vecteurs $\mathbf{G}$ du réseau réciproque et les $c_{n\mathbf{k}}$ sont les coefficients de Fourier.

En injectant maintenant l'expression de la fonction de Bloch (B.42) dans les équations

de Kohn et Sham, on obtient le système d'équations séculaires [139] :

$$\sum_{\mathbf{G'}} \left[\left(\frac{1}{2} \left| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right|^2 - \epsilon_{n\mathbf{k}} \right) \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G'}} + \tilde{v}_{xc} \left(\mathbf{G} - \mathbf{G'} \right) + \tilde{v}_{coul} \left(\mathbf{G} - \mathbf{G'} \right) + \tilde{v} \left(\mathbf{G} - \mathbf{G'} \right) \right] c_{n\mathbf{k}} \left(\mathbf{G'} \right) = 0 \tag{B.43}$$

où les potentiels $\tilde{v}_{xc} \left(\mathbf{G} - \mathbf{G'} \right)$, $\tilde{v}_{coul} \left(\mathbf{G} - \mathbf{G'} \right)$ et $\tilde{v} \left(\mathbf{G} - \mathbf{G'} \right)$ sont respectivement les transformées de Fourier du potentiel d'échange-corrélation, du potentiel de Coulomb et du potentiel externe. Ainsi résoudre les équations de Kohn et Sham dans le cas d'un solide cristallin revient à trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de l'équation séculaire (B.43).

b Échantillonnage de la Zone de Brillouin

La densité électronique est obtenue en intégrant le carré des modules des fonctions de Bloch sur le première zone de Brillouin (ZB) en sommant sur toutes les bandes occupées :

$$n \left(\mathbf{r} \right) = \frac{1}{\left(2\pi \right)^2} \int_{\mathrm{ZB}} \sum_{n=1}^{occ} s u_{n\mathbf{k}}^{*} \left(\mathbf{r} \right) u_{n\mathbf{k}} \left(\mathbf{r} \right) d\mathbf{k} \tag{B.44}$$

où s est le nombre d'occupation des états dans la bande de valence. Par conséquent, nous devrions connaître les fonctions de Bloch en tout point $\mathbf{k}$ de la première zone de Brillouin, ce qui reviendrait à diagonaliser l'équation séculaire (B.43) une infinité de fois. Nous utilisons alors le fait que les fonctions de Bloch ne varient que très légèrement dans le voisinage d'un point de la première zone de Brillouin, et nous représentons les fonctions de Bloch d'une région de l'espace réciproque par celle en un seul point. Ainsi, on doit résoudre l'équation séculaire (B.43) en un nombre fini de points $\mathbf{k}$, et l'intégrale sur la première zone de Brillouin est approchée par une somme finie sur ces quelques points $\mathbf{k}$. En utilisant les propriétés de symétrie du cristal étudié, nous pouvons nous contenter de choisir ces points $\mathbf{k}$ à l'intérieur de la partie irréductible de la première zone de Brillouin. La technique utilisée en pratique a été introduite par Monkhorst et Park [115]. Elle consiste à définir une grille tridimensionnelle de $m \times n \times p$ points $\mathbf{k}$ ($(m, n, p) \in \mathbb{N}^*$) judicieusement choisie dans chaque direction de l'espace réciproque. La précision des calculs peut être facilement testée en augmentant le nombre de points $\mathbf{k}$ jusqu'à l'obtention de la convergence sur l'énergie. La taille de la grille de Monkhorst-Park et la vitesse de convergence dépendent des propriétés physiques modélisées ainsi que du système physique étudié.

c Complétude de Base

Pour représenter correctement le système, nous devrions utiliser en théorie un nombre infini d'ondes planes. Cependant, comme le poids des coefficients $c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G'})$ est plus important pour les ondes planes de faible énergie cinétique, il est possible de se restreindre à des ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une énergie de coupure E_{cutoff} définie par [139] :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cutoff}} \tag{B.45}$$

En pratique, la précision des calculs peut-être contrôlée en suivant l'évolution de l'énergie totale du système étudiée en fonction de l'augmentation du nombre d'ondes planes contenues dans la base. Plus le nombre d'ondes planes sera grand, plus le système étudié pourra présenter des variations spatiales rapides de la densité. L'énergie de coupure sera donc plus importante pour les atomes électronégatifs présentant des orbitales atomiques contractées.

2 Les Pseudo-Potentiels

Dans les molécules et les solides, les propriétés chimiques des atomes sont principalement déterminées par les électrons de valence, tandis que les électrons de cœur, situés sur les couches les plus internes de l'atome, ne sont que légèrement affectés par l'environnement. Ces considérations chimiques permettent de regrouper les électrons de cœur avec le noyau pour former un cœur ionique dont les états électroniques restent inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome est placé : c'est l'approximation du cœur gelé [140]. Cette approximation permet, de plus, de se débarrasser de certains effets relativistes qui jouent un rôle important pour les électrons des couches profondes.

Cette approximation du cœur gelé est à la base des pseudo-potentiels, mais on peut encore aller plus loin en remarquant que les fonctions d'ondes des électrons de valence ψ_v oscillent rapidement à l'intérieur de la région de cœur (cf. Figure 3). Ces oscillations assurent que les fonctions d'onde des électrons de valence soient orthogonales aux fonctions d'ondes des électrons de cœur. Elles occasionnent un surcoût de calcul en ondes planes pour bien les décrire au voisinage du noyau, mais n'influencent que très peu les propriétés chimiques de l'atome [139]. Par conséquent, le potentiel dû aux noyaux et aux électrons de cœur peut être remplacé par un pseudo-potentiel variant plus lentement que le potentiel réel, permettant alors de supprimer les nœuds dans la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde. Cependant, le pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au potentiel réel et à la fonction d'onde réelle, au-delà d'un certain

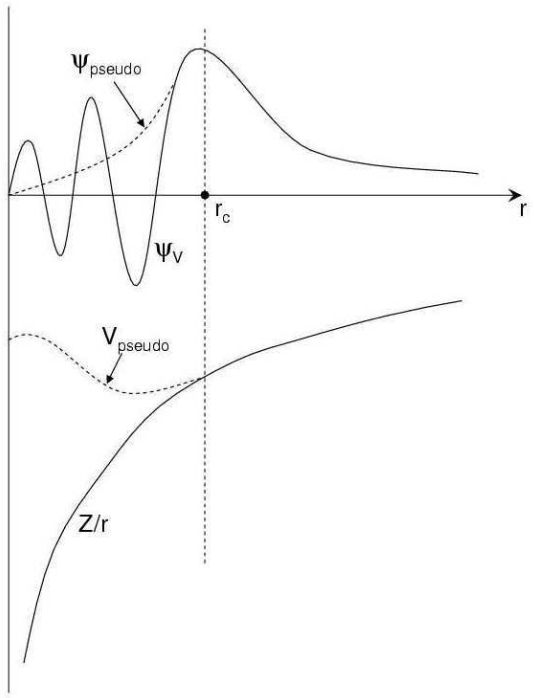


FIG. 3 – Représentation du potentiel tout électron (trait plein) et du pseudo-potentiel correspondant (traits pointillés), avec leurs fonctions d'onde associées. Au delà du rayon de coupure r_c, les pseudo-potentiels et les pseudo-fonctions sont identiques à leurs potentiels et leurs fonctions d'ondes associés.

rayon de coupure r_c qui délimite la région de cœur. Plus le rayon de coupure sera élevé, plus les pseudo-fonctions d'ondes et les pseudo-potentiels seront lisses.

Les principaux avantages des pseudo-potentiels sont :

- la réduction du nombre d'électrons à traiter lors des calculs,
- la réduction du nombre d'ondes planes et ainsi l'allègement des calculs,
- la possibilité d'inclure certains effets relativistes.

On peut distinguer trois grandes classes de pseudo-potentiels : les pseudo-potentiels dits à norme conservée, les pseudo-potentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous [141] (US, de l'anglais : « *Ultra-Soft* ») et les pseudo-potentiels à ondes planes augmentées par des projecteurs [73] (PAW, de l'anglais : « *Projector Augmented-Wave* »).

Les PAW sont, dans le principe, issues d'une méthode de « cœur gelé tout électron » et permettent de reproduire les nœuds de la fonction d'onde. Leur utilisation associe les avantages d'une méthode tout électron (précision, transférabilité) et ceux d'une méthode pseudo-potentiel (faible coût de calcul).

a Remarques

Les deux approximations que nous venons d'introduire sont aujourd'hui parfaitement maîtrisées dans les codes de calculs périodiques. En effet, il suffit d'augmenter l'énergie de coupure ou le nombre de points **k** pour avoir une bonne convergence des propriétés physiques que l'on veut modéliser. Ceci n'est pas le cas des approximations faites sur l'énergie d'échange-corrélation (LDA ou GGA) qui ne peuvent pas être facilement contrôlées et qui sont la source d'erreurs systématiques dans les calculs DFT.

Les bases d'ondes planes ont l'avantage d'être simples à mettre en œuvre par rapport aux bases localisées, comme les bases de gaussiennes par exemple. Cependant, cette représentation totalement délocalisée de la fonction d'onde rend nécessaire la description de tout l'espace, y compris les zones vides de la maille.

Bibliographie

[1] W. van Schalkwijk and B. Scrosati. *Advances in Lithium-ion Batteries.* Kluwer Academic/Plenum, New York, 2002.

[2] G.-A. Nazri and G. Pistoia. *Lithium Batteries Science and Technology.* Kluwer Academic/Plenum, Boston, 2004.

[3] S. Whittingham. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.* **104** (2004), 4271.

[4] J. R. Dahn and R. R. Haering. Entropy measurements on Li_xTiS_2. *Can. J. Phys.* **61** (1983), 1093.

[5] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, and J. Joannopoulos. *Ab initio* study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B* **56** (Jul 15 1997), 1354.

[6] G. Ceder, M. K. Aydinol, and A. F. Kohan. Application of first-principes calculations to the design of rechargeable Li-batteries. *Comput. Mater. Sci.* **8** (1997), 161.

[7] M. K. Aydinol and G. Ceder. First-Principles Prediction of Insertion Potentials in Li-Mn Oxydes for Secondary Li Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 11 (1997), 3832.

[8] G. Ceder and M. K. Aydinol. The electrochemical stability of lithium-meta oxides against metal reduction. *Solid State Ionics* **109** (1998), 151.

[9] S. K. Mishra and G. Ceder. Structural stability of lithium manganese oxides. *Phys. Rev. B* **59**, 9 (Mar 1999), 6120.

[10] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civarelli, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, and P. D'Arco. *CRYSTAL06 User's Manual.* University of Torino, 2006.

[11] S. Kristyan and P. Pulay. Can (semi)local density-functional theory account for the london dispersion forces. *Chem. Phys .Letters* **229**, 3 (Oct 28 1994), 175–180.

[12] J. M. Perezjorda and A. D. Becke. A density-functional study of Van der Waals forces - rare-gas diatomics. *Chem. Phys .Letters* **233**, 1-2 (Feb 3 1995), 134–137.

[13] M. C. Schabel and J. L. Martins. Energetics of interplanar binding in graphite. *Phys. Rev. B* **46** (1992), 7185.

[14] L. A. Girifalco and M. Hodak. Van der Waals binding energies in graphitic structures. *Phys. Rev. B* **65** (2002), 125404.

[15] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 10 (May 1981), 5048–5079.

[16] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B* **52**, 8 (Aug 1995), R5467–R5470.

[17] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study. *Phys. Rev. B* **57**, 3 (Jan 1998), 1505–1509.

[18] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : The LDA+U method. *J. Phys.-Condens. Matter* **9**, 4 (Jan 27 1997), 767–808.

[19] X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, V. Lotrich, and G. Scoles. Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems. *J. Chem. Phys.* **115**, 19 (Nov 15 2001), 8748–8757.

[20] D. C. Langreth, M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, P. Hyldgaard, and B. I. Lundqvist. Van der Waals density functional theory with applications. *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 5, Sp. Iss. SI (Feb 15 2005), 599–610.

[21] I. Gerber. *Description des forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée.* PhD thesis, Université Henri Poincaré - Nancy I, 2005.

[22] A. D. Becke. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98** (Jan 1993), 1372.

[23] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98** (Apr 1993), 75648.

[24] L. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1923), 542–548.

[25] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6** (1927), 602–607.

[26] E. Fermi. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements [a translation into english can be found in march, 1975]. *Z. Phys.* **48** (1928), 73–79.

[27] E. H. Lieb. Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.* **53**, 4 (1981), 603–641.

[28] P.-L. Lions. Solutions of hartree-fock equations for coulomb systems. *Commun. Math. Phys.* **53**, 4 (1987), 33–97.

[29] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136** (Nov 1964), B864–B871.

[30] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 12 (Dec 1979), 6062–6065.

[31] M. Levy. Electron densities in search of hamiltonians. *Phys. Rev. A* **26**, 3 (Sep 1982), 1200–1208.

[32] E. H. Lieb. Density functionals for coulomb systems. *Int. J. Quantum Chem.* **24** (Mar 1983), 243–277.

[33] J. E. Harriman. Orthonormal orbitals for the representation of an arbitrary density. *Phys. Rev. A* **24**, 2 (Aug 1981), 680–682.

[34] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, 4A (Nov 1965), A1133–A1138.

[35] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 7 (Aug 1980), 566–569.

[36] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Can. J. Phys.* **58**, 7 (Aug 1980), 1200–1211.

[37] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 23 (Jun 1992), 13244–13249.

[38] R. M. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin. Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation. *Phys. Rev. B* **1**, 2 (Jan 1970), 910–920.

[39] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 3 (Jul 1989), 689–746.

[40] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 23 (Jun 1992), 13244–13249.

[41] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **46**, 11 (Sep 1992), 6671–6687.

[42] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Erratum : Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **48**, 7 (Aug 1993), 4978.

[43] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B* **54**, 23 (Dec 1996), 16533–16539.

[44] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Erratum : Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system [phys. rev. b 54, 16 533 (1996)]. *Phys. Rev. B* **57**, 23 (Jun 1998), 14999.

[45] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18 (Oct 1996), 3865–3868.

[46] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 7 (Feb 1997), 1396.

[47] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B* **59**, 11 (Mar 1999), 7413–7421.

[48] E. H. Lieb and S. Oxford. Improved lower bound on the indirect coulomb energy. *Int. J. Quantum Chem.* **19** (Sep 1981), 427–439.

[49] T. A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger, and J. Weber. Comparative study of benzene···x (x = O_2, N_2, CO) complexes using density functional theory : The importance of an accurate exchange-correlation energy density at high reduced density gradients. *J. Phys. Chem. A* **101**, 42 (Oct 1997), 7818–7825.

[50] J. Hafner. *Ab-initio* simulations of materials using vasp : Density-functional theory and beyond. *J. Comp. Chem.* **29**, 13 (May 2008), 2044–2078.

[51] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 4 (Oct 1998), 1039–1263.

[52] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 4 (Jul 1985), 418–421.

[53] *Chimie Physique.* de boeck, 2008.

[54] L. A. Girifalco and R. A. Lad. Energy of Cohesion, Compressibility, and the Potential Energy Functions of the Graphite System. *J. Chem. Phys.* **25** (1956), 693.

[55] H. G. Drickamer. Pi Electron Systems at High Pressure. *Science* **156** (Jun 1967), 1183.

[56] P. W. Bridgeman. *Proc. Am. Soc. Arts Sci.* **76** (1945), 9.

[57] Y. Baskin and L. Mayer. Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures. *Phys. Rev.* **100**, 2 (Oct. 1955), 544.

[58] P. A. Cox. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids.* Oxford Science Publication, 1987.

[59] D. P. DiVincenzo, E. J. Mele, and N. A. W. Holzwarth. Density-functional study of interplanar binding in graphite. *Phys. Rev. B* **27**, 4 (Feb 1983), 2458–2469.

[60] Y. Imai and A. Watanabe. Energetic evaluation of possible stacking structures of li-intercalation in graphite using a first-principle pseudopotential calculation. *J. Alloys Compd.* **439** (2007), 258–267.

[61] A. Herold. Recherches sur les composes d'insertion du graphite. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **187**, 7-8 (1955), 999–1012.

[62] D. Billaud, F.-X. Henry, and P. William. Dependence of the morphology of graphitic electrodes on the electrochemical intercalation of lithium ions. *J.Power Sources* **54**, 2 (Apr 1995), 383–388.

[63] D. Billaud and F.-X. Henry. Structural studies of the stage III lithium-graphite intercalation compound. *Solid State Commun.* **12** (2002), 299.

[64] A. Hérold. *In Chemical Physics of Intercalation.* A. P. Legrand and S. Flandrois, 1987.

[65] D. Billaud, E. McRae, J. F. Mareche, and A. Herold. New results concerning the lithium-pyrographite system. *Synthetic Metals* **3** (1981), 21.

[66] J. E. Fischer, C. D. Fuerst, and K. C. Woo. Staging transitions in intercalated graphite. *Synthetic Metals* **7**, 1-2 (1983), 1–12.

[67] M. Letellier, F. Chevallier, C. Clinard, E. Frackowiak, J. N. Rouzaud, F. Beguin, M. Morcrette, and J. M. Tarascon. The first in situ Li-7 nuclear magnetic resonance study of lithium insertion in hard-carbon anode materials for Li-ion batteries. *J. Chem. Phys.* **118**, 13 (Apr 1 2003), 6038–6045.

[68] Y. Reynier and R. Yazami. Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite. *J.Power Sources* **153**, 2 (Feb 28 2006), 312–318.

[69] Y. Reynier, R. Yazami, and B. Fultz. Thermodynamics of lithium intercalation into graphites and disordered carbons. *J. Electrochem. Soc.* **151**, 3 (Mar 2003), A422–A426.

[70] G. Kresse and J. Furthmuller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 16 (Oct 15 1996), 11169–11186.

[71] G. Kresse and J. Furthmuller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 1 (Jul 1996), 15–50.

[72] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 10 (May 1981), 5048–5079.

[73] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 3 (Jan 15 1999), 1758–1775.

[74] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B* **54**, 23 (Dec 1996), 16533–16539.

[75] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 11 (Apr 1990), 7892–7895.

[76] M. T. Yin and M. L. Cohen. Structural theory of graphite and graphitic silicon. *Phys. Rev. B* **29**, 12 (Jun 1984), 6996–6998.

[77] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman. Structural and electronic properties of graphite via an all-electron total-energy local-density approach. *Phys. Rev. B* **35**, 15 (May 1987), 8207–8214.

[78] J. Furthmüller, J. Hafner, and G. Kresse. Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **50**, 21 (Dec 1994), 15606–15622.

[79] J. C. Boettger. All-electron full-potential calculation of the electronic band structure, elastic constants, and equation of state for graphite. *Phys. Rev. B* **55**, 17 (May 1997), 11202–11211.

[80] K. R. Kganyago and P. E. Ngoepe. Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite LiC_6. *Phys. Rev. B* **68**, 20 (Nov 2003), 205111.

[81] N. Ooi, A. Rairkar, and J. B. Adams. Density functional study of graphite bulk and surface properties. *CARBON* **44**, 20 (Feb 2006), 231–242.

[82] R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H. G. Smith. Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite. *Phys. Rev. B* **5**, 12 (Jun 1972), 4951–4962.

[83] K. R. Kganyago and P. E. Ngoepe. Effects of local and gradient-corrected density approximations on the prediction of the intralayer lattice distance c, in graphite and LiC_6. *Mol. Simul.* **22**, 1 (1999), 39.

[84] D. Billaud, F.-X. Henry, M. LeLaurain, and P. Willmann. Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds. *J. Phys. Chem. Sol* **57** (1996), 775.

[85] H. A. Bethe and H. Wills. Statistical theory of superlattices. In *Proceedings of the Royal Society of London* (1936), vol. 150 A of *Proceedings of the Royal Society of London*, London Royal Society of London, pp. 552–575.

[86] R. Peierls. On Ising's model of ferromagnetism. In *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (1936), vol. 32, London Cambridge University Press, p. 447.

[87] J.-S. Filhol, D. Simon, and P. Sautet. A surface phase stability diagram for Pd deposits on Ni(110) : a first principles theoretical study. *Phys. Rev. B* (2001), 085412.

[88] S. Boyanov, J. Bernardi, F. Gillot, L. Dupont, M. Womes, J.-M. Tarascon, L. Monconduit, and M.-L. Doublet. FeP : Another Attractive Anode for Li-Ion Battery Enlisting a Two-Step Insertion / Conversion Process. *Chemistry of Materials* (2006), 3531–3538.

[89] Y. Reynier. *Thermodynamique et cinétique d'électrodes pour batteries lithium-ion.* PhD thesis, Institut national polytechnique de grenoble, 2005.

[90] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough. Li_xCoO_2 $(0 < x < 1)$: A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* **15** (Jun 1980), 783–789.

[91] A. R. Armstrong and P. G. Bruce. Synthesis of layered $LiMnO_2$ as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature* **381** (Jun 6 1996), 499–500.

[92] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 4 (Apr 1997), 1188–1194.

[93] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, and G. Ceder. First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA + U. *Phys. Rev. B* **70**, 23 (Dec 2004), 235121.

[94] M.-L. Doublet, F. Lemoigno, F. Gillot, and L. Monconduit. The Li(x)VPn(4) ternary phases (Pn = P, As) : Rigid networks for lithium intercalation/deintercalation. *Chem. Mater.* **14**, 10 (Oct 2002), 4126–4133.

[95] M.-P. Bichat, F. Gillot, L. Monconduit, F. Favier, M. Morcrette, F. Lemoigno, and M.-L. Doublet. Redox-induced structural change in anode materials based on tetrahedral (MPn(4))(x-) transition metal pnictides. *Chem. Mater.* **16**, 6 (Mar 23 2004), 1002–1013.

[96] B. F. Hoskins and R. Robson. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 15 (1989), 5962–5964.

[97] B. F. Hoskins and R. Robson. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3-D-Linked molecular rods - a reappraisal of the $Zn(CN)_2$ and $Cd(CN)_2$ structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH3)_4]\left[Cu^{I}Zn^{II}(CN)_4\right]$ and $Cu^{I}[4,4',4'',4''' - TETRACYANOTETRAPHENYLMETHANE]BF_4.XC_6H_5NO_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4 (Feb 14 1990), 1546–1554.

[98] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, and R. Robson. Assembly of porphyrin building-blocks into network structures with large channels. *Nature* **369**, 6483 (Jun 30 1994), 727–729.

[99] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, and S. Lee. Spontaneous assembly of a hinged coordination network. *Nature* **374**, 6525 (Apr 27 1995), 792–795.

[100] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, and J. S. Moore. Zeolite-like behavior of a coordination network. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 46 (Nov 22 1995), 11600–11601.

[101] O. M. Yaghi, G. M. Li, and H. L. Li. Selctive binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Article* **378**, 6558 (Dec 14 1995), 703–706.

[102] S. Subramanian and M. J. Zaworotko. Porous solids by design - $[Zn(4,4' - BPY)_2(SiF_6)]_N$ center-dot-XDMF, a single framework octahedral coordination polymer with large square channels. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **34**, 19 (Oct 16 1995), 2127–2129.

[103] S. L. James. Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **32**, 5 (Sep 2003), 276–288.

[104] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **295**, 5554 (Jan 18 2002), 469–472.

[105] A. R. Millward and O. M. Yaghi. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 51 (Dec 1 2005), 17998–17999.

[106] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science* **300**, 5622 (May 16 2003), 1127–1129.

[107] X. Li, F. Cheng, S. Zhang, and J. Chen. Shape-controlled synthesis and lithium-storage study of metal-organic frameworks $Zn_4O(1,3,5-\text{benzenetribenzoate})_2$. *J.Power Sources* **160**, 1 (Sep 29 2006), 542–547.

[108] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, and G. Amatucci. High-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for li batteries. *J. Electrochem. soc* **150** (2003), 1318.

[109] A. Débart, L. Dupont, R. Patrice, and J.-M. Tarascon. Reactivity of transition metal (Co, Ni, Cu) sulphides versus lithium : The intriguing case of the copper sulphide. *Solid State Sci.* **8**, 6 (Jun 2006), 640–651.

[110] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J.-M. Tarascon. Nano-sized transition-metaloxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* **407**, 6803 (Sep 28 2000), 496–499.

[111] S. boyanov, J. Bernardi, F. Gillot, L. Dupont, M. Womes, J.-M. Tarascon, L. Monconduit, and M.-L. Doublet. Fep : Another attractive anode for the li-ion battery enlisting a reversible two-step insertion/conversion process. *Chem. Mater.* **18** (2006), 3531–3538.

[112] G. Ferey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M. L. Doublet, J. M. Greneche, and J. M. Tarascon. Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **46**, 18 (2007), 3259–3263.

[113] C. Julien and S. Gastro-Garcia. Lithiated cobaltates for lithium-ion batteries - Structure, morphology and electrochemistry of oxides grown by solid-state reaction, wet chemistry and film deposition. *J.Power Sources* **97-8**, Sp. Iss. SI (Jul 2001), 290–293.

[114] J.-M. Tarascon, G. Férey, and J.-M. Grenèche. Communication privée - réunions anr condmofs (blanc).

[115] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 12 (Jun 1976), 5188–5192.

[116] T. Mueller and G. Ceder. A density functional theory study of hydrogen adsorption in MOF-5. *J. Phys. Chem. B* **109**, 38 (Sep 29 2005), 17974–17983.

[117] A. Berces and T. Ziegler. Effect of the reference geometry and the exchange correlation functional on the vibrational frequencies calculated by density functional methods. the examples of benzene and nickel, chromium, and iron carbonyls. *J. Phys. Chem.* **99**, 29 (1995), 11417–11423.

[118] F. Zhou, C. A. Marianetti, M. Cococcioni, D. Morgan, and G. Ceder. Phase separation in Li_xFePO_4 induced by correlation effects. *Phys. Rev. B* **69**, 20 (May 2004), 201101.

[119] S. Massida, M. Posternak, and A. Baldareschi. Hartree-fock lapw approach to the electronic properties of periodic systems. *Phys. Rev. B* **48**, 8 (Aug 1993), 5058–5068.

[120] G. Makov and M. C. Payne. Periodic boundary-conditions in *ab-initio* calculations. *Phys. Rev. B* **51**, 7 (Feb 15 1995), 4014–4022.

[121] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids.* Oxford University Press, 1955.

[122] M. B. Robin and P. Day. Mixed Valence Chemistry - A Survey and Classification. *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.* **10** (1967), 247–403.

[123] M. L. Connolly. Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids. *Science* **221** (1983), 709–713.

[124] D. Rigby, H. Sun, and B. Eichinger. Computer simulations of poly(ethylene oxide) : Force field, pvt diagram and cyclization behaviour. *Polymer International* **44** (1997), 311–330.

[125] H. Sun. Compass : An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds. *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 38 (1998), 7338–7364.

[126] S. W. Bunte and H. Sun. Molecular modeling of energetic materials. the parameterization and validation of nitrate esters in the compass force field. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 11 (2000), 2477–2489.

[127] A. V. der Ven and G. Ceder. Vacancies in ordered and disordered binary alloys treated with the cluster expansion. *Phys. Rev. B* **71** (2005), 054102.

[128] M. Sluiter, Y. Watanabe, D. de Fontaine, and Y. Kawazoe. Vacancies in ordered and disordered binary alloys treated with the cluster expansion. *Phys. Rev. B* **53** (1996), 6137.

[129] M. Born and K. Huang. *Dynamical theory of cristal lattices.* Oxford, 1954.

[130] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Physik* **84** (1927), 457–484.

[131] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24** (Jan 1928), 89–110.

[132] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24** (Jan 1928), 111–132.

[133] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24** (Jul 1928), 426–437.

[134] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 2 (Apr 1951), 69–89.

[135] G. G. Hall. The molecular orbital theory of chemical valency. viii. a method of calculating ionization potentials. *Proc. R. Soc. Lond. A* **205** (Mar 1951), 541–552.

[136] C. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.* **46**, 7 (Oct 1934), 618–622.

[137] S. F. Boys. Electronic wave functions. ii. a calculation for the ground state of the beryllium atom. *Proc. R. Soc. Lond. A* **201** (Mar 1950), 125–137.

[138] J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger. Theoretical models incorporating electron correlation. *Int. J. Quantum Chem.* **Y-10** (1976), 1–19.

[139] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 4 (Oct 1992), 1045–1097.

[140] U. von Barth and C. D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Phys. Rev. B* **21**, 6 (Mar 1980), 2222–2228.

[141] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 11 (Apr 1990), 7892–7895.

RÉSUMÉ en français

Pour améliorer les performances des batteries au lithium, des ruptures technologiques sont nécessaires. Ceci impose que les aspects fondamentaux liés au fonctionnement de ces dispositifs électroniques soient reconsidérés. Dans cette optique, les méthodes de la chimie quantique peuvent apporter une aide précieuse, notamment pour comprendre les phénomènes électroniques microscopiques, à l'origine du stockage de l'énergie. Établir une relation directe entre la nature de la liaison chimique (microscopique) et les propriétés physico-chimiques (macroscopiques) des matériaux d'électrode pour batteries Li-Ion est donc l'objectif dans lequel s'inscrivent les travaux exposés dans cette thèse. Ce travail explore à la fois des aspects méthodologiques et des applications. Il vise à proposer des méthodologies d'analyse simples permettant de traiter les réactions électrochimiques d'un point de vue théorique et de déterminer les mécanismes microscopiques mis en jeu au cours des cycles de charge et de décharge des batteries. Les systèmes étudiés sont les composés d'insertion du graphite (Li-GICs) et un matériau hybride de type MOFs (« Metal Organic Framework ») basé sur l'ion ferrique (MIL-53(Fe)). Pour les Li-GICs, une nouvelle méthode couplant des calculs premiers principes DFT à un modèle statistique dérivé du modèle de Bethe-Peierls a été développée pour rendre compte des effets d'entropie (de configuration) dans leur diagramme de phase. Les résultats obtenus apportent un nouveau regard sur les processus électrochimiques induits par le lithium, ouvrant des perspectives technologiques intéressantes pour remédier aux problèmes de sécurité posés par ce type d'électrode. Pour le MIL-53(Fe), la méthode DFT+U a été utilisée pour rendre compte des effets de corrélation électronique et pour reproduire l'état fondamental complexe de ce système. Les résultats obtenus ont permis de comprendre l'origine de la faible capacité de ce matériau vis-à-vis du lithium.

TITRE en anglais

Ab-initio Modelling apply for the design news materials for Li-ion batteries

RÉSUMÉ en anglais

To improve the performances of Li-Ion batteries, technological breakthroughs are required. This imposes that the fundamental aspects related to the operation of these electronic devices are reconsidered. Accordingly, the methods of quantum chemistry can bring a valuable help, in particular to rationalize the microscopic electronic phenomena at the origin of the energy storage. Establishing a direct relation between the nature of the chemical bond (microscopic) and the chemical properties (macroscopic) of materials is thus one of the main objectives of this thesis. The work explores both methodological aspects and applications. It aims at proposing simple methodologies of analysis, to study electrochemical reactions from a theoretical point of view, and to rationalize the microscopic mechanisms involved during the battery charge and discharge. The systems studied are the Li-intercalated graphite compounds (Li-GICs) and an hybrid material of MOFs type ("Metal Organic Framework") based on ferric ions (MIL-53(Fe)). For Li-GICs, a new method coupling first principles DFT calculations with a statistical model derived from Bethe-Peierls was developed to account for the configuration entropy effects in the Li-GICs finite temperature phase diagram. The results obtained bring a new glance on the electrochemical processes induced by lithium, opening interesting technological prospects to cure the safety problems related to this electrode. For the MIL-53(Fe), the DFT+U method was used to account for electronic correlation effects and to reproduce the complex electronic ground-state of this system. The results obtained allowed us to determine the origin of the low capacity of this material with respect to lithium.

MOTS-CLES : DFT+U, Bethe-Peierls, Batteries Li-ion, MOF, Li-GICs