

N° d'ordre:

THÈSE

Présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

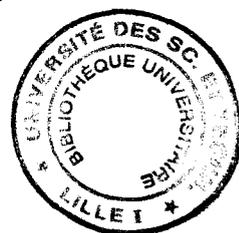
par

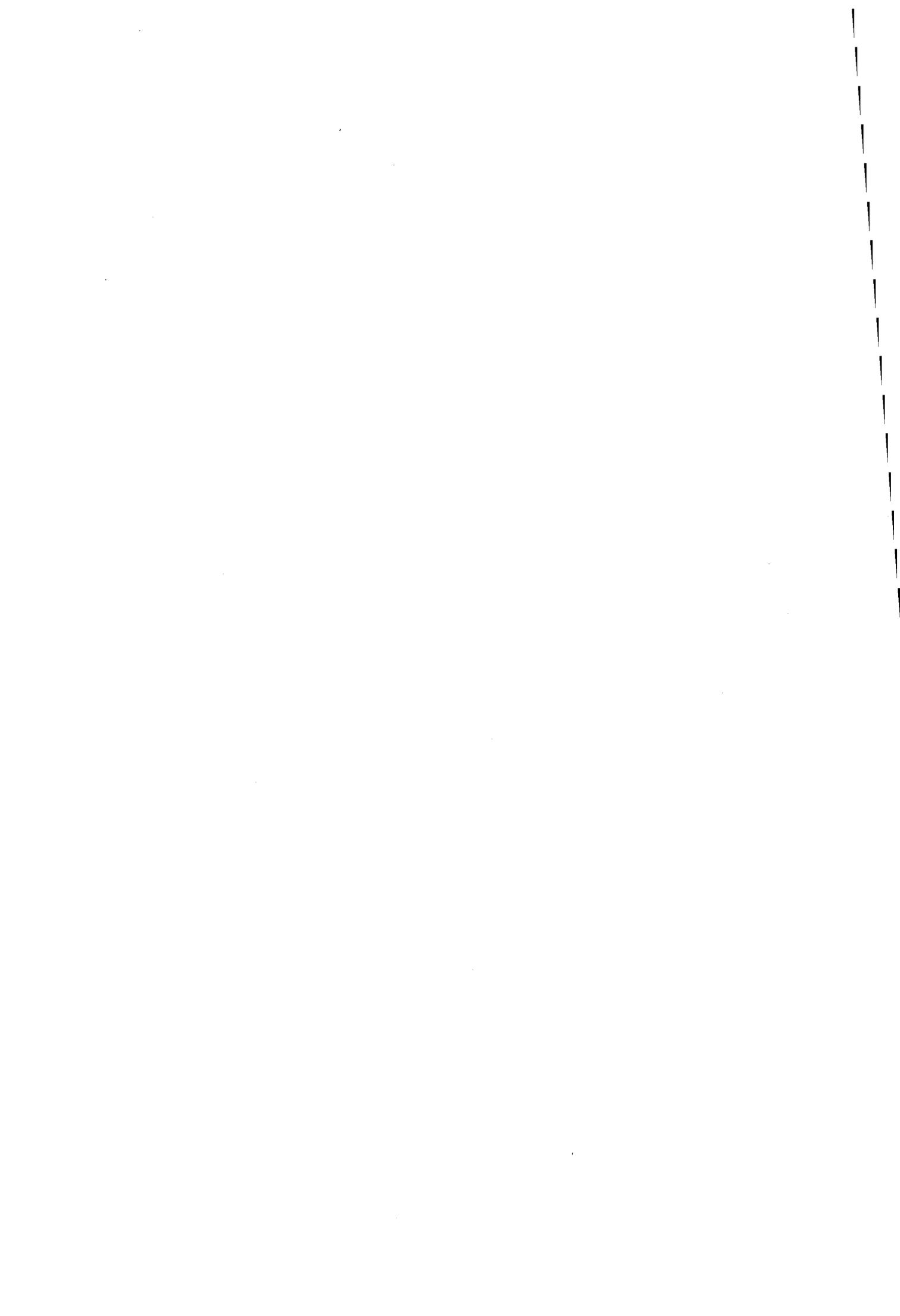
Arnaud DEVOS

Interaction électron-phonon dans une famille de
cristaux moléculaires : conséquences possibles
pour leur supraconductivité.

Soutenue le 17 Décembre 1997 devant la commission d'examen.

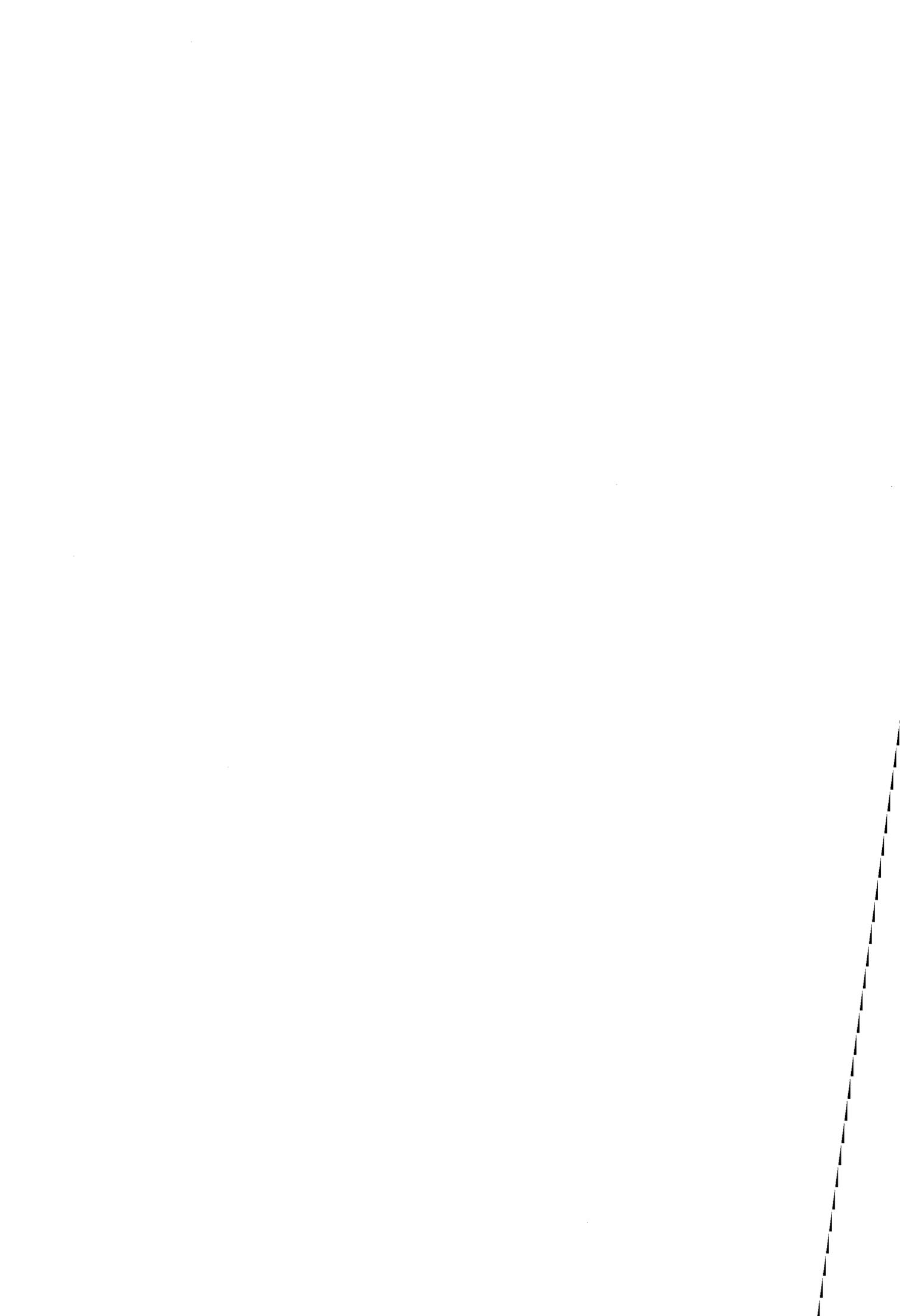
Membres du jury:	G.	SALMER	Président
	P.	BERNIER	Rapporteur
	P.	LAMBIN	Rapporteur
	M.	DEBACKER	Examinateur
	J.C.	CARRU	Examinateur
	M.	LANNOO	Directeur de thèse





« Les mathématiques, la physique, la chimie sont de véritables personnes, de grandes personnes morales dont l'histoire est la vie même. Et celui qui ne les comprend que techniquement est pareil à celui qui ne connaît un de ses voisins que pour l'avoir vu passer dans la rue. C'est leur développement historique qui donne aux sciences leur signification, et la leur donne tout entière. »

ABEL REY



Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Électronique et de Microélectronique du Nord, dans l'équipe de Physique Théorique, dirigée par Monsieur MICHEL LANNOO. C'est tout naturellement à ce dernier que j'adresse mes premiers remerciements, tant pour m'avoir accueilli au sein de son équipe que pour avoir encadré mon travail de thèse durant ces trois années. J'aimerais lui dire combien j'ai apprécié l'apprentissage reçu, son goût pour les petits modèles, son intuition à prévoir ce que les calculs révèlent au bout de plusieurs semaines. Bref, ce savoir faire inimitable.

Je remercie Monsieur le Professeur G. SALMER d'avoir accepté la présidence du jury chargé de juger ce travail.

Messieurs P. BERNIER et P. LAMBIN ont accepté la délicate tâche d'être les rapporteurs de mon travail. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

Monsieur le Professeur J.C. CARRU me fait également un grand honneur en participant au jury auquel il apporte sa compétence en supraconductivité à haute température critique.

MARC DEBACKER mérite lui aussi l'expression de ma reconnaissance. Je profite de cette occasion pour lui dire combien j'ai apprécié notre collaboration et les multiples discussions que nous avons pu avoir tout au long de ces trois années. Ses éclaircissements sur la chimie et l'art du dopage m'ont été des plus précieux. Je voudrais aussi le remercier d'avoir pris au sérieux les suggestions auxquelles nous ont conduits nos résultats théoriques et d'avoir pris le risque de s'engager complètement dans la réalisation d'échantillons. Je souhaite de tout coeur que son courage soit un jour récompensé par l'apparition du plus beau signal LFMA de tous les temps...

Trois ans, c'est long... Et pourtant, ces trois années ont passé à très grande vitesse, sans doute grâce à ceux qui ont participé à l'ambiance dans laquelle j'ai baigné. À ce sujet, j'aimerais remercier toute l'équipe de physique et plus particulièrement ISABELLE LEFEBVRE qui m'a accueilli dans son bureau avec la plus grande sympathie. Sa bonne humeur et son entrain naturel ont permis de transformer peu à peu ce bureau en un lieu particulièrement agréable, propice aux rencontres et aux discussions de tous ordres. Je dois aussi beaucoup à EVELYNE et JEAN-FRANÇOIS LAMPIN, fidèles parmi les fidèles de cet endroit magique. Pourtant peu concerné par l'épitaxie et ignorant tout ou presque des hétérostructures, je confesse volontiers avoir beaucoup appris auprès de FRANCIS MOLLOT dont la fréquentation a toujours été un réel bonheur. Je rend hommage à ces personnes que ma thèse m'a donné l'occasion de rencontrer. Nos conversations scientifiques ou non ont largement contribué au mûrissement des idées exposées dans cette thèse.

Merci aussi à *Léo, Jean-Sébastien, Ludwig, Dimitri, Nicolaï, Trüls, Jacqueline, Anner, Christophe, Janos, Micha*, et les autres... qui étaient souvent présents à mes côtés durant ces trois dernières années.

Je remercie enfin mon père d'avoir bien voulu se prêter au pénible travail de correction orthographique du manuscrit. Malheureusement, il s'agissait de l'avant dernière version (la longue)... Toute faute présente dans la version finale ne saurait par conséquent lui être attribuée.

Table des matières

Introduction	11
0 Le discours des méthodes	15
0.1 Résoudre l'équation de Schrodinger	15
0.1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité	15
0.1.2 La méthode des Liaisons Fortes	19
0.1.3 Modèle de champs de force	21
0.2 La structure électronique des molécules	23
0.2.1 Introduction à l'hybridation par l'exemple	23
0.2.2 Molécules à états π	25
0.2.3 Les effets de l'azote	27
0.3 Quelques éléments sur la supraconductivité	29
0.3.1 Le calcul de la température critique dans la théorie BCS	29
0.3.2 Le cas des cristaux moléculaires	31
0.3.3 Comment calculer un couplage électron-phonon moléculaire?	32
1 Un bilan de la supraconductivité des full...	35
1.1 Brève histoire d'une découverte et...	35
1.2 La molécule C_{60}	39
1.2.1 Un peu de géométrie	39
1.2.2 Un peu de structure électronique	40
1.2.3 Kroto, père d'une famille nombreuse	41

1.3	Les fullerènes à l'état solide	42
1.3.1	Un fait expérimental à l'origine d'une cristallisation	42
1.3.2	Les caractéristiques électriques du C ₆₀ solide	43
1.3.3	Le dopage d'une structure plus que jamais moléculaire	44
1.4	La supraconductivité des fullerides	46
1.4.1	Le lien structure cristalline - supraconductivité	46
1.4.2	De vrais supraconducteurs	49
1.4.3	Tous ne sont pas supraconducteurs : une exception dans la famille?	52
1.5	Une explication théorique ou une autre	53
1.5.1	Deux origines pour un même effet	53
1.5.2	Le tout électronique	56
1.5.3	Ce qu'il convient de retenir	58
1.5.4	Notre démarche pour la suite	59
2	Un premier exemple de pseudo-fullerène, IHIC	65
2.1	Présentation de la molécule IHIC	65
2.1.1	IHIC c'est d'abord un cryptant	65
2.1.2	Bicycles mais trois branches	68
2.1.3	IHIC en chiffres	70
2.1.4	IHIC c'est aussi un cristal moléculaire... et quel cristal moléculaire!	71
2.1.5	Des ressemblances et des différences : IHIC, le bon choix	72
2.2	Structure électronique	72
2.2.1	Rappel des méthodes utilisées	73
2.2.2	Présentation des résultats	74
2.2.3	Caractère de généralité de l'analyse effectuée	76
2.3	L'effet des alcalins sur IHIC	77
2.3.1	Introduction	78
2.3.2	La réduction de la molécule	79

2.3.3	Dedans ou dehors : IHIC côté cryptant	81
2.3.4	Pour aller plus loin	82
2.4	Les spectres d'absorption optiques.	83
2.4.1	Quelques généralités sur les spectres d'absorption	83
2.4.2	Le spectre de IHIC et sa branche neutres	86
2.5	Couplage électron-phonon de IHIC	89
2.5.1	Un problème plus simple, la branche	90
2.5.2	Le couplage électron-phonon dans la branche	91
2.5.3	Densité d'états du cristal moléculaire	92
2.5.4	De la supraconductivité de IHIC	97
3	Généralisation à une famille de molécules aromatiques	101
3.1	Le cas du benzène	101
3.1.1	Le benzène, c'est le C ₆₀ du XIX ^e siècle !	101
3.1.2	Un calcul analytique du couplage électron-phonon	103
3.1.3	Le benzène, c'est aussi un cristal moléculaire	112
3.1.4	Le dopage du benzène	114
3.1.5	De la supraconductivité du benzène	117
3.2	D'autres molécules	119
3.2.1	Introduction: présentation de la famille des molécules	119
3.2.2	D'abord les proches parents, C _N H _N	121
3.2.3	Le graphite en morceaux plus ou moins grands	128
3.2.4	Les molécules à géométrie courbe	135
3.2.5	Le rôle des hétéroatomes	140
3.3	Quelques lois semblent gouverner le couplage intramoléculaire	142
3.3.1	Les effets du nombre d'atomes	142
3.3.2	Les effets de courbure	144
3.3.3	De l'importance de la nature des atomes	145

Conclusion	149
4.1 Le modèle jusqu'au bout: quel est le pseudo-fullerène idéal?	150
4.1.1 L'existence des cristaux moléculaires	150
4.1.2 Du dopage de ces cristaux	151
4.1.3 Donnez-moi un nom!	153
4.2 Réalisme du modèle utilisé	154
4.2.1 Difficultés de réalisation	155
4.2.2 Des raisons d'espérer	155
 Annexe	 156
 A Calcul du couplage électron-phonon dans le graphène	 157
A.1 Structure électronique du graphène	157
A.2 Les phonons du plan	160
A.3 Le couplage électron-phonon	162
 B HOMO - LUMO même couplage?	 167
B.1 Notion d'alternance	167
B.2 Conjugaison des orbitales moléculaires	168
B.3 Couplage électron-phonon	168

Introduction

LORSQUE débute l'histoire de la supraconductivité avec la découverte de Heike Kamerlingh ONNES en 1911, nul ne pense aux matériaux moléculaires qui ne sont pas encore considérés comme potentiellement conducteurs. Durant les dix années qui suivirent la théorie de la supraconductivité de BARDEEN, COOPER et SCHRIEFFER (BCS) en 1957, on assiste aux premières tentatives d'association des deux mots *supraconducteur* et *organique*. À partir de la théorie BCS, W.A. LITTLE¹ imagine un mécanisme d'appariement des électrons π d'une macromolécule organique dans le but d'expliquer sa fonction biologique. La molécule en question est voisine d'un polymère comprenant une chaîne principale sur laquelle d'autres chaînes viennent se greffer de chaque côté. Les électrons π de la partie centrale se couplent entre eux par le biais de transitions virtuelles des électrons appartenant aux parties latérales de la structure. Ces transitions jouent le rôle des phonons de FRÖHLICH utilisés par le trio BCS pour justifier de la formation des paires électroniques dites de COOPER. Ce remplacement des phonons par les électrons a pour conséquence l'intervention d'une fréquence moyenne beaucoup plus élevée dans la formule de la température critique. Ainsi, LITTLE envisage déjà une supraconductivité organique à très haute température (à titre indicatif, il prévoit des transitions au delà de 1000 K).

*Un texte
fondateur ?*

*Composés à
transfert de
charge*

Après le travail théorique de LITTLE, une partie des recherches en supraconductivité organique s'oriente vers les polymères. L'aboutissement est la découverte d'une transition supraconductrice dans le polymère SN_x en 1975². Parallèlement, KEPLER révèle le comportement véritablement métallique de certains *composés à transfert de charge*³. Pour beaucoup, cette nature métallique les prédispose à la supraconductivité et c'est pourquoi une autre partie des études s'oriente vers ces matériaux. Cette seconde voie conduit aux premiers vrais supraconducteurs organiques de Denis JÉROME en 1980⁴.

*Les orientations
de la
supraconductivité
organique*

La poursuite de chacune de ces deux pistes permit côté polymère de buter sur les effets nouveaux du polyacétylène dopé à l'iode, métal quasi parfait mais qui n'exhibait aucune transition supraconductrice. Côté composés à transfert de charge, la course à la température critique la plus élevée transforma les 0,9 K de D. JÉROME en 12 K en 1988 avec les composés BEDT-TTF⁵. L'une et l'autre voies concernent des systèmes de dimension inférieure à trois : les polymères concrétisent des chaînes unidimensionnelles et les composés à transfert de charge sont également de dimension un et deux. Par ses décou-

1. W.A. LITTLE, *Phys. Rev.* **134**, A1416 (1964).

2. R.L. GREEN, G.B. STREET et L.J. SLUTER, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 577 (1975).

3. R.G. KEPLER, P.E. BIERSTEDT et R.E. MERRIFIELD, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 503 (1960).

4. D. JÉROME, A. MAZAUD, M. RIBAUT et M. BECHGAARD, *J. Phys. Lett. (Paris)* **41**, L95 (1980).

5. A.M. KINI, U. GEISER, H.H. WANG, K.D. CARLSON, J.M. WILLIAMS, W.K. KWOK, K.G. VANDERVOORT, J.E. THOMPSON, D.L. STUPKA, D. JUNG et M. WHANGBO, *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1982).

vertes, la supraconductivité organique est devenue une physique des systèmes de basse dimensionnalité.

*Un nouveau
départ*

Intervient alors la découverte des premiers cuprates supraconducteurs de G. BEDNORZ et A. MÜLLER⁶ qui ébranla l'ensemble de la communauté scientifique avec leurs températures critiques anormalement élevées. Il avait fallu travailler dur pour atteindre péniblement ces 12 K et l'explosion du thermomètre critique avec ces céramiques avait de quoi surprendre. Quelques années plus tard (1991) et de façon aussi inattendue, la découverte de la supraconductivité des fullerides A_3C_{60} (où A désigne un atome alcalin) redonnait au domaine une nouvelle impulsion. Bien qu'inférieur aux 140 K obtenus pour les oxydes supraconducteurs, le record actuel de 40 K obtenu pour le composé Cs_3C_{60} représente pour les organiques une véritable révolution.

*Position de notre
travail*

Les fullerides sont construits autour des molécules de C_{60} , des molécules qui n'ont rien de commun avec les polymères de LITTLE bien que le mélange molécules-alcalins en fasse un composé à transfert de charge. Leur caractère tridimensionnel cache en fait des systèmes de basse dimensionnalité (0D) en faible interaction. Il n'est pas interdit de penser que les fullerides représentent un premier exemple d'une nouvelle classe de supraconducteurs moléculaires. C'est sur ce point de vue qu'est basé ce travail de thèse avec l'étude théorique d'un certain nombre de molécules aromatiques présentant une analogie avec C_{60} . Comme nous le montrerons dans la suite, le modèle standard de type BCS, basé sur un couplage électron-phonon, est assez bien adapté aux composés A_3C_{60} et rend compte d'un certain nombre de faits expérimentaux. Cet accord entre théorie et expérience est la base de notre travail théorique, axé sur la généralisation du modèle à d'autres composés moléculaires. Sa première mission est donc une quête du supraconducteur moléculaire à haute température critique. Elle présuppose que nous admettions la justesse de la description BCS de la supraconductivité moléculaire pour des systèmes analogues aux A_3C_{60} de manière à étudier les changements qui affectent les paramètres clés du modèle lorsqu'on modifie l'entité de base, à savoir la molécule. À partir des tendances obtenues, il devrait être possible de procéder à une optimisation visant à augmenter la température critique. Nous espérons que les résultats obtenus pourront servir de guide aux réalisations expérimentales, sachant que l'étape la plus délicate concerne la synthèse de cristaux moléculaires dopés de qualité suffisante.

La thèse

Les résultats auxquels nous avons abouti sont surprenants : beaucoup de molécules connues et simples présentent un couplage électron-phonon supérieur à C_{60} et seraient donc candidates à la supraconductivité. En fait, l'étude d'une famille de molécules nous permettra de dégager une loi générale suivant laquelle ce couplage varie comme $1/N_\pi$, où N_π est le nombre d'atomes impliqués dans les états π de la molécule. Ceci favorise des molécules de petite taille avec l'inconvénient que les interactions répulsives entre électrons vont elles aussi augmenter. Il devrait alors être possible d'optimiser la taille pour se situer dans la zone la plus favorable. Par ailleurs, nous confirmons que la courbure des systèmes d'électrons π , introduite par la présence de pentagones, joue aussi un rôle favorable mais à un degré moindre.

L'essentiel du texte s'attache à cette démarche en montrant qu'effectivement le modèle

6. J.G. BEDNORZ et K.A. MÜLLER, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).

Le plan

des fullerides conduit à attribuer une potentialité supraconductrice à beaucoup de cristaux moléculaires. Nous débutons par un exposé des méthodes que nous avons employées regroupant également l'ensemble des notions à connaître pour la suite du texte (Chapitre 0). En particulier, nous y décrivons les bases du modèle sur lequel repose ce travail. Le Chapitre 1 est consacré à notre point de départ, la supraconductivité des composés à base de fullerènes. C'est pour nous l'occasion de justifier de l'emploi de la théorie BCS dans de tels cristaux moléculaires. Nous introduisons également le concept de « pseudo-fullerène » désignant toute molécule à laquelle pourrait s'appliquer le modèle de supraconductivité des fullerènes. Le Chapitre 2 donne le premier exemple d'application du modèle à un pseudo-fullerène. La molécule choisie est un cryptant, possédant nombre de points communs avec le fullerène. Le Chapitre 3 généralise cette approche à toute une famille de molécules aromatiques dont certaines sont aussi connues que le benzène. Il ressort de cette étude plusieurs règles régissant le couplage électron-phonon des cristaux moléculaires.

Chapitre 0

Le discours des méthodes

Chimie, physique du solide et méthodes numériques se côtoient tout au long de ce mémoire. Chacun de ces domaines possède son vocabulaire et ses notions propres. Nous essayons dans ce premier chapitre d'établir les bases nécessaires à une lecture aisée de la suite du texte. Une première partie est consacrée aux fondements des méthodes numériques que nous avons employées (Approximation de la Densité Locale, Liaisons Fortes et Champs de Force); nous reprenons ensuite quelques notions essentielles de chimie quantique, depuis la liaison chimique jusqu'aux représentations irréductibles des groupes ponctuels; enfin, nous donnons quelques précisions sur le calcul des températures critiques dans le cadre BCS étendu, c'est-à-dire dans l'hypothèse d'un appariement d'électrons par couplage électron-phonon.

0.1 Résoudre l'équation de Schrodinger

0.1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Une résolution ab initio

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve son origine dans le théorème de HOHENBERG et KOHN [1] selon lequel toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système quantique sont fonctions de la densité de charge $\rho(\vec{r})$. L'énergie totale par exemple s'exprime comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (0.1)$$

où $T[\rho]$ désigne le terme d'énergie cinétique d'un système de particules n'interagissant pas et de densité ρ , $U[\rho]$ est l'énergie électrostatique de COULOMB et $E_{xc}[\rho]$ contient toutes les contributions à N corps de l'énergie totale, en particulier les énergies d'échange et de corrélation.

La vraie difficulté

L'expression (0.1) est formellement exacte et toute la difficulté se cache dans l'expression du dernier terme E_{xc} qui n'est pas connue. La résolution impose le choix d'une **fonctionnelle** approchée de E_{xc} et c'est alors que commencent les approximations. La première consiste à adopter l'expression de la fonctionnelle du gaz d'électrons libres qui est la même. Autrement dit, l'énergie d'échange et de corrélation varie avec la densité de la même façon que dans un gaz d'électrons libres uniforme qui se calcule analytiquement

[2]. Cela revient à supposer que la densité de charge varie lentement à l'échelle atomique de sorte qu'on puisse, **localement**, considérer chaque région du système comme un gaz à densité uniforme. C'est pourquoi on parle de l'**approximation de la densité locale** (LDA). L'énergie d'échange et de corrélation totale se calcule simplement en sommant sur chaque élément de volume les contributions des différents gaz uniformes. Cette approximation est rigoureusement exacte dans le cas d'un métal idéal (i.e. qui a une densité électronique constante) et devient de moins en moins précise pour les systèmes admettant de fortes variations de densité.

Équations de Kohn-Sham

Pour aller plus loin dans la résolution, il faut pouvoir déterminer la densité qui minimise l'énergie totale. Par une méthode variationnelle, jsc Kohn et SHAM [3] sont parvenus à réduire le problème à un ensemble d'équations couplées comprenant une équation de Schrödinger effective à un électron :

$$\left[t + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r}) \quad (0.2)$$

où t représente l'opérateur énergie cinétique d'un électron, V_{ext} est le potentiel des noyaux ressenti par les électrons et la densité de charge est reliée aux fonctions ψ_k par la relation :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{k \\ \text{occupés}}} |\psi_k(\vec{r})|^2 \quad (0.3)$$

Enfin le potentiel d'échange et de corrélation de l'équation (0.2) est défini par la relation :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (0.4)$$

La résolution pratique des équations de KOHN - SHAM est permise à condition de connaître le terme E_{xc} (par exemple en choisissant l'approximation LDA) et en donnant une expression aux potentiels des noyaux (souvent remplacés par des **pseudopotentiels**). La détermination des fonctions propres ψ_k passe par une décomposition sur une base d'ondes planes ou d'orbitales localisées (fonctions gaussiennes, de Slater ou numériques). Les équations (0.2), (0.3) et (0.4) sont ensuite résolues de manière auto-cohérente.

Ab initio

Comme les techniques basées sur la théorie de HARTREE-FOCK, la DFT-LDA est une méthode *ab initio* ce qui signifie qu'aucun paramètre spécifique n'est introduit dans la résolution d'un problème particulier. Pourtant cela ne signifie nullement qu'un calcul DFT-LDA ne possède pas d'élément ajustable. Par exemple, plusieurs expressions analytiques du terme d'échange et de corrélation donnant plusieurs implémentations à la LDA sont possibles. De surcroît, il existe de nombreuses fonctionnelles allant au-delà de cette approximation : le calcul perd son caractère «local» par l'adjonction de **corrections de gradient**, on parle alors de GGA¹ plutôt que de LDA.

DMOL, un programme DFT-LDA particulier

Nous examinons les spécificités du logiciel DMOL [4, 5] qui implémente un outil de DFT-LDA destiné aux calculs moléculaires. Une première particularité de ce programme réside dans la nature de la base sur laquelle sont décomposées les fonctions propres ψ_k . Ces fonctions sont le résultat d'une résolution numérique de la DFT (exacte) sur les

Les bases

1. Generalized Gradient Approximations

atomes. La base se compose donc d'orbitales atomiques **numériques**. Selon leur nombre, elle est plus ou moins complète. La première base par ordre d'importance ne comprend que les orbitales atomiques de la dernière couche occupée de l'atome neutre (pour le carbone par exemple elle comprend 4 fonctions $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$). Cette base est dite **minimale** et s'obtient simplement en résolvant les équations de la DFT sur l'atome neutre. Plus complète, la base **Double Numérique** (DN) nécessite en plus un calcul similaire sur l'atome chargé +2. De même pour construire des bases encore plus complètes la résolution est réalisée sur des atomes dans des états excités (notamment pour la base à fonctions polarisées DNP, P comme polarisée). Cette échelle de bases correspond également à une échelle de précision dans les résultats. D'un côté on trouve la base minimale, qu'il est déconseillé d'utiliser pour des résultats quantitatifs, de l'autre la base DNP, équivalente à une base de fonctions gaussiennes de type 6-31G**. Si cette dernière apporte les meilleurs résultats, il n'est toutefois pas toujours possible d'en faire usage pour des raisons de taille mémoire.

La fonctionnelle

En plus du choix de la base, il nous faut choisir une fonctionnelle. DMOL propose en effet plusieurs expressions possibles du terme d'échange et de corrélation. Une première fonctionnelle, désignée par VWN², correspond au calcul LDA pur. La prise en compte des corrections de gradient est possible, en particulier celle de BECKE [6] qui transforme la fonctionnelle locale VWN en BVWN. DMOL réalise alors des calculs d'énergie en GGA plutôt qu'en LDA.

La grille

Plus numérique que physique, le choix d'une grille d'intégration judicieuse n'en reste pas moins déterminant. L'intégration numérique est nécessaire pour le calcul des éléments de matrice dans la base numérique. Sa valeur résulte d'un compromis entre d'une part la facilité de convergence et la précision des résultats et d'autre part, le temps de calcul et la taille mémoire.

Trois types de calculs sont proposés par DMOL :

1. Le calcul de l'énergie totale par résolution self-consistante des équations de KOHN-SHAM,
2. L'optimisation de la géométrie qui consiste à déterminer les coordonnées des atomes qui donnent au calcul LDA l'énergie totale la plus faible. C'est la première étape obligée de tout calcul DFT-LDA,
3. Le calcul des fréquences de vibration.

La densité électronique finale obtenue après convergence de l'énergie totale permet en outre à DMOL de calculer certaines propriétés physiques de la molécule comme les moments dipolaires, la répartition des charges. Avec les fonctions propres il est encore possible de simuler les spectres d'absorption optique.

L'optimisation de la géométrie repose sur l'algorithme de BAKER [7] qui recherche les minima en suivant les modes de vibration. Une option permet d'accélérer la détermination

2. Ce sont les initiales de VOSKO, WILK et NUSAIR qui ont dérivé une expression analytique à la fonctionnelle d'échange et de corrélation du gaz d'électrons libres

du minimum de l'énergie, elle se nomme GDIIS. Elle consiste à combiner linéairement les derniers pas d'optimisation pour trouver la meilleure géométrie. Des astuces existent pour choisir au mieux les combinaisons linéaires les plus efficaces [5, 8].

Si l'on développe l'énergie totale en série de TAYLOR par rapport aux coordonnées des noyaux, le premier terme non nul du développement au voisinage d'un minimum est le terme d'ordre deux. La résolution des équations de NEWTON conduit alors à des solutions oscillantes dans le temps, les **vibrations atomiques**. Ainsi, les modes de vibrations s'obtiennent en diagonalisant la matrice de terme général F_{ij} :

$$F_{i\alpha j\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial q_{i\alpha} \partial q_{j\beta}} \quad (0.5)$$

où $q_{i\alpha}$ représente un déplacement cartésien de l'atome i dont m_i désigne la masse. Les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déplacements atomiques sont obtenues par différences finies sur les gradients calculés analytiquement. Concrètement, chaque atome est déplacé suivant une des trois directions d'une quantité fixée par l'utilisateur (Δ). Éventuellement un calcul similaire est réalisé pour un déplacement opposé (deux déplacements pour une même valeur de la dérivée seconde). L'énergie et ses dérivées sont alors recalculées dans la nouvelle géométrie ce qui permet d'obtenir la matrice (0.5). Notons au passage que cette procédure élimine les considérations de symétrie dans l'établissement des modes propres (les atomes sont déplacés indépendamment dans les trois directions d'un repère fixe, sans prendre en compte la symétrie de la molécule). Il est par conséquent possible d'obtenir des déplacements non parfaitement symétrisés en fin de calcul, tout au moins dans la limite de précision du calcul.

Les applications de la DFT-LDA

Le succès inattendu de cette approximation est à la base de sa renommée. Dressons rapidement la liste des problèmes que la DFT-LDA a surmontés et de ceux qui résistent encore. La première richesse de la méthode réside dans sa généralité: aucun atome de la classification périodique n'est exclu et la plupart des liaisons (covalentes, ioniques ou même métalliques) sont correctement décrites. L'introduction de corrections de gradient dans le terme d'échange et de corrélation permet même d'aborder l'épineux problème des liaisons faibles comme les liaisons hydrogènes. Pour tous ces systèmes, la DFT-LDA donne une bonne description des propriétés structurales. Ainsi, les longueurs de liaison des molécules et des solides sont reproduites avec quelques % d'erreur. Les énergies de liaison sont légèrement surestimées en LDA pure mais redeviennent proches des valeurs expérimentales lorsque des corrections de gradient sont prises en compte. Les propriétés élastiques appartiennent également à la liste des succès de la méthode et plus particulièrement les fréquences de vibration des molécules [9].

L'échec le plus important de la méthode réside dans la prédiction des énergies d'excitation: la LDA est en effet réputée pour sous-estimer la différence entre le dernier état rempli et le premier état vide. Les liaisons faibles sont également surestimées par la LDA. On s'attend à une mauvaise description des cristaux à liaisons faibles et pourtant, il reste une énigme, le fait que dans bon nombre de systèmes connus pour leur liaisons de VAN DER WAALS les distances interatomiques prédites soient proches des valeurs mesurées expérimentalement [10, 11]

Ajoutons que comme toute méthode *ab initio*, la DFT-LDA est gourmande en moyens et en temps de calcul ce qui limite la taille maximale des systèmes étudiés. À titre indicatif, une molécule de 100 atomes légers (typiquement C, N ou H) sans symétrie particulière risque d'atteindre les limites de DMOL sur un IBM RISC 6000 modèle 375: la grille d'intégration et la base ne pourront être choisies que parmi les options les plus grossières.

0.1.2 La méthode des Liaisons Fortes

Liaisons Fortes et Liaisons Fortes Empiriques

*Différence
ab initio -
semi-empirique*

Quittons le domaine des méthodes *ab initio* pour entrer dans celui des méthodes *semi-empiriques* dont l'intérêt est d'aboutir à une représentation simplifiée mais néanmoins performante de la réalité physique. L'une des plus connues est la méthode des Liaisons Fortes (TB), basée sur l'approximation CLOA (Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques) où les états propres du hamiltonien sont développés dans une base de fonctions atomiques. Très souvent cette base est **minimale**³ et supposée **orthogonale**. Le problème revient alors à résoudre l'équation séculaire :

$$\det|H - EI| = 0 \quad (0.6)$$

où H est le hamiltonien du système, I est la matrice unité et E désigne les énergies propres. La matrice hamiltonienne comprend deux types d'éléments :

1. Les termes diagonaux ou **intra-atomiques**, $\langle \phi_{i\alpha} | H | \phi_{i\alpha} \rangle$ (où $\phi_{i\alpha}$ désigne l'orbitale α portée par l'atome i), qui incluent l'énergie de l'orbitale α de l'atome i libre plus le champ cristallin mesurant l'effet sur cette orbitale du potentiel des autres atomes du cristal.
2. Les termes **inter-atomiques** $\langle \phi_{i\alpha} | H | \phi_{j\beta} \rangle$ où $i \neq j$ dont on limite le nombre en ne retenant que les couples (i, j) premiers, seconds voire même parfois troisièmes voisins. Les éléments restants sont ensuite simplifiés à l'aide de l'**approximation à deux centres** qui consiste à négliger l'effet du potentiel de tout atome différent de i et j sur l'élément de matrice $\langle \phi_{i\alpha} | H | \phi_{j\beta} \rangle$. Dans ces conditions, il ne dépend plus que de i, j, α et β . SLATER et KOSTER eurent l'idée de projeter les fonctions dont on cherche l'interaction le long de la liaison et perpendiculairement à celle-ci. Ils montrèrent qu'alors on peut réécrire chacun de ces éléments inter-atomiques à l'aide d'un nombre limité de termes indépendants baptisés $H_{\alpha,\beta}(i, j)$ [12]. $H_{\alpha,\beta}(i, j)$ désigne l'interaction entre l'orbitale α portée par l'atome i et l'orbitale β portée par j .

Prenons l'exemple d'un système constitué d'atomes du group IV. La base minimale se compose des 4 fonctions s , p_x , p_y et p_z et le traitement précédent conduit à exprimer les éléments inter-atomiques en fonction de 4 termes dépendant tous de la distance qui sépare les deux atomes i et j (ils sont illustrés sur la figure 0.1):

$$H_{ss}, H_{s\sigma}, H_{\sigma\sigma}, H_{\pi\pi} \quad (0.7)$$

où σ (resp. π) désigne une orbitale p dirigée suivant (resp. perpendiculaire à) la liaison. La

3. Le sens de ce mot est le même que précédemment, seules les orbitales de la couche de valence sont retenues.

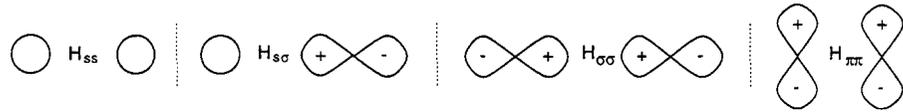


Figure 0.1 - Quelques termes d'interaction entre orbitales atomiques voisines. Seuls les termes non nuls ont été conservés.

projection de SLATER-KOSTER permet d'écrire l'interaction de deux fonctions p comme une somme d'un $H_{\sigma\sigma}$ et d'un $H_{\pi\pi}$, cette somme étant pondérée par les cosinus directeurs de la liaison.

Paramétriser

Dans l'approximation TB **empirique**, les éléments de matrice $H_{\alpha,\beta}(i, j)$ sont ajustés afin de reproduire de manière aussi quantitative que possible un maximum de résultats connus (par exemple une structure de bandes pour un semi-conducteur). *Paramétriser*, c'est aussi se donner des règles simples pour décrire l'évolution des termes $H_{\alpha,\beta}(i, j)$ avec la distance interatomique (d). Il s'agit ensuite de procéder à l'ajustement des énergies atomiques et des paramètres que ces lois font apparaître. Une paramétrisation fort répandue est celle d'HARRISON qui ne retient que les premiers voisins et impose aux éléments inter-atomiques des lois en d^{-2} [13]. Voici l'expression des termes (0.7) selon HARRISON :

$$H_{ss} = \frac{-10}{d^2} eV \quad H_{sp} = \frac{-10,8}{d^2} eV \quad H_{\sigma\sigma} = \frac{-16,9}{d^2} eV \quad H_{\pi\pi} = \frac{-4,8}{d^2} eV \quad (0.8)$$

où d est la distance inter-atomique, exprimée en Å.

D'autres dépendances avec la distance interatomique existent, notamment une dépendance exponentielle. Avec l'une ou l'autre, le résultat remarquable consiste en la possibilité de décrire un très grand nombre de situations physiques en conservant la description simplifiée des paires d'atomes en interaction.

Universelle et simple

Cette **universalité** de la méthode lui confère une certaine **transférabilité**, dans la mesure où une paramétrisation peut servir à décrire plusieurs systèmes. Dans ces conditions, en ajustant des paramètres sur un système connu, il est possible de prédire des résultats sur un autre inconnu. L'universalité se retrouve aussi dans la diversité des sujets abordables : semi-conducteurs covalents [13], métaux de transition ou encore chalcogénures [14] et matériaux organiques [15] peuvent être étudiés en TB.

Ajoutons que la méthode est peu gourmande en coût de calcul (comparée aux méthodes ab initio), ce qui lui permet d'affronter des systèmes trop imposants pour ces méthodes ab initio. Sa transférabilité nous autorise à ajuster les paramètres sur des systèmes de taille réduite, étudiés au niveau ab initio, et à étendre l'utilisation de ce jeu de paramètres à des cas bien plus complexes.

Seuls les états de valence et les premiers états de conduction sont correctement décrits par une méthode de Liaisons Fortes. L'origine de cette insuffisance est claire, l'emploi de la base minimale. La description que nous donnions des différentes bases employées par DMOL (voir paragraphe 0.1.1) nous avait appris que des bases plus complètes que la minimale contiennent des orbitales atomiques d'états excités (les fonctions de polarisation). Des améliorations ont été apportées aux programmes liaisons fortes, notamment l'intro-

duction d'une orbitale supplémentaire baptisée s^* qui permet d'améliorer la description des états de conduction [16].

0.1.3 Modèle de champs de force

Si les deux approches précédentes traitaient le mouvement des électrons, il n'en est plus de même du modèle qui nous occupe ici. Pour définir cette notion de champ de force, partons de l'équation de SCHRODINGER complète du système :

$$H\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (0.9)$$

où R (resp. r) sont les coordonnées des noyaux (resp. des électrons), H le hamiltonien et E l'énergie.

La grande différence de masse des noyaux et des électrons suggère, sous la conduite de BORN et OPPENHEIMER, de séparer leur mouvement en deux équations découplées. La fonction d'onde Ψ s'écrit alors comme un produit d'une partie électronique $\psi_R(r)$ pour laquelle les positions atomiques deviennent des paramètres et d'une partie nucléaire. La recherche de la première partie de la fonction d'onde (ψ) constitue l'objet des codes quantiques, qu'ils soient *ab initio*, tel DMOL, ou semi-empiriques comme les liaisons fortes. Ces codes produisent des énergies propres données pour une configuration précise des noyaux. Autrement dit, l'énergie électronique totale admet les positions des noyaux comme paramètres. L'évolution de cette fonction $\epsilon(R)$ en fonction de la position des noyaux décrit la **surface d'énergie potentielle**. Les **champs de force** constituent une *description empirique de la surface d'énergie potentielle*. La plupart des interactions contenues dans un champ de force sont aisément descriptibles en terme de balles reliées entre elles par des ressorts, ce qui rend cette approche très intuitive. Les « bonnes » variables sont souvent les coordonnées internes de la molécule, excluant les rotations et translations d'ensemble. La géométrie de la molécule d'hydrogène H_2 , par exemple, est entièrement décrite par la donnée de la longueur de la liaison H-H et le champ de force classique ne sera qu'un terme quadratique du genre $K(x - x_0)^2$.

À quoi
servent-ils ?

À partir de l'expression empirique de l'énergie $E(R)$ un grand nombre de calculs sont possibles. Tout d'abord, l'optimisation qui consiste en la recherche des minima de cette surface d'énergie potentielle dans l'espace des coordonnées. La minimisation peut se faire avec ou sans contraintes, selon divers algorithmes dont les plus célèbres sont « steepest descents », « gradients conjugués » ou encore les méthodes de NEWTON-RAPHSON. La prise en compte d'un facteur d'agitation thermique transforme ces optimisations en **dynamique moléculaire**. Les champs de force fournissent également un moyen très simple de calculer les fréquences harmoniques de vibration. Nous avons déjà eu l'occasion de relier les constantes de force aux dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déplacements (voir le paragraphe 0.1.1). Contrairement à DMOL, ces dérivées peuvent souvent s'exprimer analytiquement étant donné la forme simple des potentiels. Ainsi, les fréquences s'obtiennent très rapidement et leur dégénérescence respecte la symétrie de la molécule.

Champs de force et Liaisons Fortes ont en commun leur aspect *empirique* ce qui leur confère un certain nombre de propriétés communes : rapidité, capacité à traiter de gros

systèmes, généralités des sujets d'application. Toutes deux réclament un certain nombre de données sur lesquelles ajuster les paramètres. Là encore ces données peuvent être expérimentales (longueurs de liaisons, fréquences de vibration) ou provenir directement de programmes *ab initio*. Pour toutes les deux, la qualité des prédictions est liée au choix du champ de force correspondant au mieux à la situation à décrire. Le gros développement des champs de force est dû à l'intérêt qu'ils représentent dans les domaines proches du vivant où les molécules ont des tailles gigantesques aux yeux des codes premiers principes. Des systèmes de dix mille voire d'un million d'atomes peuvent s'étudier par ces modèles. Plus généralement, il est permis de dire que les molécules organiques sont bien décrites par les champs de force. De même, l'adsorption d'espèces moléculaires sur des surfaces peut être correctement reproduite par l'introduction d'un potentiel d'interaction faible dans l'expression du champ de force.

Les champs de force dont nous nous sommes servis

Discover 96.0/4.0.0 est le nom du logiciel implémentant des champs de force dont nous nous sommes servis au cours de ce travail. Essentiellement deux aspects ont nécessité le recours à de tels modèles : le calcul des fréquences de vibration de molécules simples et la description des interactions faibles entre une molécule et une surface de graphite. Dans l'une et l'autre situation, nous avons employé le champ de force CVFF (Consistent Valence ForceField). L'expression analytique du champ de force ne contient rien moins que les 11 termes suivants :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}} = & \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}] + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\phi} H_{\phi} [1 + s \cos(n\phi)] \\
 & (1) \qquad\qquad\qquad (2) \qquad\qquad\qquad (3) \\
 & + \sum_x H_x \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0) (b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \\
 & (4) \qquad\qquad\qquad (5) \qquad\qquad\qquad (6) \\
 & + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) + \sum_{\phi} F_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} \chi \chi' \\
 & (7) \qquad\qquad\qquad (8) \qquad\qquad\qquad (9) \\
 & + \sum \varepsilon [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6] + \sum q_i q_j / \varepsilon r_{ij} \\
 & (10) \qquad\qquad\qquad (11)
 \end{aligned}$$

(0.10)

Ce champ de force a été établi sur un grand nombre de résultats expérimentaux concernant les molécules les plus simples et les plus connues. Il était donc tout indiqué pour résoudre nos problèmes de modes de vibrations de molécules aromatiques connues. Il s'est d'ailleurs montré tout à fait raisonnable dans ses prédictions à ce sujet. À noter que certaines molécules moins classiques n'ont pas été bien décrites par ce champ de force et ont réclamé l'utilisation d'un modèle un peu différent (CFF91). La validité du champ de force CVFF

pour la description des interactions faibles a été justifiée a posteriori en testant ses prédictions sur un certain nombre de résultats connus. Une illustration de chacun des termes permet d'en avoir une compréhension simple. Il convient de noter que les paramètres qui figurent dans l'expression (0.10) dépendent non seulement de la nature des atomes mais encore des liaisons qu'ils entretiennent avec leurs voisins. Un atome de carbone d'une molécule de méthane (CH_4) ne sera pas traité de la même manière qu'un atome de graphite (on dénombre pas moins de 28 types de carbones dans le champ de force CVFF).

0.2 La structure électronique des molécules

L'objectif de cette partie est la familiarisation avec le vocabulaire propre à la chimie quantique : covalence, liant, antiliant, HOMO, LUMO, π , σ , sp^2 , sp^3 , représentation irréductible sont des mots-clés dans ce domaine. Dans un souci pédagogique, nous employons les molécules les plus simples pour introduire ces notions premières. La méthode de liaisons fortes appliquée aux molécules (ce que les chimistes appelleraient volontiers HÜCKEL) offre un cadre particulièrement bien adapté à la définition des concepts élémentaires. Nous verrons ensuite qu'un autre cadre convient très bien à cette description, celui de la théorie des groupes.

0.2.1 Introduction à l'hybridation par l'exemple

Le point de départ pourrait être la plus simple des molécules, celle d'hydrogène. Deux atomes isolés s'associent en une entité unique et forment une **liaison covalente**. Comment justifier simplement un tel processus? Chaque atome possède un électron occupant un état $1s$. Séparés d'une distance infinie, ces deux niveaux $1s$ gardent l'énergie atomique E_{1s} . Lorsque cette distance se réduit, une interaction naît et grandit avec le **recouvrement progressif** des fonctions d'onde. Elle se traduit par une levée de la dégénérescence 2, les fonctions se mélangent en des combinaisons somme et différence des deux fonctions :

$$\begin{aligned}\psi_L &= \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2}} \text{ d'énergie } E_L = E_{1s} + \beta \\ \psi_{AL} &= \frac{1s_a - 1s_b}{\sqrt{2}} \text{ d'énergie } E_{AL} = E_{1s} - \beta\end{aligned}\quad (0.11)$$

où $\beta < 0$ désigne l'élément $\langle 1s_a | H | 1s_b \rangle$.

On obtient un nouveau système à deux niveaux : l'un est d'énergie E_L inférieure à E_{1s} et l'autre d'énergie supérieure. Les deux électrons se regroupent dans le niveau ψ_L de plus basse énergie conformément aux principes de LEWIS et PAULI. La probabilité de présence des électrons occupant l'état de plus basse énergie est maximale au milieu de la séparation H-H : on retrouve l'image classique de la covalence qui veut que les électrons soient partagés entre deux atomes. De surcroît l'énergie finale est moindre que l'initiale, il est donc favorable d'associer deux atomes en une molécule H_2 . L'état ψ_L est dit **liant**. Dans l'autre état, la distribution électronique est au contraire localisée autour de chacun des atomes et c'est pourquoi il est qualifié d'**antiliant**.

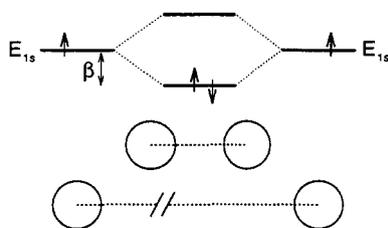


Figure 0.2 - Séparation des niveaux $1s$ lors de la formation d'une molécule d'hydrogène H_2 .

Le méthane

La molécule de méthane, CH_4 , possède également des liaisons covalentes entre le carbone central et les quatre hydrogènes équivalents. Que dire des mélanges de fonctions atomiques dans ce cas précis? La méthode des liaisons fortes présentée au paragraphe 0.1.2 fournit un moyen de prédire et comprendre la structure électronique de bon nombre de matériaux. Nous savons que le point de départ de la méthode est l'utilisation de la base minimale. Ensuite, il conviendrait d'écrire la matrice hamiltonienne 8×8 et de la diagonaliser. Cette procédure « normale » fonctionnerait mais la résolution peut encore être simplifiée en procédant au préalable à un changement de base. Derrière un tel changement de base se cache la notion d'**hybridation** : les orbitales hybridées sont les « bonnes » orbitales données par la géométrie du système.

Hybridation sp^3

Il est possible de construire quatre combinaisons linéaires de fonctions atomiques du carbone, qui soient dirigées selon les liaisons C-H de la molécule avec un lobe positif particulièrement développé en direction de l'atome d'hydrogène. Ce sont les **orbitales sp^3** définies par :

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) & \sigma_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ \sigma_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) & \sigma_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \end{aligned} \quad (0.12)$$

Ces trois fonctions ont même énergie : $E_{sp^3} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_p)$.

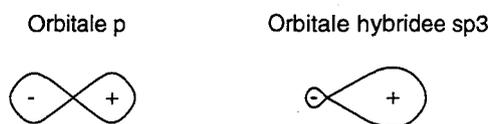


Figure 0.3 - Comparaison d'une orbitale p et d'une hybridée sp^3 .

Ce qui rend le choix de cette base judicieux, c'est le fait que certains termes d'interaction dominant fortement les autres : l'allure des orbitales sp^3 (Figure 0.3) laisse deviner qu'ils concernent l'interaction d'une telle fonction dirigée depuis l'atome de carbone vers un hydrogène et la fonction s de ce dernier. Les autres termes sont tous plus faibles et sont par conséquent considérés comme nuls, du moins dans un premier temps. En combinant les fonctions atomiques, nous avons maximisé le recouvrement des orbitales dans la direction des liaisons suivant l'exemple de la molécule d'hydrogène qui nous a appris que **covalence** et **recouvrement** sont intimement liés. Ces liaisons covalentes, qui affichent une densité électronique maximale le long de la droite joignant les deux protagonistes, sont dénommées σ . Ainsi la molécule CH_4 est remplacée par quatre molécules diatomiques identiques, composées d'un hydrogène et d'un atome fictif portant une seule fonction sp^3 . Comme pour la molécule d'hydrogène, ces deux niveaux vont en donner deux autres, l'un liant et l'autre antiliant. La molécule de méthane comporte donc quatre niveaux liants (noté σ) et

Liaison σ

quatre antiliants (notés σ^*). Si l'on convient de désigner par β l'unique terme d'interaction que nous ayons conservé et par E_s (resp. E_{sp^3}) l'énergie atomique de la fonction $1s$ de l'hydrogène (resp. l'énergie de l'orbitale hybridée), nous pouvons écrire :

$$E_{\sigma^*} = \frac{E_s + E_{sp^3}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{E_s - E_{sp^3}}{2}\right)^2 + \beta^2} \quad (0.13)$$

Les niveaux liants sont remplis d'électrons : 4 proviennent du carbone et 4 des hydrogènes. La figure 0.4 résume les différentes opérations qui mènent des atomes isolés à la structure électronique de la molécule. Notons que la prise en compte des interactions faibles, que nous avons négligées dans ce traitement simplifié, lève partiellement la dégénérescence 4 des niveaux σ et σ^* .

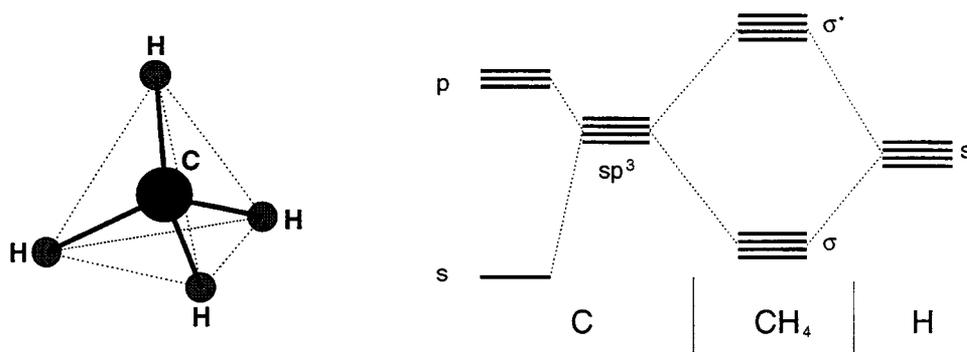


Figure 0.4 - Structures atomique et électronique de la molécule de méthane.

Ajoutons que cette description simplifiée de la structure électronique de la molécule de méthane peut être utilisée dans un tout autre contexte, celui du *diamant*. Chaque atome de ce solide cristallin possède en effet un environnement similaire à celui du carbone de CH_4 (à la différence près que ses voisins sont des atomes de carbone). Par conséquent, l'hybridation sp^3 convient encore à une description des interactions qui justifient l'existence de ce solide. On obtient *un modèle moléculaire* du cristal qui donne une première idée de l'allure des bandes dans le solide, engendrées par l'élargissement de ces niveaux moléculaires.

0.2.2 Molécules à états π

L'éthylène

Un autre cas d'*hybridation* se rencontre dans une molécule à peine plus compliquée, l'éthylène (C_2H_4). Cette molécule est *plane* (sa structure est visible Figure 0.5) ce qui la rend a priori très différente du méthane. Ce changement de géométrie a des répercussions sur l'hybridation : les fonctions sp^3 ne conviennent plus et sont remplacées par d'autres fonctions hybridées, les sp^2 décrivant les orbitales « idéales » partant des deux carbones :

Hybridation sp^2

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + p_x + p_y) \quad \sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s - p_x + p_y) \quad \sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + p_x - p_y) \quad (0.14)$$

Ces trois combinaisons ont même énergie : $E_{sp^2} = \frac{1}{3}(E_s + 2E_p)$.

Comme leur nom le précise, ces orbitales hybridées laissent de côté la troisième fonction p des deux carbones, précisément celle qui est perpendiculaire au plan (cette direction est

désormais désignée par Oz). Partant des quatre fonctions de la base minimale et procédant à l'hybridation requise par la symétrie de la molécule, nous obtenons donc trois orbitales sp^2 et une orbitale p_z . La construction du hamiltonien simplifié dans cette nouvelle base fait apparaître deux types de termes :

1. Des termes σ tout à fait analogues au cas du méthane qui décrivent l'interaction entre deux orbitales hybridées dirigées l'une vers l'autre ou encore d'une orbitale hybridée avec une fonction s d'un hydrogène. Ces états σ décrivent une nouvelle fois le squelette de l'ensemble, respectivement la liaison C-C et les liaisons C-H.

Liaison π

2. Des termes d'interactions entre deux fonctions p_z voisines. Leur recouvrement est assurément plus faible que dans le cas de deux orbitales hybridées, néanmoins l'interaction existe et une liaison se crée. Une différence qualitative la distingue d'une liaison covalente σ : la densité électronique n'est plus maximale le long de la liaison mais possède au contraire un plan nodal contenant cet axe, la densité électronique s'étend d'un atome à l'autre. On parle de **liaison π** .

Ainsi, trois ensembles de niveaux liants-antiliants apparaissent sur le diagramme des niveaux de l'éthylène, selon que leur séparation résulte des interactions $s - \sigma$ (liaisons C-H), $\sigma - \sigma$ et $\pi - \pi$ (liaison C-C). Pour aboutir, il nous manque encore les valeurs relatives de ces interactions. La description que nous donnions ci-dessus nous donne une première indication. Une liaison σ se réalise avec des orbitales hybridées, construites pour maximiser le recouvrement des orbitales donnant ainsi plus de force à la liaison. Au contraire, la liaison π naît d'un recouvrement « résiduel » entre deux fonctions p . Ces différents termes d'interactions sont illustrés Figure 0.1.

Les lois universelles approchées pour ces interactions (0.8) proposées par HARRISON [13], nous permettent d'estimer la séparation liants-antiliants de chacune des liaisons de la molécule :

$$\text{Liaison C-H:} \quad \delta E_{s,sp^2} = 2 \frac{|H_{ss}| + \sqrt{2}|H_{s\sigma}|}{\sqrt{3}} = \frac{29,2}{d_{C-H}^2} eV \quad (0.15)$$

$$\text{Liaison C-C:} \quad \delta E_{sp^2,sp^2} = 2 \frac{|H_{ss}| + 2\sqrt{2}|H_{s\sigma}| + 2|H_{\sigma\sigma}|}{3} = \frac{49,7}{d_{C-C}^2} eV \quad (0.16)$$

$$\text{Liaison C=C:} \quad \delta E_{\pi,\pi} = 2|H_{\pi\pi}| = \frac{9,6}{d_{C-C}^2} eV \quad (0.17)$$

Séparation $\sigma - \pi$

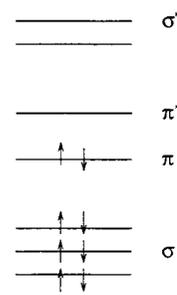
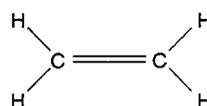
Les deux séparations des liaisons σ dominent largement celle de la liaison π , d'autant plus que $d_{C-H} \ll d_{C-C}$. Cette conclusion très générale permet de traiter séparément les deux types d'interactions. Cette échelle de valeurs a été utilisée pour représenter les niveaux de la molécule d'éthylène sur la Figure 0.5. Le remplissage de ces niveaux est simple : chaque carbone possède quatre électrons de valence, chaque hydrogène un seul de sorte que tous les états liants (liaisons covalentes σ et liaison π) soient remplis et tous les antiliants vides.

HOMO-LUMO

La chimie et la physique dépendent très fortement des niveaux situés au voisinage de la séparation remplis-vides. C'est pourquoi, on introduit la notion de HOMO⁴, dernière

4. HOMO est l'acronyme de Highest Occupied Molecular Orbital

Figure 0.5 - Diagramme des niveaux simplifié de la molécule d'éthylène, un premier exemple de liaison π .



orbitale moléculaire occupée, ainsi que le LUMO⁵, première orbitale vide. Dans le cas de l'éthylène, le HOMO est le niveau π et le LUMO, le niveau π^* .

Cette molécule possède également un équivalent solide, le *graphite*. Le graphite se

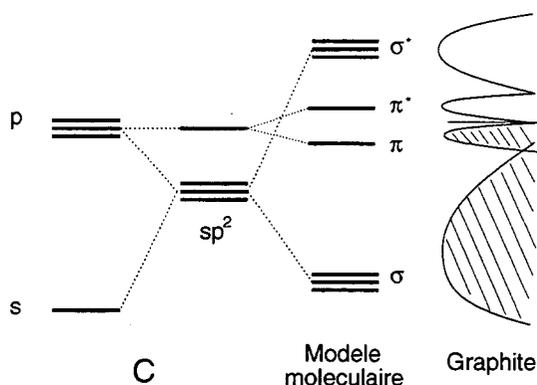


Figure 0.6 - Diagramme des niveaux simplifié donnant l'origine des bandes d'états du graphite.

compose de feuillets plans de carbone superposés. Dans chacun de ces feuillets, les atomes sont liés dans une structure plane et l'hybridation sp^2 est reine. Pour les mêmes raisons, les fonctions p perpendiculaires au plan interviennent pour engendrer des états π . La différence d'interaction se retrouve également et la structure électronique finale du graphite comporte deux types de bandes, σ et π . Le **niveau de Fermi**, ligne de démarcation entre HOMO et LUMO, se positionne dans la bande π . La structure périodique a élargi les niveaux en bandes si bien qu'on passe continûment des états π liants aux antiliants. Le caractère délocalisé des états proches du niveau de FERMI se manifeste par la bonne conduction électrique du graphite alors que le diamant avec sa séparation $\sigma - \sigma^*$ très forte est un parfait isolant.

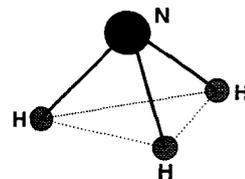
0.2.3 Les effets de l'azote

Azote

Jusqu'à présent, nous nous sommes consacrés au carbone. Les notions et raisonnements précédents tiennent-ils encore si l'on remplace le carbone par l'**azote**, un de ses

proches voisins de la classification périodique?

Le premier exemple de molécule azotée, analogue à CH_4 , est NH_3 (la molécule d'ammoniac). Trois voisins au lieu de quatre et pourtant une géométrie très voisine de CH_4 : la molécule d'ammoniac n'est pas plane mais ses liaisons N-H réalisent entre elles des angles de 107° . Ceci nous amène à conserver l'hybridation sp^3 pour décrire la formation des liaisons N-H (l'angle entre deux liaisons du tétraèdre est $109,5^\circ$). Seules trois de ces nouvelles fonctions interagissent fortement avec une voisine, le long des trois liaisons σ N-H et il reste donc une fonction sp^3 non engagée dans une liaison. Le diagramme comporte donc trois niveaux σ , trois σ^* et un niveau sp^3 . Les cinq électrons de l'azote additionnés aux trois des hydrogènes remplissent les états liants ainsi que l'orbitale hybridée non engagée dans une liaison. Cette description conduit donc à un **doublet** électronique occupant une orbitale hybridée mais ne produisant aucune liaison: il est dit **non liant**. L'état correspondant est appelé état de **paire libre** ou encore **Lone Pair** (LP) pour les anglophones. Son origine est à rechercher dans la configuration électronique de l'azote si bien que de tels états apparaissent dans toutes les molécules azotées. L'état LP de l'ammoniac explique la formation de l'ion ammonium NH_4^+ qui adopte une configuration tétraédrique: le cinquième électron de valence est parti, l'azote devient semblable à un carbone et se lie à quatre voisins.

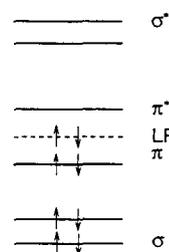
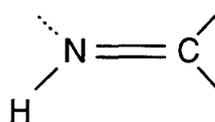


État de Lone
Pair

Poursuivons le parallèle carbone-azote et penchons nous sur la structure électronique d'un éthylène dont on aurait changé un des deux carbones en azote. Comme pour le passage $\text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3$, le remplacement $\text{C} \rightarrow \text{N}$ s'accompagne de la perte d'un hydrogène. On s'attendrait alors à voir la structure de la molécule changer, l'azote ne possède qu'un seul voisin hydrogène qui pourrait venir se placer dans l'alignement de la liaison N-C. Pourtant ici encore le squelette reste grossièrement identique à celui de l'éthylène ce qui signifie en outre que l'hybridation sp^2 est encore d'actualité. Comme C_2H_4 , on retrouve la distinction $\sigma - \pi$ précédente. Comme NH_3 , une orbitale hybridée ne trouve pas de voisin et reste pendante tout en étant remplie, c'est un état de Lone Pair. De ce fait, le diagramme 0.5 se complique par l'intrusion d'un niveau situé à l'énergie E_{sp^2} . L'importance réactive de ce niveau provient de sa position par rapport aux autres états: pourvu que le couplage $H_{\pi\pi}$ soit suffisant, les niveaux $\pi - \pi^*$ se placent de part et d'autre du niveau LP si bien qu'il devient le dernier état occupé de la molécule, autrement dit le HOMO. Si dans cette substitution $\text{C} \rightarrow \text{N}$ de l'éthylène, le LUMO a gardé son caractère π , le HOMO a au contraire changé complètement de nature.

Changement du
HOMO

Figure 0.7 - Niveaux électroniques d'une double liaison $\text{C}=\text{N}$. Le remplacement du carbone par un azote introduit un doublet électronique non liant (LP) occupant une orbitale hybridée identique aux autres réalisant les liaisons covalentes de cet atome (il s'agit ici d'une liaison sp^2 symbolisée par un trait pointillé).



Amine - imine

Retenons qu'un atome d'azote introduit un niveau particulier dans la structure

électronique des molécules qui en contiennent. La fonction d'onde de ce niveau LP peut être une orbitale sp^3 , on parle alors d'azote **amine** ou sp^2 , l'azote **imine**. Le doublet non liant occupe une fonction dans les deux cas fortement localisée sur l'atome. Le lobe principal de cette orbitale désigne une zone de forte densité de charge négative susceptible d'interagir avec les cations (par exemple H^+ pour former NH_4^+).

0.3 Quelques éléments sur la supraconductivité

La dernière partie de ce chapitre a pour but de rappeler les éléments de la théorie de BARDEEN, COOPER et SCHRIEFFER (BCS) avec couplage électron-phonon. Nous présentons la généralisation due à ELIASHBERG qui convient mieux aux systèmes étudiés ici, notamment l'approximation analytique de MCMILLAN. Nous examinons ensuite les simplifications introduites par la nature moléculaire de nos cristaux dans l'expression du paramètre de couplage électron-phonon, pièce maîtresse de ce calcul. Enfin nous décrivons sommairement la procédure numérique aboutissant aux valeurs numériques de ces couplages.

0.3.1 Le calcul de la température critique dans la théorie BCS

La théorie BCS

COOPER fut le premier à rendre compte de la possibilité d'appariement des électrons lorsque leur interaction devient attractive [17]. C'est à FRÖHLICH que nous devons la démonstration d'un tel effet attracteur entre électrons par l'intermédiaire du couplage électron-phonon [18]. Pour aller plus loin dans la description de l'état résultant, BARDEEN, COOPER et SCHRIEFFER [19], posèrent un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Le potentiel attracteur est choisi nul au-delà d'une coupure $\hbar\omega_c$ dans l'espace des vecteurs d'onde et constant et égal à $-V$ en deça. Pour oublier le détail de l'effet du couplage électron-phonon, ils durent imposer au produit $N(E_F)V$ d'être petit devant 1 (où $N(E_F)$ désigne la densité d'états au niveau de FERMI). La théorie BCS donne alors l'expression suivante de la température critique :

$$T_c = 1.14 \omega_c \exp \left[-\frac{1}{N(E_F)V} \right] \quad (0.18)$$

où on retrouve la pulsation coupure ω_c qui revient à la pulsation maximale des phonons dans un modèle de DEBYE, la densité d'états au niveau de FERMI et le couplage électron-phonon, V .

Eliashberg-Migdal

Malgré le succès que remporta le modèle BCS, la formule (0.18) ne permet pas de rendre compte des valeurs expérimentales. Parmi les hypothèses clés, celle de «couplage faible» qui impose au produit $N(E_F)V$ d'être inférieur à 1 n'est pas vérifiée pour tous les matériaux supraconducteurs, en particulier, le premier supraconducteur par ordre chronologique, le mercure. Dès 1958, ce premier point fut amélioré grâce aux travaux de MIGDAL et d'ELIASHBERG qui aboutirent à une reformulation de la théorie BCS, étendue aux couplages forts [20].

Parallèlement, BOGOLIUBOV tentait de venir à bout d'un autre point faible du modèle BCS, la description de l'interaction électron-électron. Il s'avère en effet que BARDEEN et al. la résumèrent à un seul terme effectif (le fameux «*V*») supposé attractif. En fait, le paramètre $N(E_F)V$ contient une part attractive, λ , venant du couplage électron-phonon et une part répulsive d'origine coulombienne, désignée par μ . Par chance, la contribution directe de l'interaction coulombienne entre électrons au terme V est considérablement réduite par la formation des paires de COOPER. L'image classique de la paire d'électrons fournit un moyen simple de comprendre ce point. Un électron déforme le réseau cristallin à son passage au milieu des charges opposées. Cette déformation est ressentie par un second électron qui se précipite à la suite du premier, c'est la création d'une paire de COOPER. Mais, cet électron se retrouve, un peu plus tard, au point où était le premier, à l'instant précédent. Les deux électrons ne se rencontrent donc jamais directement. La prise en compte de la réduction coulombienne résultant de ce **retard** se fait par la renormalisation de μ en μ^* :

$$\mu^* = \frac{\mu}{\left[1 + \mu \log \frac{\omega_{el}}{\omega_D}\right]} \quad (0.19)$$

où ω_{el} désigne la plus petite valeur entre énergie de FERMÍ et fréquence plasma et ω_D est la pulsation de DEBYE. Dans un supraconducteur ordinaire, ce paramètre est voisin de 0,1.

McMillan

Les équations d'ELIASHBERG furent résolues numériquement par MCMILLAN [21] ce qui lui permit d'établir une expression semi-empirique de la température critique qui généralise l'expression (0.18) :

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.2} \exp \left(\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* - 0.62\lambda\mu^*} \right) \quad (0.20)$$

où $\langle \omega \rangle$ désigne la moyenne logarithmique des fréquences de phonons. On retrouve également le terme μ^* de répulsion électron-électron coulombienne renormalisée et le paramètre qui mesure le couplage électron-phonon, λ .

Si MCMILLAN a employé cette expression pour apprécier la valeur du paramètre λ pour différents métaux et alliages métalliques, nous adoptons la démarche inverse en calculant cette grandeur afin d'en déduire T_c . L'expression de λ que nous laisse MCMILLAN est la suivante :

$$\lambda = \sum_q \lambda_q = \sum_q \frac{N(E_F) \langle I_q^2 \rangle}{M\omega_q^2} \quad (0.21)$$

où q désigne les différents modes de phonons, ω_q leur pulsation et $\langle I_q^2 \rangle$ désigne la moyenne sur la surface de FERMÍ du carré de la matrice d'interaction électron-phonon soit encore :

$$\langle I_q^2 \rangle = \frac{1}{N(E_F)^2} \sum_{k,k'} |V_{k,k'}(q)|^2 \delta(E_k - E_F) \delta(E_{k'} - E_F) \quad (0.22)$$

où $V_{k,k'}(q)$ est la matrice de couplage électron-phonon entre les états k et k' via le mode q .

Pour les métaux « simples », l'utilisation de pseudopotentiels, donnant la forme approchée de l'interaction entre noyaux et électrons, permet de calculer la structure électronique

(états et surface de FERMI), la matrice de couplage électron-phonon et les phonons. De tels modèles permettent donc d'obtenir de manière « ab initio » la température critique [22]. Qu'en est-il des matériaux moléculaires?

0.3.2 Le cas des cristaux moléculaires

Les solides moléculaires diffèrent des métaux conventionnels par de nombreux points : en particulier, la faiblesse des liaisons qui maintiennent ensemble les molécules. Il en résulte un caractère essentiellement moléculaire des états électroniques et vibratoires. Ces particularités laissent leur trace dans le calcul du couplage λ (Eq.0.21) lui-même au point que l'on parvient à le factoriser en un terme purement moléculaire, désigné par V et la densité d'états du solide $N(E_F)$: c'est le résultat de l'hypothèse d'un **couplage intramoléculaire**. Réalisé pour la première fois en 1991 [23], ce calcul, alors effectué pour le cas des fullerènes, est ici repris et généralisé à différents solides moléculaires.

Considérons donc un cristal moléculaire et montrons que le couplage électron-phonon $V_{k,k'}(q)$ qui apparaît dans l'expression (0.22) se simplifie considérablement du fait des faibles liens qui maintiennent les molécules ensemble dans ce cristal. Son caractère moléculaire permet d'abord d'écrire les états électroniques de vecteur d'onde k et k' de $V_{k,k'}(q)$ sous la forme de fonctions de BLOCH d'une base d'orbitales moléculaires. En effet, ces états appartiennent à une bande étroite qui n'est rien d'autre qu'un niveau moléculaire élargi. Nous pouvons écrire :

$$|k \rangle = \sum_{j,\alpha} c_{j,\alpha} |j, \alpha \rangle \quad (0.23)$$

où α est l'indice de sommation sur les états moléculaires du niveau élargi en une bande à laquelle appartient l'état $|k \rangle$, $|j, \alpha \rangle$ est l'état moléculaire α de la molécule j .

Les phonons du solide cristallin sont de plusieurs types : les modes intermoléculaires qui constituent les « phonons » au sens propres du terme (ce sont des mouvements collectifs des molécules les unes par rapport aux autres), les modes de rotation des molécules autour de leurs sites et surtout les modes intramoléculaires pour lesquels les différentes molécules suivent leurs propres vibrations. Dans le cadre de l'hypothèse **intramoléculaire**, seuls ces derniers modes sont pris en compte dans le calcul du couplage (GUNNARSSON et ses collaborateurs ont montré que la contribution des autres modes au couplage est insignifiante [24]). Il s'ensuit que l'expression de λ se réduit à :

$$\lambda = \frac{1}{N(E_F)} \sum_p \frac{1}{K_p} \sum_{j,k,k'} |V_{k,k'}(j,p)|^2 \delta(E_k - E_F) \delta(E_{k'} - E_F) \quad (0.24)$$

où $V_{k,k'}(j,p)$ désigne l'élément de matrice de couplage intramoléculaire par le biais de la vibration p de la molécule j de constante de force K_p . À l'aide de (0.23), cette expression peut se réécrire comme suit :

$$\lambda = \frac{1}{N(E_F)} \sum_p \frac{1}{M\omega_p^2} \sum_{\substack{jkk' \\ \alpha\alpha'\beta\beta'}} V_{\alpha\alpha'}^*(p) V_{\beta\beta'}(p) c_{j\alpha}(k) c_{j\alpha'}^*(k') c_{j\beta}^*(k) c_{j\beta'}(k') \delta(E_{k'} - E_F) \delta(E_k - E_F) \quad (0.25)$$

où $K_p = M\omega_p^2$.

En regroupant les termes ne dépendant que de k et k' , on fait apparaître les densités d'états partielles, $n_{j,\beta\alpha}(E_F)$:

$$n_{j,\beta\alpha}(E_F) = \sum_k c_{j\beta}^*(k)c_{j\alpha}(k)\delta(E_k - E_F) \quad (0.26)$$

Avec ces fonctions, λ peut se mettre sous la forme :

$$\lambda = \frac{1}{N(E_F)} \sum_p \frac{1}{M\omega_p^2} \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} V_{\alpha\alpha'}^*(p)V_{\beta\beta'}(p) \langle n_{j,\beta\alpha}(E_F)n_{j,\alpha'\beta'}(E_F) \rangle \quad (0.27)$$

où $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne par molécule du produit des densités d'états partielles.

Allant plus loin dans les simplifications en choisissant une structure cristalline cubique, nous retrouvons ainsi l'expression particulièrement simple des densités partielles employées pour les fullerènes [23]. Dans une telle géométrie, la matrice des densités partielles est diagonale et le terme général s'écrit :

$$n_{j,\beta\alpha}(E_F) = \frac{1}{\nu} N(E_F) \delta_{\beta,\alpha} \quad (0.28)$$

Expression clé

où ν désigne la dégénérescence de l'état moléculaire qui sert au calcul du couplage. λ se factorise alors en :

$$\lambda = N(E_F) \sum_p \underbrace{\frac{1}{M\omega_p^2} \frac{1}{\nu^2} \text{Trace}(V_p^2)}_V \quad (0.29)$$

C'est cette factorisation en un terme intramoléculaire V et un terme intermoléculaire $N(E_F)$ qui a permis d'effectuer un calcul complet de λ dans les composés A_3C_{60} [23, 25].

0.3.3 Comment calculer un couplage électron-phonon moléculaire?

Nous décrivons pour terminer la procédure «concrète» dont nous nous sommes servis pour calculer les couplages électron-phonon dans le cadre de l'hypothèse intramoléculaire. Le cristal moléculaire nous est connu par la donnée de l'entité de base, la molécule, et la maille cristalline. Le calcul de V (Eq. 0.29) ne concerne que la molécule et c'est pourquoi nous ne traitons ici que de calculs moléculaires.

*Tout d'abord,
l'optimisation*

Pour chacune des molécules, la première étape qui suit sa construction consiste en l'optimisation de sa géométrie. Celle-ci se réalise dans le cadre DFT-LDA à l'aide du programme DMOL (décrit au paragraphe 0.1.1). Une fois le minimum atteint, nous obtenons la structure électronique LDA et la comparons à la structure TB (cette méthode est exposée en 0.1.2). Cette première information nous donne en particulier la nature et la dégénérescence des niveaux et nous permet de décider lequel sera susceptible d'engendrer une bande conductrice dans le solide moléculaire correspondant. C'est sur ce niveau que sera calculé le couplage électron-phonon intramoléculaire (V).

Les vibrations

Il s'agit alors de connaître les modes de vibration de la molécule et nous avons pour

cela recours ou bien à un programme DFT-LDA ou bien à un champ de force (CVFF décrit en 0.1.3) dans le cas de molécules simples et connues. Nous avons donc deux sources possibles pour les modes de vibration qu'on désigne respectivement par LDA et CVFF.

Le couplage

Ensuite, pour chacun de ces modes de vibration, nous employons un modèle de *phonons gelés*. Son principe est simple, la molécule est déformée conformément au déplacement propre du mode et nous procédons à un nouveau calcul de structure électronique (TB ou LDA). La matrice électronique de la géométrie déformée est ensuite réécrite dans la base des états propres de la molécule non déformée. Il s'agit précisément de la matrice de couplage dont on doit calculer la trace du carré (Eq. 0.29). Cette procédure de calcul de la structure électronique est réalisée en LDA et en TB.

Valeur finale

La valeur numérique du couplage s'obtient simplement en sommant la contribution de chacun des modes (il s'agit de la somme sur p dans l'équation 0.29). En combinant les deux techniques de calcul de vibration et de structure électronique, il est possible d'obtenir quatre couplages différents pour certaines molécules. Chacun d'eux est désigné par ses origines, électronique/vibratoire. Ainsi, un couplage LDA/LDA a été entièrement produit en *ab initio*, tandis qu'un couplage LDA/TB provient d'un calcul TB sur des déformations conformes aux modes LDA, etc. La connaissance des couplages de chaque mode p permet de calculer la moyenne logarithmique des fréquences $\langle \omega \rangle$, définie par :

$$\ln \langle \omega \rangle = \frac{1}{V} \cdot \sum_p V_p \ln \omega_p \quad (0.30)$$

Règles de sélection

Le couplage électron-phonon met en jeu un élément de matrice entre deux états et une vibration moléculaires. Ces trois termes possèdent leur symétrie propre et le couplage est soumis à des *règles de sélection*. La connaissance de la symétrie des états électroniques permet donc de déterminer les vibrations autorisées à participer au couplage. Le respect de ces règles est particulièrement net lorsque l'information vibrationnelle est fournie par le logiciel CVFF. Les modes produits par le champ de force sont en effet symétrisés. Au contraire, le calcul numérique des vibrations avec DMOL ne prend pas en compte la symétrie de la molécule (ce point est décrit au paragraphe 0.1.1) et il arrive que les déplacements normaux ne soient pas exactement des fonctions symétrisées. Il en résulte un certain flou sur le respect de ces règles de sélection pour les couplages LDA/TB ou LDA/LDA.

Bibliographie

- [1] P. HOHENBERG et W. KOHN, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [2] L. HEDIN et B.I. LUNDQVIST, *J. Phys. C*, **4**, 2064 (1971).
- [3] W. KOHN et L.J. SHAM, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [4] B. DELLEY, *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990).
- [5] DMOL 96.0/4.0.0 User guide.
- [6] A.D. BECKE, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547 (1988).
- [7] J. BAKER, *J. Comp. Chem.*, **7**, 385 (1986).
- [8] P. CSASZAR et P. PULAY, *J. Mol. Struct.*, **114**, 31 (1984).
- [9] E. WIMMER, *J. of Computer-aided Materials Design*, **1**, 215 (1993).
- [10] D.P. DI VINCENZO, E.J. MELE et N.A.W. HOLZWARH, *Phys. Rev. B*, **27**, 2458 (1983).
- [11] M.C. SCHABEL et J.L. MARTINS, *Phys. Rev. B*, **46**, 7185 (1992).
- [12] J.C. SLATER et G.J. KOSTER, *Phys. Rev.*, **94**, 1498 (1954).
- [13] W.A. HARRISON, *Electronic Structure and The Properties of Solids, The Physics of the Chemical Bond.*, New York: Freeman (1980).
- [14] I. LEFEBVRE, M. LANNOO, G. ALLAN, A. IBANEZ, J. FOURCADE, J.C. JUMAS et E. BEAUREPAIRE, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987).
- [15] T. MORI et al., *Chem. Lett.*, 957 (1984); S. UJI, T. TERASHIMA et M. KINOSHITA, *Phys. Rev. B* **50**, 15597 (1994).
- [16] P. VOGL, H.P. HJALMARSON et J.D. DOW, *J. Phys. Chem. Solid* **44**, 365 (1983).
- [17] L.N. COOPER, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
- [18] H. FRÖHLICH, *Phys. Rev.*, **79**, 845 (1950).
- [19] J. BARDEEN, L.N. COOPER et J.R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [20] G.M. ELIASHBERG, *Sov. Phys. JETP* **11**, 696 (1960); **12**, 1000 (1961).
- [21] W.L. McMILLAN, *Physical Review* **167**, 331 (1968).
- [22] C.M. VARMA, E.I. BLOUNT, P. VASHISHTA et W. WEBER, *Phys. Rev. B* **12**, 6130 (1979).
- [23] M. LANNOO, G.A. BARAFF, M. SCHLÜTER et D. TOMANEK, *Phys. Rev. B* **44**, 12106 (1991).
- [24] V.P. ANTROPOV, O. GUNNARSSON et A.I. LIECHTENSTEIN, *Phys. Rev. B* **48**, 7651 (1993).
- [25] M. SCHLÜTER, M. LANNOO, M. NEEDELS, G.A. BARAFF et D. TOMANEK, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 526 (1992).

Chapitre 1

Un bilan de la supraconductivité des fullerides.

Ce chapitre construit le cadre dans lequel s'inscrit notre travail, la supraconductivité des cristaux moléculaires de C_{60} . Un court récit de la découverte de la molécule lui sert de préambule (Partie 1.1). On retrouvera dans cette page historique les éléments clés pour la suite (lien C_{60} -benzène, symétrie). L'étude physique ou plutôt chimique débute réellement en 1.2 avec l'examen de la géométrie et de la structure électronique de la molécule isolée. La cristallisation des C_{60} occupera une troisième partie (Partie 1.3). Nous reviendrons en particulier sur la structure de ces solides moléculaires et sur leurs phases dopées aux alcalins. La partie 1.4 dresse un bilan des propriétés des phases dopées et supraconductrices. Enfin, en décrivant les approches théoriques données à ce phénomène (Partie 1.5), nous précisons les raisons qui nous ont amenés à choisir le modèle BCS étendu. Nous aurons alors tous les éléments pour décrire notre démarche.

1.1 Brève histoire d'une découverte et découverte d'une longue histoire

Un grand boum !

S'il peut paraître exagéré d'affirmer qu'en 1985 tout était connu du carbone, il est néanmoins permis de dire qu'alors personne n'espérait plus en trouver quelque nouvelle forme stable. Ceci explique sans doute que le grand fracas, qui accompagna l'arrivée d'une nouvelle molécule uniquement composée de carbone, retentit jusque dans les journaux télévisés de l'époque. On ne peut s'empêcher d'être frappé par l'opposition entre cette explosion du milieu scientifique et l'extraordinaire stabilité de cette petite molécule sphérique. Les 60 atomes qui composent cette « nanobombe » ne manifestent nullement l'envie de se séparer violemment mais au contraire restent solidaires jusqu'à des températures anormalement élevées. L'homme à l'origine de cette révolution, l'artificier en quelque sorte, se nomme Sir Harold KROTO. La découverte trouve sa source dans l'espace interstellaire : KROTO participa à la mise en évidence de molécules carbonées bien au-delà des frontières du royaume du carbone, notre petite planète. Encore fallait-il leur trouver une origine. Le sort désigna les étoiles rouges géantes et H. KROTO entreprit d'en reproduire la chimie. Pour cela, il s'adressa à R. SMALLEY, capable de créer un plasma à plus de 5000°C en appliquant le faisceau d'un laser sur un morceau de graphite. Du refroidissement de ce concentré de carbone devaient naître des structures stables de carbone pur. La découverte proprement dite vint du résultat du spectromètre de masse (donné Figure 1.1) chargé d'analyser la masse des produits formés dans le refroidissement : personne n'avait

jamais vu ni même prévu l'existence d'une structure carbonée *stable* ayant une masse de 60 unités (une unité étant la masse atomique du carbone). La quantité ainsi produite fut malheureusement trop faible pour permettre des analyses plus fines révélant la structure de l'espèce en question [1].

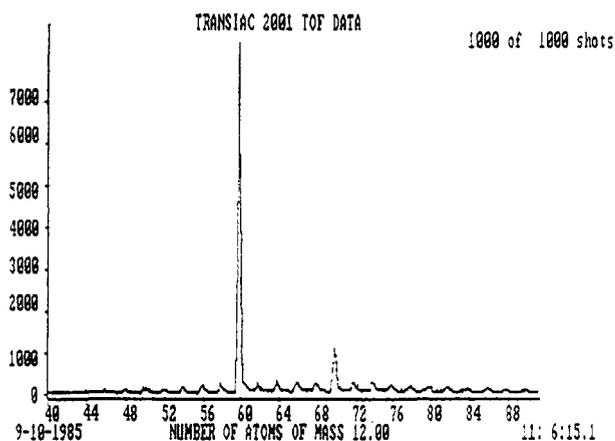


Figure 1.1 - Spectre expérimental historique pour H. KROTO, R. SMALLEY et les autres.

*Kroto-Kekulé,
même combat*

Comment faire alors pour imaginer une géométrie possible à cette nouvelle molécule? Et voilà KROTO qui se retrouve plus d'un siècle plus tard dans la même position qu'Auguste KEKULÉ, découvreur de l'anneau benzénique [2]. Durant la deuxième moitié du XIX^e siècle, KEKULÉ s'attache à établir les règles qui fonderont la chimie organique structurale, c'est-à-dire que pour la première fois une théorie assigne des positions aux atomes d'une molécule en vertu de principes géométriques. C'est également lui qui est à l'origine de la notion de **valence** et en particulier de la « tétraatomicité »¹ du carbone. La constitution du benzène et des autres molécules organiques consacre ses vues sur cette chimie structurale et représente un des plus brillants monuments de prédictions dans l'histoire de la chimie. Une légende raconte que KEKULÉ aurait eu la vision de ses édifices moléculaires pendant des rêves. De son propre aveu (et pour le plus grand plaisir des psychanalistes) la structure du benzène serait née après qu'il eut vu un serpent se mordant la queue. Il est amusant de constater qu'à l'époque de KEKULÉ la connaissance récente de la masse des éléments permettait d'identifier les constituants d'une molécule à partir de sa masse. Sans avoir fait une telle expérience onirique, KROTO imagine une structure géométrique possible à un assemblage de 60 atomes de carbone : une cage de très haute symétrie, l'*icosaèdre tronqué*, permet en effet de concilier la nécessité de maintenir ensemble 60 atomes de carbone en respectant la valence de cet élément et d'obtenir la plus haute symétrie finale pour l'ensemble.

La Symétrie

Si tous deux travaillent sur la structure d'une molécule carbonée, la manière dont ils abordent le problème est très différente. Le siècle qui sépare ces deux hommes, c'est aussi celui qui a vu naître la mécanique quantique et avec elle la reformulation complète de la chimie. En particulier, une place de choix a été réservée à la notion de symétrie notamment avec les travaux d'Eugène WIGNER [3] : qu'il s'agisse de la classification périodique des

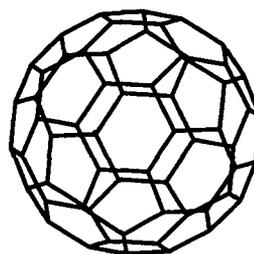
1. On avait remarqué que les éléments et les radicaux se mêlaient dans les formules chimiques selon des combinaisons déterminées : l'oxygène et le soufre ont une valeur deux fois plus grande que l'hydrogène, l'azote une valeur triple. On parlait alors d'éléments *mono-, di-, tri- et tétraatomiques*. Le mot n'était pas très bien choisi et l'*atomicité* devint la *valence*.



Figure 1.2 - *Un étrange parallèle entre Auguste KÉKULÉ (à gauche), inventeur de l'anneau de benzène et Sir H. KROTO (à droite), découvreur de la molécule de C₆₀. Un siècle les sépare et pourtant, on jurerait qu'ils regardent dans la même direction...*

atomes ou des orbitales moléculaires, un principe de symétrie est toujours invoqué (groupe continu des rotations de l'espace et harmoniques sphériques dans le premier cas, groupes finis dans le second.). On aurait tort toutefois de penser que cette mise en avant des considérations de symétrie est une invention de notre siècle: l'histoire de l'humanité est jalonnée d'hommes sans cesse en quête de symétrie, qu'ils soient scientifiques ou même artistes. Les premiers concernés, et peut-être même les responsables de cette omniprésence de la symétrie, ce sont les Grecs anciens avec à leur tête PLATON. La lecture du Timée est une expérience traumatisante pour celui qui s' imagine que nous devons aux grands esprits contemporains les plus belles idées qui fondent la science moderne. Quels points communs pouvons-nous trouver entre une description quantique du monde et la vision hellénique basée sur cinq éléments? Chacun de ces éléments (eau, air, feu, terre et éther) est pour PLATON la concrétisation d'une forme géométrique parfaite, cinq polyèdres réguliers à l'origine du monde: la terre se compose de cubes, l'eau d'icosaèdres, l'air d'octaèdres, le feu de dodécaèdres et la dernière substance de dodécaèdres. Et nous voyons par là qu'une même idée guide PLATON, KÉKULÉ et KROTO, la recherche de la structure la plus symétrique possible.

Figure 1.3 - *Représentation d'un icosaèdre tronqué, support géométrique à une nouvelle forme allotropique de carbone, la molécule de C₆₀.*



La production de masse

En soi la découverte d'une molécule uniquement composée de carbone et stable à température ambiante était déjà extraordinaire. Plus tard, on se rendit compte que des recherches théoriques, antérieures de 15 ans aux travaux de KROTO, avaient déjà concerné une structure de carbone aussi symétrique [4]. Personne toutefois n'avait pu établir la stabilité de cette molécule. En 1990, cinq ans après la découverte de KROTO, W. KRÄTSCHMER et ses collaborateurs [5] montrèrent que la suie de carbone contient de grandes quantités de la précieuse molécule: ce fut la deuxième étape marquante de l'histoire des C₆₀ puisque

désormais il allait être possible d'en produire en quantité suffisante pour permettre les études les plus variées. En particulier la comparaison du spectre d'absorption infrarouge avec un calcul basé sur l'hypothèse géométrique de KROTO confirmera la justesse de la représentation icosaédrique de la molécule.

Organique ?

Sa haute symétrie et sa forme particulière ont intéressé des gens issus de domaines très divers : qu'ils soient chimistes théoriciens admiratifs devant la concrétisation du dernier des solides de PLATON, chimistes tout court imaginant déjà faire entrer dans cette cage toute sorte de corps étrangers, physiciens espérant cristalliser les sphères ou encore biologistes entrevoyant la possibilité de synthétiser de nouveaux types de médicaments, une solution pour le SIDA, le cancer... Bref, C_{60} trois symboles magiques, qui font de cette petite molécule la panacée à tous les maux du savoir contemporain. Se pose alors la question de savoir à qui appartient le nouvel objet ? À l'origine le qualificatif *organique* était réservé aux composés dérivés des plantes et des animaux. Au XVIII^e siècle, certains savants admettaient devant la complexité de ces substances organiques que seule la nature était capable de les produire et que les chimistes ne sauraient jamais se substituer à la *force vitale*. La découverte de la synthèse de l'urée par Friedrich WÖHLER en 1828 à partir de produits minéraux constitue une étape marquante de l'histoire de la chimie. Certains rendent cet événement responsable de l'abandon de la notion de force vitale ; c'est le cas de Ronald HOFFMAN [6], dont le prix Nobel de chimie (1981) a largement contribué à répandre cette vision. D'autres auteurs considèrent cette relecture de l'histoire de la chimie un peu rapide et dénoncent le «mythe»² WÖHLER créé selon eux pour démontrer la puissance de la synthèse chimique (voir à ce sujet la discussion de B. BENSUADE-VINCENT et I. STENGERS dans *Histoire de la chimie* [7]). Quoiqu'il en soit, nous savons à l'heure actuelle qu'il ne faut plus distinguer les espèces chimiques par leur origine vivante ou non. Les molécules organiques regroupent celles qui contiennent du carbone et souvent de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène. La plupart des molécules organiques existantes aujourd'hui n'ont ni ne pourront jamais être trouvées dans quelque être vivant que ce soit. Avec une telle définition, la molécule de C_{60} peut très bien être qualifiée d'organique et les classifications se compliquent. Jusque-là tout était à peu près clair. Physique, chimie organique et biologie traitaient toutes les trois de carbone mais aucune ne tenait le même discours : le carbone des physiciens était à l'état solide (diamant ou graphite), toutes les molécules à base de carbone revenaient de droit à la chimie organique et les biologistes utilisaient des molécules de très grande taille, trop grande en tout cas pour inquiéter les organiciens. La molécule de C_{60} est entièrement composée de carbone, les physiciens la disent proche du graphite. Certes mais c'est avant tout une molécule rétorquent les chimistes ; et les biologistes d'ajouter qu'elle pourrait être rendue fonctionnelle et donc utile en biologie. De tout cela, il faut retenir qu'elle démontre à sa façon le caractère naturellement interdisciplinaire de la science.

2. C'est le terme employé par B. BERNAUDE-VINCENT et I. STENGERS

1.2 La molécule C₆₀

1.2.1 Un peu de géométrie

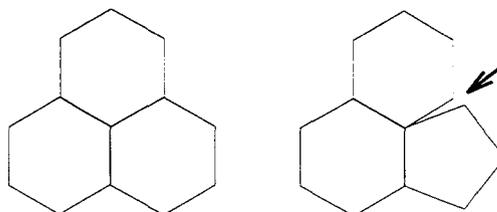
Quelques chiffres

La molécule de C₆₀ est, comme sa formule l'indique, uniquement composée d'atomes de carbone, 60 au total, disposés aux sommets d'un icosaèdre régulier tronqué, provenant du plus parfait des solides platoniciens puisque plus proche de la sphère. Ne rions pas de la valeur qu'attribuaient les Anciens aux solides en fonction de leur ressemblance aux courbes parfaites (cercle et sphère) : dire du groupe ponctuel de cette molécule qu'il est le plus important de tous, n'est-ce pas là une formulation en termes plus contemporains de la même idée? Cette sphère sur laquelle s'inscrit ce polyèdre a un diamètre d'environ 7,1Å. Les atomes concrétisent les sommets, ils sont tous trois fois coordonnés et les liaisons entre atomes sont matérialisées par les côtés de 12 pentagones et de 20 hexagones réguliers (Figure 1.3). Deux types de liaisons ressortent d'une telle disposition : les liaisons communes à deux hexagones (notée b_h) et celles communes à un hexagone et un pentagone (notée b_p). Des mesures à basse température donnent respectivement : $b_h = 1,391\text{Å}$ et $b_p = 1,455\text{Å}$ [8].

Construction d'un polyèdre

Les principes de construction des polyèdres à l'aide de pentagones et d'hexagones ont été établis par EULER en 1758 dans « Elementa Doctrinae Solidorum ». Ce mathématicien a montré que certaines règles doivent être respectées si l'on veut obtenir un volume clos : 12 pentagones et $[(n/2)-10]$ hexagones sont toujours nécessaires pour construire un polyèdre à n sommets. Le résultat le plus remarquable de ce théorème est sans nul doute la constance du nombre de pentagones quelle que soit la taille de la structure. Ce point se comprend aisément si l'on réalise qu'ajouter un pentagone à une structure d'hexagones revient à en modifier la planéité. Sur une simple feuille de graphite, plus justement désignée par *graphène*, les atomes sont rangés selon un ordre cristallin parfait, formant ainsi une feuille d'hexagones, parfaitement plane (Figure 1.4). Remplacer un seul de ces hexagones par un pentagone entraîne irrémédiablement l'abandon de la géométrie plane. En effet, les hexagones fournissent un support à des orbitales hybridées de type sp^2p (la notion d'hybridation est introduite au paragraphe 0.2.1), puisque de chacun des sommets partent trois liaisons équivalentes. La « pentagonalisation » d'un hexagone signifie en outre une modification de l'angle entre deux liaisons qui se traduit par une hybridation intermédiaire entre sp^2p et sp^3 . La géométrie devient elle-même intermédiaire entre celle du plan de graphène et celle tridimensionnelle du diamant, la structure plane est perdue. Chaque

Figure 1.4 - Différence géométrique entre un hexagone et un pentagone réguliers : à gauche, le début d'une structure périodique, la feuille de graphite ou graphène; à droite une impossibilité, rester plan en employant un pentagone.



pentagone d'un polyèdre apporte une courbure élémentaire et le nombre de pentagones n'est pas imposé par la taille du solide mais plutôt par sa courbure. Ce point explique que le théorème d'EULER attribue un nombre de pentagones fixe à toute cage.

1.2.2 Un peu de structure électronique

Un peu sp^2 , un peu sp^3

L'introduction au concept d'hybridation du chapitre 0 nous a déjà amené à distinguer l'hybridation dans les deux formes allotropiques connues du carbone, le diamant et le graphite. L'environnement tétraédrique des atomes du diamant est décrit par une hybridation sp^3 tandis que l'hybridation sp^2 convient à merveille pour décrire les trois liaisons équivalentes de chaque atome d'un plan de graphite (cf. 0.2.1). Dans ce dernier cas, une orbitale atomique est vacante, précisément celle qui est perpendiculaire au plan. Son interaction faible avec ses voisins engendre des liaisons π dans un plan donné. Trois voisins mais une structure non plane – elle possède un angle de pyramidalisation de $11,6^\circ$ – confère à la molécule de C_{60} une situation intermédiaire. Cette hybridation doit décrire des liaisons covalentes σ partant de chaque atome vers ses trois voisins et matérialisant le squelette du polyèdre. On imagine aisément qu'une orbitale p radiale n'intervienne pas dans cette construction : perpendiculaire en chaque atome aux liaisons covalentes, elle fait figure d'orbitale p_z dans le benzène ou le graphite. Ainsi, nous sentons naître des états π engendrés par le faible recouvrement de ces orbitales radiales. Il convient de noter toutefois que l'hybridation n'est pas parfaitement sp^2p si bien que ces fonctions doivent contenir une part d'orbitale s . Selon la règle établie au paragraphe 0.2.2, les liaisons σ donnent des états liants-antiliants beaucoup plus séparés que ceux provenant du faible recouvrement entre liaisons π (dans ce cas précis, les états σ et σ^* sont séparés d'environ 15 eV et les non liants ne débutent que 4 eV au-dessus du dernier niveau rempli [9]). Les derniers niveaux remplis et les premiers vides (en particulier le HOMO et le LUMO définis en 0.2.2) seront donc de caractère π . À l'image du benzène, la molécule de C_{60} peut être qualifiée d'aromatique en raison de l'existence de ces deux types de niveaux. Tout comme l'anneau de KEKULÉ, elle possède des états propres délocalisés le long de la molécule (Figure 1.5).

Les niveaux π du C_{60}

La détermination des états π selon la méthode de Hückel peut se calquer sur l'exemple de la molécule de benzène, développé dans la partie 3.1.2. Ces états π sont combinaisons linéaires d'orbitales – mélanges de s et p – situées sur chacun des 60 atomes et pointant pour chacun vers le centre de la molécule. La base constituée par ces 60 fonctions est celle d'une représentation dont la décomposition en représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule de C_{60} (I_h) donnent les symétries possibles des états π . Suivant HADDON [10] qui fit ce calcul le premier, nous trouvons en particulier la symétrie du HOMO, h_u , cinq fois dégénéré et celle du LUMO, de symétrie T_{1u} , de dégénérescence trois. Le positionnement de ces deux états par rapport au niveau du vide nous est connu expérimentalement par l'intermédiaire du **potentiel d'ionisation** et de l'**affinité électronique**. Le premier donne la plus faible énergie nécessaire pour extraire un électron de la molécule, c'est la position du HOMO par rapport au vide (7,6 eV). La seconde mesure la capacité qu'a la molécule d'accueillir des électrons étrangers supplémentaires, elle correspond à la position du LUMO (2,6 eV). La différence de ces deux énergies ne donne pas simplement la valeur de l'énergie qui les sépare, elle comprend aussi un terme coulombien

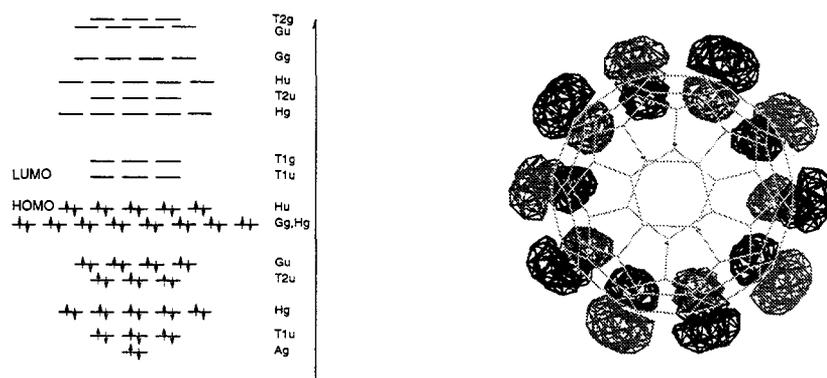


Figure 1.5 - Diagramme d'énergie des états de HÜCKEL autour du gap HOMO-LUMO de la molécule de C₆₀. À droite, dessin d'une des trois fonctions du LUMO dont on note le caractère délocalisé.

noté U_0 qui décrit l'interaction entre l'électron qui quitte le niveau et le trou qui le remplace. En se basant sur une mesure optique du gap HOMO-LUMO de 1,6 eV, on trouve ainsi un U_0 de 3,7 eV. L'importance de cette valeur indique la nécessité de tenir compte de l'interaction coulombienne sur la sphère.

1.2.3 Kroto, père d'une famille nombreuse

Les fullerènes

Le C₆₀ n'est qu'un élément d'une famille très nombreuse, rapidement baptisée les *fullerènes* en mémoire de l'architecte américain R. BUCKMINSTER FULLER dont les constructions ont été inspirées des mêmes considérations topologiques d'EULER (notamment l'un de ses dômes géodésiques constituait le pavillon des USA à l'exposition de Montréal en 1967). D'autres structures carbonées inédites suivirent la découverte de C₆₀ : le spectre de masse de KROTO (Figure 1.1) ne révèle pas seulement l'existence d'un composé de masse 60, mais aussi de beaucoup d'autres. Avec la mise au point du procédé de production de KRÄTSCHMER, ce fut le début d'une course au nouveau fullerène. Au-delà de 60 atomes, on a rapidement mis en évidence et isolé C₇₀, le plus abondant après C₆₀ mais aussi C₇₈, C₈₄, C₉₀, C₉₄, et d'autres encore. Sur le même spectre de masse figurent encore des molécules ayant un nombre d'atomes plus faible que 60. Ce sont également des fullerènes parce qu'elles ont une structure en forme de cage. Leur faible stabilité n'a pas encore permis de les isoler durablement à l'air. La plus petite de ces molécules-cages est donnée par le théorème d'EULER, est celle qui ne comprend que les 12 pentagones destinés à réaliser la courbure complète de l'espace. Ces 12 pentagones ayant chacun 5 atomes partagés entre 3 cycles donnent une structure à $12 \cdot 5 / 3 = 20$ atomes, encore appelée le C₂₀.

Encore des fullerènes

En dehors de ces proches cousins du C₆₀, d'autres formes carbonées sont nées de cette découverte. Le prolongement de ces structures finies fut la découverte par IJIMA [11] de tubes de faible diamètre (variant entre quelques Å et quelques nanomètres) et de longueur égale à quelques nanomètres, uniquement composés de carbone et baptisés depuis *tubules* (aussi dénommés *nanotubes*). Ces tubules correspondent à des feuilles de graphène enroulées sur elle-même (Figure 1.6). Les extrémités des tubules sont fermées, ce qui en fait des fullerènes géants. Les premiers tubes observés étaient concentriques, on a pu observer plusieurs dizaines de tubes imbriqués les uns dans les autres. D'autres structures

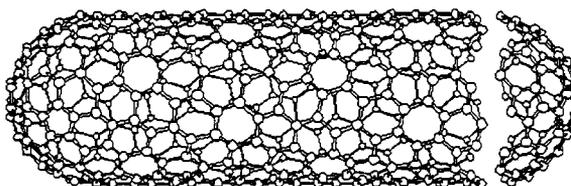


Figure 1.6 - Un exemple de tubule, résultant de l'enroulement d'une feuille de graphène.

imbriquées ont été observées; construites cette fois autour d'un fullerène sphérique, elles engendrent ce qu'on pourrait appeler des *oignons* de carbone.

C₆₀ le plus stable ?

Ce bref aperçu de la grande famille des fullerènes nous montre combien la découverte de KROTO a révolutionné la chimie du carbone. Le C₆₀ est le plus stable de tous les fullerènes, ce qui explique qu'il soit le plus abondant et le fait qu'il fut découvert le premier. Certains ont attribué cette grande stabilité une origine géométrique en montrant que le C₆₀ est le premier (par ordre de nombre d'atomes croissant) à avoir ses 12 pentagones isolés les uns des autres. Le souci constant du carbone à se lier en structure plane, qu'il érige en règle absolue, y est davantage satisfait que pour les autres fullerènes.

1.3 Les fullerènes à l'état solide

1.3.1 Un fait expérimental à l'origine d'une cristallisation

Le C₆₀ sous forme solide

Une autre conséquence de la mise au point par KRÄTSCHMER et ses collaborateurs [5] d'un moyen de production efficace du C₆₀ est la réalisation de cristaux moléculaires. L'une des techniques qu'ils proposèrent consiste à employer le benzène comme solvant des C₆₀ contenues dans la suie. Si on chauffe la solution ainsi formée, le solvant s'évapore (la température de fusion du benzène est de 5,5°C et le C₆₀ ne se sublime efficacement qu'au-delà de 400°C) et se crée alors un cristal de C₆₀ qu'on qualifie de **moléculaire** pour décrire la faiblesse des liaisons qui unissent les sphères au sein d'une même structure. Un cristal constitué de fullerène est appelé un *fullerite*. Des études de diffraction de rayons X et d'électrons montrèrent que le C₆₀ cristallise dans le système cubique à faces centrées (désigné par la suite par les lettres *cfc*), avec un paramètre de maille de 14,16Å à 300K, ce qui signifie que deux sphères voisines sont distantes d'environ 10Å.

Nature de l'interaction

Cette cristallisation des molécules en un solide est la preuve de l'existence d'interactions entre sphères dont la nature fixe la force et la longueur de la liaison. En ce qui concerne la molécule de C₆₀, la nature de ces interactions est à rapprocher de celle qui existe entre deux feuillets de graphite (ils sont séparés de 3,337Å). Cette distance est plus de deux fois plus grande que la distance entre atomes de carbone au sein d'un même plan (1,42Å). Ceci montre combien l'interaction *sp*² du plan domine l'interaction entre feuillets. Dans un cristal de C₆₀, on retrouve deux échelles de distances relatives à deux échelles d'interaction : les atomes d'une même sphère sont distants d'environ 1,4-1,44Å (*b_h* ou *b_p*)

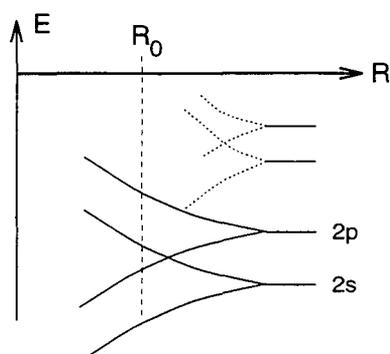


Figure 1.7 - Illustration générale de la formation de bandes de niveaux dans le passage atome-solide.

et environ 10\AA séparent deux sphères dans la structure cristalline (ce qui correspond à une distance entre carbones premiers voisins d'environ $3,1\text{\AA}$). La nature de cette interaction faible qui maintient ensemble les feuillets de carbone du graphite et les sphères d'un C_{60} cristallisé est encore discutée. Tous s'accordent pour reconnaître qu'une part importante est due à l'interaction de VAN DER WAALS; néanmoins certains estiment qu'un autre terme est nécessaire pour rendre compte de toutes les observations expérimentales [12]. La faiblesse des liaisons qui maintiennent les molécules ensemble dans un cristal moléculaire s'illustre fréquemment par l'existence de mouvement des molécules autour de leur position moyenne [13]. Le fullerite n'échappe pas à cette règle et la symétrie $Fm\bar{3}m$ n'est que celle d'une structure moyenne, obtenue en ignorant l'orientation relative des molécules. De très nombreuses transitions de phases sont observées lors du refroidissement d'échantillons cristallins, les molécules perdant peu à peu leur liberté de rotation.

1.3.2 Les caractéristiques électriques du C_{60} solide

Des bandes étroites

La théorie des bandes s'illustre habituellement avec le schéma reproduit sur la figure 1.7. On y retrouve le fait que le regroupement d'atomes en un solide entraîne des interactions entre les niveaux électroniques des atomes et transforme un niveau N fois dégénéré en une bande de niveaux quasi continue. La largeur de la bande dépend de la force de l'interaction entre orbitales atomiques. Dans un cristal moléculaire, ces interactions sont faibles ce qui signifie que les bandes sont étroites. Le cas du C_{60} est typique: chacun des niveaux de la molécule va se transformer en une bande étroite résultant de l'interaction des états correspondants entre molécules voisines. Les états électroniques prévus par la théorie des bandes dans un tel système sont donc bien connus dès lors que les états moléculaires le sont.

Le cristal moléculaire de C_{60} se comporte comme un isolant électrique: la bande correspondant au HOMO est pleine et est séparée de celle provenant du LUMO qui est vide. La mesure de la différence entre ces deux bandes donne $3,7\text{eV}$ ce qui correspond à un semi-conducteur à grand gap ou isolant. Comparons cette dernière valeur à l'énergie interdite qui sépare HOMO et LUMO dans la molécule (laquelle nous est connue par l'intermédiaire du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique comme étant égale à $4,9\text{eV}$, cf. paragraphe 1.2.2). La cristallisation entraîne l'élargissement des niveaux en bandes, ce qui justifie une valeur plus faible pour le solide que pour la molécule. Néanmoins, la différence

est supérieure à ce que l'on attendrait d'un solide à bandes étroites. Ce point montre combien l'application d'un modèle de bandes à un tel système est problématique. En effet, l'étroitesse des bandes indique que les corrélations électroniques jouent un rôle important dans ce solide. Nous avons déjà évoqué l'importance de ce terme dans la molécule isolée (partie 1.2.2) et nous en voyons ici les effets dans le solide.

La structure de bandes est dépendante de l'orientation respective des molécules : SATPATHY [9] a trouvé des différences significatives dans la largeur et la forme des densités d'états autour du niveau de FERMÍ selon l'orientation qu'il donnait aux molécules. Ce point s'ajoute à la liste de raisons qui rendent très floue la connaissance que nous pouvons avoir de la densité d'états électroniques d'un tel solide.

1.3.3 Le dopage d'une structure plus que jamais moléculaire

Fulleride

L'*insertion* ou encore l'*intercalation* d'alcalins peut rendre conducteur le solide ainsi formé: le solide moléculaire accueille dans ses sites vacants les atomes alcalins qui en échange cèdent chacun un électron à la structure électronique de l'ensemble. Ces électrons supplémentaires viennent occuper la première bande vide du solide, c'est-à-dire celle engendrée par le LUMO de la molécule isolée, soit encore l'état T_{1u} trois fois dégénéré. Cette dégénérescence autorise l'accueil de 6 électrons étrangers dans cette première bande. C'est ainsi qu'ont vu le jour des composés du type AC_{60} , A_3C_{60} , A_4C_{60} et A_6C_{60} , où A désigne un atome alcalin (Na, K, Rb, Cs). Les gens qui travaillent autour des C_{60} ne manquant pas d'imagination, les fullerites dopés ont également reçu un nom qui leur est propre, les *fullerides*.

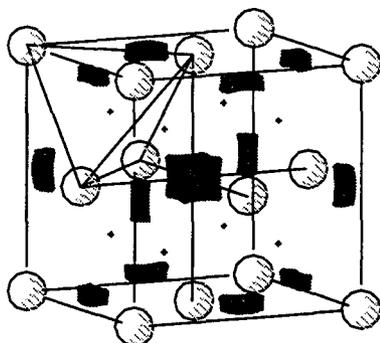


Figure 1.8 - Endroits préférés des alcalins dans la maille du fullerite. Les sites sont habituellement classés en fonction de la symétrie de l'environnement : tétraédral pour les sites au centre d'un tétraèdre de C_{60} ; octaédral lorsque les molécules voisines sont au nombre de huit.

Effet des alcalins

D'un certain point de vue la perturbation produite par cette intrusion alcaline est mineure. Les atomes étrangers se placent dans les sites tétraédriques et octaédriques de la maille du fullerite (Figure 1.8). Dans bon nombre de cas, celle-ci ne manifeste qu'une dilatation, plus ou moins prononcée selon la nature et le nombre de polluants : le paramètre de maille du fullerite, $14,04\text{\AA}$, peut varier jusque $14,49\text{\AA}$ dans $RbCs_2C_{60}$. La table 1.1 donne le paramètre de maille du cristal dopé obtenu avec différents alcalins. La structure des états électroniques peut être considérée comme inchangée, seul le peuplement des bandes est modifié. En particulier, ces impuretés ne font pas apparaître de bande d'énergie autour du niveau de FERMÍ ni ne modifient l'allure des bandes existantes. Des calculs

supportent cette vision, notamment ceux de TROULLIER et MARTINS qui ont pu démontrer numériquement ce phénomène de dopage de la structure initiale [14, 9]. Pour ce faire, ils ont comparé les densités de charge des solides dopés et non dopés. Une manière de décrire leurs résultats consiste à montrer que la densité de charge de la dernière bande occupée en présence d'atomes alcalins coïncide avec la densité de charge de la première bande vide du fullerite, c'est-à-dire du solide C_{60} .

Composition	Paramètre de maille (Å)	Température critique (K)
Na_2RbC_{60}	14,028	2,5
Na_2CsC_{60}	14,133	11
K_3C_{60}	14,253	19,2
K_2RbC_{60}	14,299	21,8
K_2CsC_{60}	14,292	24
KRb_2C_{60}	14,364	26
Rb_3C_{60}	14,436	29,4
$(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$	14,473	29,6
Rb_2CsC_{60}	14,493	31,3

Table 1.1 - Paramètre de maille de quelques fullerides de même stoechiométrie A_3C_{60} , cristallisant tous dans un réseau cubique à faces centrées (mesures à basse température).

Le bon dosage

En fonction du nombre d'atomes alcalins introduits par C_{60} , le peuplement de la bande est partiel ou total. Convenons de désigner par x le nombre d'atomes alcalins présents dans la structure dopée par molécule de C_{60} (il répond à la formule A_xC_{60}). Les trois fullerides les plus courants sont ceux qui correspondent aux valeurs 3, 4 et 6 pour x . Le premier solide est métallique et même supraconducteur ; le second n'est pas supraconducteur et semble n'être pas métallique [15] ; enfin le dernier est isolant. Si les comportements métallique du premier et isolant du dernier sont compatibles avec le modèle des bandes que nous exposons ici, l'état isolant du deuxième est par contre inexplicable. Il montre les limitations qu'il faut imposer à une pareille description dans le cas d'un cristal moléculaire. L'élucidation de l'origine de cette différence entre A_3C_{60} et A_4C_{60} reste un problème ouvert. Signalons simplement que très récemment GUNNARSSON et al. [16] ont montré que le rôle mineur attribué jusque-là aux alcalins de fullerides doit être revu puisque dans cette nouvelle composition, ils pourraient participer à un élargissement de la bande engendrée par le niveau T_{1u} .

Autres dopages

Au-delà de ces six électrons, une molécule de C_{60} est encore capable d'en absorber d'autres, peuplant alors le niveau suivant de symétrie T_{1g} (visible sur le diagramme 1.5). C'est ce qu'on observe avec l'emploi de dopants plus généreux que les alcalins, les alcalino-terreux par exemple, qui amènent chacun deux électrons [17]. La vision simplifiée de l'effet du dopage que nous donnions précédemment ne correspond plus à cette situation. L'intrusion de calcium ou de baryum dans la maille entraîne des modifications plus importantes de l'ensemble, au point que la structure cristalline du solide dopé diffère de l'initiale : le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ est abandonné, la structure peut être cubique simple, c'est le cas du composé Ca_5C_{60} , ou orthorhombique (Ba_4C_{60}) ou encore cubique centré (Sr_6C_{60}). Si ces changements de structure apparaissent pour des dopages différents, ces deux points sont néanmoins indépendants. C'est ainsi que la récente réalisation de Cs_3C_{60} , un composé au dopage plus « traditionnel », a révélé une structure cristalline différente de

ses compagnons de formule A_3C_{60} [18]. Il faut y voir un effet de taille de l'ion, le césium étant le plus gros des alcalins. Il est en particulier trop gros pour les sites tétraédriques de la maille du fulleride (le rayon ionique de Cs^+ est 1,65 Å alors que la sphère maximale que l'on peut insérer dans un site tétraédrique de la maille du fullerite a un rayon de 1,1 Å). Ceci suffit à justifier cette différence entre K_3C_{60} et Cs_3C_{60} . Des composés mixtes employant du sodium et un autre alcalin ont également révélé des groupes d'espace différents de $Fm\bar{3}m$.

Les GIC

Signalons pour terminer ce paragraphe que le dopage par alcalins n'est pas une invention de la physique des fullerènes. Des échantillons de graphite ont été exposés à diverses sortes d'alcalins depuis de nombreuses années. Cela a donné naissance à une famille baptisée GIC (Graphitic Intercalation Compounds) qui compte parmi ses membres quelques représentants supraconducteurs avec malheureusement des températures critiques voisines du kelvin : la première transition supraconductrice d'un GIC, observée en 1965 [19], ne valait guère plus de quelques millikelvin, le record actuel avec la composition NaC_2 atteint à peine 5 K [20].

1.4 La supraconductivité des fullerides

L'objectif n'est pas ici de dresser une liste exhaustive des propriétés expérimentales qui touchent de près ou de loin à la supraconductivité des fullerides mais bien plutôt de compiler des résultats relativement généraux de toutes les expériences réalisées jusque-là. Il faut en effet prendre conscience qu'au moment où sont écrites ces lignes, beaucoup de composés à base de C_{60} sont supraconducteurs. Ce qu'il nous importe de faire ici, c'est plutôt d'essayer de dégager de toutes ces expériences, les points importants qui guident la recherche d'un modèle théorique satisfaisant pour rendre compte de toutes les observations expérimentales. On trouvera un descriptif complet de tout ce qui touche à la supraconductivité des fullerènes dans la référence [21].

1.4.1 Le lien structure cristalline - supraconductivité

Deux idées

Ce premier paragraphe recense la plupart des composés d'insertion des fullerènes qui présentent une transition supraconductrice. C'est pour nous l'occasion d'établir précisément le rôle de la structure cristalline dans le phénomène observé. Deux idées essentielles en ressortent : la première, c'est la non-nécessité d'une condition structurale stricte pour observer une transition supraconductrice. Les nombreux résultats parus depuis 1991 attestent qu'il n'y a pas lieu de donner une telle importance à la structure cubique faces centrées. La seconde, ce sont les relations qui lient température critique et paramètre de maille au sein d'une même famille de composés (c'est-à-dire d'un ensemble de composés ayant même groupe d'espace).

Les premiers supraconducteurs, les premières lois

La famille des fullerides à transition supraconductrice compte d'abord les composés à l'origine du phénomène, les K_3C_{60} auxquels on peut associer ceux obtenus en remplaçant les dopants potassium par d'autres alcalins (le rubidium par exemple) ou par des combinaisons de deux d'entre eux (en particulier la combinaison à 33K, $Rb_1Cs_2C_{60}$). Qu'en est-il des autres alcalins? Nous avons déjà signalé les difficultés existant autour de Cs_3C_{60} qui n'a pu être synthétisé que plus tard et qui appartient à un autre système cristallin [18]. À l'autre extrémité de la liste des alcalins, on rencontre le lithium et le sodium. Étant plus petits que les trois autres ils sont par conséquent moins disposés qu'eux à céder leur électron à une structure étrangère. Leur faible taille les rend moins dociles dans le sens où ils occupent des sites moins bien définis que leurs homologues plus gros. Ceci semble justifier le fait qu'aucune supraconductivité n'ait pu être déterminée dans un composé du type Na_xC_{60} , pas plus que dans les composés à base de lithium. Cette gradation dans l'échelle alcaline est renforcée par l'existence de supraconducteurs à dopage mixte lorsque le sodium est associé à un grand frère (K,Rb,Cs) alors que la même opération avec le lithium n'a jamais donné de transition supraconductrice [22].

Première loi
 $T_c = f(a)$

FLEMING et ses collaborateurs [23] furent les premiers à établir une loi liant directement la température critique (T_c) et le paramètre de maille (a) de ces A_3C_{60} . Cette loi put être étendue en utilisant la pression pour modifier le paramètre de maille sans changer la nature chimique des dopants: les variations s'accordèrent parfaitement avec la loi précédente. Une expérience déterminante consiste à appliquer une pression extérieure à un échantillon de Rb_3C_{60} de telle sorte qu'on réduise sa maille cristalline à celle de K_3C_{60} . On observe alors un alignement des deux températures critiques, un peu comme si la pression avait transformé le rubidium en potassium. En dehors de la loi elle-même, ce résultat nous montre que la nature même des dopants semble importer peu, c'est l'effet qu'ils ont sur la maille qui joue un rôle dans la température critique. Cette constatation abonde dans le sens de la description simplifiée du dopage, que nous faisons ci-dessus (partie 1.3.3).

Autres mailles

Tous ces composés A_3C_{60} ont une structure cristalline voisine: les atomes dopants se placent dans les sites vacants de la structure cfc du fullerite et la seule transformation observable, c'est un agrandissement de la maille cristalline. Très vite des composés appartenant à d'autres systèmes cristallins ont également montré des transitions supraconductrices: nous avons déjà signalé l'existence des composés $Na_2A_1C_{60}$ (où $A=K,Rb,Cs$).

Autres lois

En plus d'un groupe d'espace différent des précédents ($Fm\bar{3}m$ devient $Pa\bar{3}$), le changement de l'alcalin A engendre une loi liant T_c et le paramètre de maille a nettement différente de la première [24, 25].

Quelques mélanges exotiques ont également donné des supraconducteurs: l'emploi de calcium, de baryum et même de terre rare [26] a permis d'obtenir des supraconducteurs pour lesquels la valence du C_{60} est différente des «classiques». C'est ainsi que les composés Ca_5C_{60} , Ba_4C_{60} et Sr_6C_{60} possèdent une bande T_{1u} pleine et une bande T_{1g} partiellement remplie.

Des dilatations volontaires de la maille.

Dans une famille de composés donnée, la loi qui lie T_c et a indique que la température critique est d'autant plus élevée que la maille est dilatée. Pour confirmer cette idée, certaines équipes ont essayé d'augmenter artificiellement la maille des fullerides avec l'espoir d'augmenter de la même manière les températures de transition et d'entrer ainsi dans l'histoire. La première idée, c'est bien sûr l'emploi d'atomes plus gros comme ce fut le cas de Cs_3C_{60} . Même s'il exhibe une température critique record de 40K le changement de structure qu'occasionne le dopage le classe un peu hors catégorie.

L'ammoniac

Une autre manière de réaliser une telle dilatation a été d'insérer dans la maille dopée des molécules inertes : c'est ainsi qu'on a vu apparaître des composés du type $(NH_3)Na_2CsC_{60}$. Le composé Na_2CsC_{60} est supraconducteur jusque 10,6K. L'ajout de molécules d'ammoniac dilate la maille et amène cette température critique à la valeur de 29,6K. La maille est cubique à faces centrées tout comme Rb_3C_{60} qui possède un paramètre de maille très voisin de cette structure complexe. La très faible différence entre leurs températures critiques ne fait que confirmer la loi qui lie T_c et a dans ce système cristallin. D'autres utilisations de l'ammoniac ont été faites, notamment dans $(NH_3)K_3C_{60}$ qui ne devient supraconducteur que sous pression avec une température de 28K.

Encore le benzène

Inspirés par ce remarquable effet de dilatant inerte de l'ammoniac, CHOUTEAU et al. [27] ont essayé d'obtenir des résultats similaires à l'aide de benzène. Le résultat qu'ils obtinrent est surprenant : seule la phase $(C_6H_6)_{1,5}K_6C_{60}$ est supraconductrice avec $T_c=18K$, dans un système cristallin inhabituel. Ce résultat est d'autant plus inattendu que le composé K_6C_{60} est isolant. Il semble ici que le rôle dilatant inactif du benzène doive être revu : une explication possible consiste à imaginer que la molécule de benzène capte elle aussi certains des électrons apportés par les alcalins si bien qu'une partie seulement parvient effectivement à la molécule de C_{60} . Si nous admettons qu'un anneau benzénique capture 2 électrons, sachant que la structure compte 1,5 benzène par fullerène, il ne reste que 3 électrons au C_{60} . L'égalité des valeurs de T_c entre K_3C_{60} et ce composé appuie cette explication sommaire. S'ils avaient la même structure cristalline, la loi liant T_c et a nous obligerait à postuler l'égalité des paramètres de maille. Néanmoins, la situation est ici un peu plus délicate puisque les groupes d'espace diffèrent.

Un calcul préliminaire

Nous avons procédé à quelques calculs de structure électronique sur ce composé. La maille complète comprend un très grand nombre d'atomes (en particulier pour obtenir la fameuse proportion de 1,5 benzène par C_{60}) ce qui interdit tout calcul *ab initio*. Désireux d'avoir une idée qualitative de ce qui se passe dans de tels solides, nous avons effectué des calculs sur des structures simplifiées : d'une part des macromolécules mélangeant benzène et C_{60} ; d'autre part un cristal moléculaire mixte mais de composition différente de sorte que la maille se simplifie. En densité locale, tout comme en liaisons fortes (ces deux méthodes ont été introduites en 0.1), un fait majeur ressort des résultats numériques : des niveaux π du benzène viennent se mélanger aux états du fullerène. Néanmoins les grandes distances séparant les molécules semblent empêcher un réel mixage des états, il y a simplement un mélange dans l'échelle des énergies des niveaux du benzène et des niveaux du fullerène. Ce point confirme la constatation expérimentale : le benzène ne saurait être assimilé à un simple dilatant inerte, il participe à la structure électronique de l'ensemble.

L'intrusion des niveaux benzéniques dans la structure électronique du fullerène s'opère plus précisément au niveau du HOMO de l'ensemble. Ces mêmes calculs montrent que le dernier niveau occupé est essentiellement localisé sur les benzènes tandis que LUMO conserve son caractère C_{60} .

Les cryptants

Signalons enfin une troisième et dernière voie d'exploitation de cette dilatation de T_c par augmentation de a . La chimie des cryptants, avec à sa tête Jean Marie LEHN [28], a mis au point de nombreuses molécules en forme de cage capables d'emprisonner des espèces chimiques. Il en est un auquel nous consacrons le chapitre suivant de ce mémoire, ce qui nous permettra de revenir avec davantage de détails sur cette notion de *cryptants* (cf. 2). Il en existe un autre, bien plus connu, baptisé [2.2.2.] ou C_{222} [29]. Ce qu'il convient de retenir de la notion de cryptant ici c'est qu'il s'agit d'une molécule de forme quasi-sphérique capable de retenir un ion alcalin prisonnier. Ce point est illustré sur la figure 1.9. L'ensemble forme alors un ion dont la taille n'est plus ionique mais moléculaire.

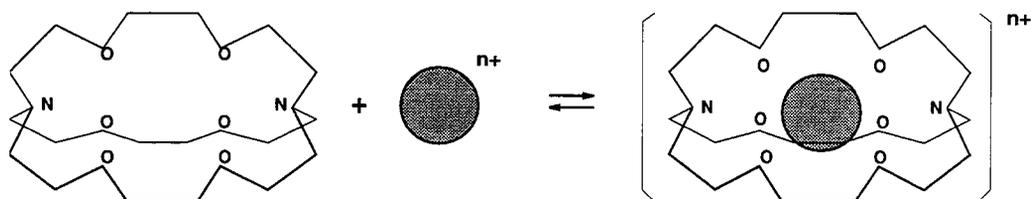


Figure 1.9 - Insertion d'un alcalin dans un cryptant [2.2.2.] : passage d'un ion atomique à un ion moléculaire.

Une idée pourrait être d'employer ces ions géants comme dopants des fullerites. Plus particulièrement, la mise en présence de cryptants [2.2.2.] vides et de sodium métallique entraîne la formation de paires d'ions $[Na^+ \subset 2.2.2.]Na^-$ (Le symbole \subset indique l'inclusion de l'ion dans la molécule). Ce point est remarquable puisqu'on parvient à réaliser une espèce ionique inédite, un *anion* alcalin [30]. Ajouter à ces paires, des molécules de C_{60} , devrait permettre à ces anions quelque peu artificiels de se « libérer », réalisant par ce biais un dopage du fullerène avec deux électrons pour deux atomes de sodium. La solidification de l'ensemble devrait engendrer un fulleride extrêmement dilaté puisque l'ion $[Na^+ \subset 2.2.2.]$ a un diamètre voisin de 10\AA (soit 6 à 7 \AA de plus que le plus gros des alcalins). À l'heure actuelle les difficultés expérimentales n'ont pas permis l'aboutissement de ce projet, néanmoins l'idée d'obtenir une maille extrêmement dilatée et en principe une température critique des plus élevées n'est pas abandonnée. Pour être tout à fait exacts, nul ne sait dire à l'heure actuelle si cette dilatation va permettre de conserver la phase cristalline cubique faces centrées et surtout la supraconductivité du fulleride. À l'image du composé TDAE- C_{60} , il se peut que le solide présente une transition magnétique plutôt que supraconductrice [31].

1.4.2 De vrais supraconducteurs

Avant de décrire le modèle communément admis pour la supraconductivité des A_3C_{60} , nous passons en revue les résultats expérimentaux correspondants.

La mesure du gap des excitations

Valeur BCS

Dans le passage normal-supraconducteur, une bande d'énergies interdites (gap) apparaît dans le spectre des excitations électroniques, l'usage veut qu'on le note 2δ . Dans le cadre de la théorie BCS de la supraconductivité, le rapport du gap et de la température critique est une constante ($\frac{2\delta}{T_c} = 3,53$). Les généralisations de cette théorie aux cas de couplages moyen et fort ont montré qu'un écart à cette loi est l'indice que l'hypothèse de couplage faible de BCS est à revoir. Cette grandeur est accessible à la mesure par l'intermédiaire des expériences de courant tunnel à travers une jonction normal-supraconducteur, d'absorption infrarouge ou encore de résonance magnétique nucléaire (RMN). Dans une expérience de courant tunnel à température nulle, aucune paire ne peut franchir la barrière si le potentiel appliqué est inférieur à la valeur de la bande interdite. La mesure du palier résultant autour de $V=0$ dans la courbe $I=f(V)$ permet donc d'obtenir une estimation de δ . Une telle expérience a pu être réalisée par l'intermédiaire d'un microscope à effet tunnel dont la pointe a été placée sur un échantillon de K_3C_{60} . Les premières mesures [32] indiquaient $2\delta/T_c=5,3$ pour Rb_3C_{60} tandis que des résultats plus récents situent la valeur entre 2 et 4 [33]. Cette disparité est attribuée au fait que la mesure dépend de la stoechiométrie de l'endroit où la pointe est posée.

Les mesures

Le seuil d'énergie interdite provenant de la transition dans l'état supraconducteur est également accessible aux expériences d'absorption infrarouge. Le principe de cette expérience est le suivant : des photons d'énergie $h\nu$ sont envoyés sur un échantillon. Si celui-ci est dans son état supraconducteur, le photon ne pourra être absorbé que si son énergie dépasse le seuil nécessaire à détruire une des paires de Cooper. Ce seuil vaut donc cette fois 2δ . Le rapport $2\delta/T_c$ a été mesuré à 3,44 pour K_3C_{60} et 3,45 pour Rb_3C_{60} [34].

Conclusion

La valeur de ce même rapport, obtenue via la mesure du temps de relaxation en RMN, se situe entre 3 et 4,3. De ces trois types de mesures ressort une grande disparité de résultats puisque 2δ varie de 3 à $5 k_B T_c$. Si les premiers résultats ont donné des valeurs relativement fortes de ce rapport, des mesures plus récentes montrent au contraire un résultat très proche de la valeur BCS et semblent donc indiquer une situation à couplage faible.

L'effet isotopique

Un peu d'histoire

Il est intéressant historiquement de constater que l'effet isotopique a été à l'origine de la découverte de l'importance des phonons dans le couplage des électrons. On peut même dire que les expériences qui ont révélé ce phénomène et surtout l'étude théorique de FRÖHLICH [35] qui a suivi sont à l'origine de la compréhension de la supraconductivité dont l'aboutissement est la théorie BCS [36] quelques années plus tard. En 1950, MAXWELL et REYNOLDS étudiaient l'effet du remplacement isotopique sur la température critique du mercure. Leurs mesures montrèrent une diminution de la température de transition lorsque les atomes sont remplacés par des isotopes lourds. Plus précisément, ils purent montrer une dépendance entre température critique et masse de l'ion du type :

$$T_c M^{\frac{1}{2}} = \text{const} \quad (1.1)$$

Ce résultat est extrêmement riche en enseignements : la supraconductivité est une propriété électronique, on ne s'attend donc pas à la voir dépendre de la masse des ions du

solide. Cette dépendance est la preuve de l'importance du réseau dans le phénomène de supraconductivité. L'origine de la supraconductivité a dès lors été recherchée du côté d'une interaction électron-phonon. Notons au passage un autre résultat intéressant, l'origine de la résistance électrique des métaux est, elle aussi, due à cette interaction. Autre mystère de la supraconductivité, comment l'interaction qui engendre la résistance électrique normale peut-elle également faire disparaître complètement celle-ci?

La théorie BCS retrouve le lien précédent (Eq. 1.1) entre température critique et masse des atomes avec une loi en $M^{-\alpha}$ où $\alpha = \frac{1}{2}$. Si la plupart des supraconducteurs dits classiques (i.e. qui suivent bien la théorie BCS, l'aluminium par exemple) vérifient cette dépendance de T_c en fonction de la masse des atomes, de nombreuses déviations dans la valeur de α ont été observées : certains matériaux suivent une loi avec un exposant plus faible, d'autres ne montrent aucun effet isotopique (c'est le cas du zirconium) ; d'autres enfin possèdent un exposant négatif (l'uranium en est un exemple). Dans les alliages, cette loi en puissance 1/2 n'est plus qu'une exception. L'absence d'effet isotopique peut nous indiquer que le mécanisme BCS d'appariement des électrons fait cette fois défaut dans certains matériaux. On imagine assez facilement qu'un autre mécanisme ne faisant pas appel aux ions puisse être à l'origine de la supraconductivité dans ceux-là et un couplage d'origine mixte dans les matériaux à exposant intermédiaire. Néanmoins, il nous faut préciser que même si les phonons sont les seuls médiateurs de l'interaction attractive entre électrons, différents facteurs peuvent encore affecter cette loi reliant température critique et masse des ions. En particulier, l'interaction coulombienne directe entre électrons est négligée quand on annonce que la théorie BCS suit parfaitement la loi en puissance 1/2. Le travail de MCMILLAN (voir paragraphe 0.3.1) a considérablement éclairci ce point puisqu'il a même pu extraire, à partir des déviations observées, des informations sur la nature de l'interaction [37].

*Effet isotopique
dans K_3C_{60}*

Revenons à présent aux fullerides et penchons-nous sur les résultats des expériences d'effet isotopique. Les expériences de substitution des atomes de carbone 12 par des isotopes 13 ont permis de mesurer l'effet isotopique dans les fullerides. Deux cas sont à distinguer selon que la substitution a été complète ou partielle : dans le premier cas, CHEN et LIEBER [38] ont trouvé une valeur de $0,3 \pm 0,05$ pour K_3C_{60} et une valeur quasi identique pour le composé au rubidium. Dans le cas d'une substitution partielle, les résultats sont très divers et contradictoires.

Conclusion

La différence entre l'exposant mesuré et la valeur BCS peut recevoir plusieurs types de commentaires. Tout d'abord, à l'image des réactions devant l'absence d'effet isotopique dans le zirconium, on peut penser que le mécanisme employant les phonons n'est ici pas le mieux choisi. Néanmoins, comme nous l'exprimons ci-dessus, depuis MCMILLAN nous savons que certains facteurs peuvent considérablement affecter la valeur de l'exposant dans la loi de l'effet isotopique et en particulier l'interaction coulombienne dont nous connaissons l'importance dans les fullerènes (Partie 1.2.2). En voyant au contraire dans ces expériences, la preuve d'un effet du couplage électron-phonon (c'est le second point de vue), il conviendrait alors de retenir de ce résultat que le terme d'interaction coulombienne doit être choisi avec précaution. La valeur de l'exposant seul ne permet pas de décider du mécanisme de couplage mis en jeu [39].

Signalons qu'un effet isotopique sur les alcalins a également été recherché mais aucune différence n'a pu être constatée ce qui confirme le rôle de simples donneurs de ces atomes.

Des supraconducteurs de type II extrêmes

Les fullerides sont des supraconducteurs de type II. Deux valeurs de champs magnétiques critiques peuvent donc être relevées. De ces deux valeurs nous pouvons retirer quelques éléments intéressants sur les particularités de cette supraconductivité. La *longueur de cohérence* et la *longueur de pénétration* sont reliées depuis TINKHAM à ces deux valeurs critiques [40]. Là encore les résultats expérimentaux sont flous : la longueur de cohérence est estimée entre 20 et 35 Å tandis que la longueur de pénétration se situe plutôt entre 2500 et 8000 Å. Par contre, le rapport de ces deux valeurs ne laisse aucun doute sur la nature type II de ces supraconducteurs.

1.4.3 Tous ne sont pas supraconducteurs : une exception dans la famille?

Une curieuse question reste en suspens, pourquoi n'a-t-on jamais pu observer de supraconductivité dans les autres fullerides? Des échantillons de K_3C_{70} ont en effet été assez rapidement réalisés à la suite du succès du premier de la famille [41]. Néanmoins, jamais un tel échantillon n'a fourni le signe d'un caractère métallique à la suite du dopage et à plus forte raison n'a jamais été rendu supraconducteur. Que la molécule contienne 70, 76, 80 ou même 84 atomes, il n'a jamais été possible de reproduire le dopage du C_{60} sur les autres fullerènes.

Un point clé?

Certains ont vu dans cette différence la preuve qu'un paramètre important dans l'explication de la supraconductivité des fullerènes devait être propre au C_{60} . Tous les fullerènes de plus de 60 atomes perdent la symétrie icosaédrique du premier. Il y a donc une différence qualitative entre les deux groupes. C'est l'argument qu'utilise LOKTEV [42] qui montre que l'effet Jahn-Teller est à la fois responsable de la supraconductivité dans les cristaux dopés de C_{60} et de la non-supraconductivité des autres de la famille.

Ou une difficulté expérimentale?

Une attitude plus prudente consiste à s'interroger sur la valeur des résultats expérimentaux. Les expériences menées sont-elles suffisantes pour conclure que le dopage est effectivement impossible dans le cas des fullerènes de plus grande taille que C_{60} ? Il faut en effet constater qu'après plusieurs années de recherche furieuse, nombreux sont les résultats expérimentaux qui ont dû être revus. Des incohérences subsistent dans les valeurs annoncées concernant bon nombre de paramètres. Pensons une nouvelle fois au cas de Cs_3C_{60} qui n'a pu être réalisé aussi rapidement que les autres et qu'on a d'abord cru isolant (on trouve en effet dans le volume 48 de la collection Solid State Physics (page 80) des courbes annonçant un état probablement isolant de la phase Cs_3C_{60}). Le fait qu'aucune supraconductivité n'ait été observée jusqu'alors ne signifie nullement que ces échantillons ne sont pas prédisposés à l'être. La seule chose qui soit sûre à l'heure actuelle, c'est qu'aucun fullerène de taille supérieure à 60 n'a pu être cristallisé en un solide métallique. Il est donc tout à fait possible que le problème se situe du côté du mécanisme de dopage et plus généralement des conditions qui font d'un tel solide un métal plutôt que du modèle de supraconductivité qu'on adopte. Ajoutons que la supraconductivité dans les GIC

s'obtient en insérant des espèces alcalines entre feuillets de graphite qui sont eux-mêmes exclusivement composés de carbone. La combinaison carbone+alcalins nous est familière et il ne faudrait qu'un pas pour faire de ces composés graphitiques le contre-exemple à la règle qui voudrait que seule la molécule de C_{60} présente un état solide supraconducteur.

1.5 Une explication théorique ou une autre

Nous abordons maintenant l'interprétation théorique de la supraconductivité des fullerides. Dans un premier temps, nous rappelons que deux origines opposées ont été attribuées à ce même phénomène de supraconductivité : le couplage électron-phonon et les corrélations électroniques. Nous procédons ensuite à un examen détaillé de ces deux approches avant de dresser un bilan de leurs succès et échecs respectifs. Nous montrons ainsi que le couplage électron-phonon ne peut pas être oublié dans la description des propriétés des solides de fullerènes pas plus que ne le peuvent être les corrélations. Il en ressort que le modèle basé sur un couplage électron-phonon se présente comme le mieux adapté à l'interprétation des faits expérimentaux. Ce choix d'un modèle nous permet de terminer par la description de notre démarche tout au long de ce mémoire.

1.5.1 Deux origines pour un même effet

L'appariement des électrons est un passage obligé dans la construction d'un état supraconducteur. La théorie BCS, dans sa version la plus répandue, fait du couplage électron-phonon la cause de ce phénomène. Ce modèle explique la supraconductivité dans bon nombre de métaux, aussi bien les classiques, c'est-à-dire ceux présentant un couplage faible comme l'aluminium ($\lambda = 0.38$ [37]), que d'autres au couplage fort comme le plomb ($\lambda = 1.12$ [37]). La découverte de supraconductivité dans les fullerides, ces métaux si différents des autres, peut s'interpréter selon deux schémas contradictoires. Ou bien on accepte de les traiter comme des métaux, en espérant pouvoir introduire dans le cadre général leurs spécificités. Ou bien on considère qu'ils sont trop différents des matériaux traditionnels pour être traités de la même manière et on bâtit une nouvelle théorie. Ces deux attitudes se retrouvent dans la lecture des articles théoriques traitant de cette supraconductivité. D'un côté, VARMA, SCHLÜTER et al., convaincus de l'actualité du couplage électron-phonon, calculent sa valeur et montrent que les formules classiques fonctionnent avec un certain succès. De l'autre, CHAKRAVARTY et KIVELSON rendent les corrélations électroniques responsables de l'appariement. Examinons successivement ces deux approches.

Le bon vieux couplage électron-phonon

Les fullerènes solides, dopés aux métaux alcalins, diffèrent des métaux conventionnels par de nombreux points : en particulier, la faible largeur des bandes et la haute fréquence des phonons mis en jeu. En dépit de ces différences majeures, le couplage électron-phonon reste un point de départ « naturel » pour décrire leur supraconductivité. Dans ce contexte, c'est la théorie d'ELIASHBERG qui constitue le cadre du modèle de base [43]. En particulier, le calcul de la température critique peut se faire par l'équation de MCMILLAN (Eq.

0.20). Celle-ci fait apparaître deux quantités clés : le paramètre λ qui mesure le couplage électron-phonon et μ^* qui mesure l'interaction coulombienne renormalisée. La prise en compte des spécificités des fullerides commence avec le calcul de λ . À partir de son expression générale, nous avons vu en 0.3.2 comment λ se factorise à la manière BCS, en un produit d'un terme cristallin, la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ et un terme **intramoléculaire** V décrivant le couplage entre états électroniques et vibrations sur une molécule de C_{60} (il s'agit de l'expression (0.29), établie au chapitre 0). Plus précisément, le couplage intramoléculaire V s'écrit dans le cas des C_{60} :

$$V = \sum_p \frac{\text{Tr}(I_p^2)}{9M\omega_p^2} \quad (1.2)$$

où l'indice p désigne les modes de vibrations de la molécule isolée et I_p est la matrice d'interaction électron-phonon des états T_{1u} du LUMO via la vibration de mode p . Le facteur 9 correspond à ν^2 dans l'expression (0.29) avec $\nu=3$, la dégénérescence du LUMO, état qui engendre la bande métallique du fulleride.

Effet Jahn-Teller

Ce terme moléculaire peut être rapproché de l'*effet* JAHN-TELLER [44] suivant lequel une distorsion se produit toujours dans une molécule non linéaire dont un des niveaux orbitaux est à la fois dégénéré et partiellement occupé. L'abaissement de la symétrie de la molécule s'accompagne d'une modification de la structure électronique : la dégénérescence du niveau en question est levée, un des niveaux ainsi formés se retrouve à une énergie plus basse que l'initiale. Cette diminution se reporte sur l'énergie de l'ensemble molécule-électrons dans la mesure où les électrons supplémentaires viennent peupler le niveau de plus basse énergie. C'est précisément ce qui se produit lorsqu'un électron est capturé par une molécule de C_{60} puisque son LUMO est trois fois dégénéré. Il occupe un niveau dont la dégénérescence orbitale n'est pas pleinement satisfaite et une distorsion moléculaire peut en résulter. Dans le cas de K_3C_{60} , trois électrons peuvent venir occuper ce niveau. Considérant deux molécules, nous pouvons imaginer une distorsion différente pour chacune d'elles de sorte que le niveau de plus basse énergie soit deux fois dégénéré pour l'une et une seule fois pour l'autre. Ainsi, l'ensemble est stabilisé si l'on place quatre électrons sur la première molécule et deux dans la seconde. Cette description, initialement proposée par VARMA et al. [45] permet de comprendre le lien entre un effet JAHN-TELLER et l'effet attracteur entre électrons nécessaire à la supraconductivité : l'effet JAHN-TELLER a tendance à stabiliser une association des électrons par paires.

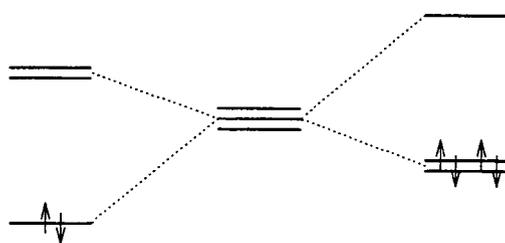


Figure 1.10 - Illustration du lien entre distorsion Jahn-Teller qui provoque la levée de dégénérescence et appariement des électrons. Selon la phase de la distorsion, deux ou quatre électrons profitent de l'abaissement de l'énergie d'une partie des niveaux.

Le calcul de V

Le calcul de V nécessite la connaissance des modes de vibration et des fonctions propres des états qui engendrent la bande partiellement peuplée, c'est-à-dire des fonctions d'onde du LUMO. Nous avons vu dans la partie 1.2.2 que, dans la molécule de C_{60} à l'état

neutre, le premier état libre est un état de symétrie T_{1u} , trois fois dégénéré. La matrice de couplage électron-phonon intramoléculaire s'écrit dans la base de ces trois fonctions et les différents termes s'évaluent en considérant chacun des modes de vibration compatibles avec la symétrie de l'état électronique. La théorie des groupes permet de montrer que l'élément de matrice $\langle LUMO|\delta V|LUMO \rangle$ ne contient que les modes de vibration appartenant aux représentations H_g et A_g . L'analyse des modes de vibration de C_{60} donne 8 modes de symétrie H_g et 2 de symétrie A_g . Pour chacun des déplacements propres correspondants, on calcule la matrice de couplage des trois états et ceci nous fournit la valeur du paramètre V . L'emploi de différentes méthodes numériques pour le calcul des fréquences et des éléments de matrice (Liaisons fortes, LMTO, LDA) a permis de montrer que V est proche de 50 meV dans le cas des fullerides [46].

*Notion
d'écrantage*

La contribution des modes de symétrie A_g , dits « symétriques » doit être exclue, au moins partiellement, du calcul de V : on dit que la contribution de ces modes est **écrantée**. Pour comprendre l'origine de cet effet, discuté par SCHLÜTER et al. [46] en 1991, considérons le système formé d'une molécule de C_{60} et de ses douze premières voisines de la maille cristalline. La déformation symétrique (appartenant à la représentation A_g du groupe I_h) de la molécule centrale entraîne un déplacement du triplet T_{1u} par couplage électron-phonon, sans que la dégénérescence trois du niveau ne soit levée. Les autres molécules ressentent la variation de la position de ce niveau comme une variation de potentiel et y répondent par un transfert de charge qui tend à ramener le niveau vers son état initial. Le caractère métallique du solide dopé rend une telle compensation facile, il y a **écrantage**. Ainsi, le déplacement en énergie du niveau T_{1u} est atténué par l'environnement cristallin. Ajoutons qu'un tel écrantage ne saurait annuler l'effet des autres modes pour la raison qu'une déformation non symétrique sépare les niveaux d'énergie tout en maintenant leur centre de gravité inchangé. L'environnement ne ressent alors pas de potentiel attracteur comme dans le cas des modes symétriques.

Densité d'états

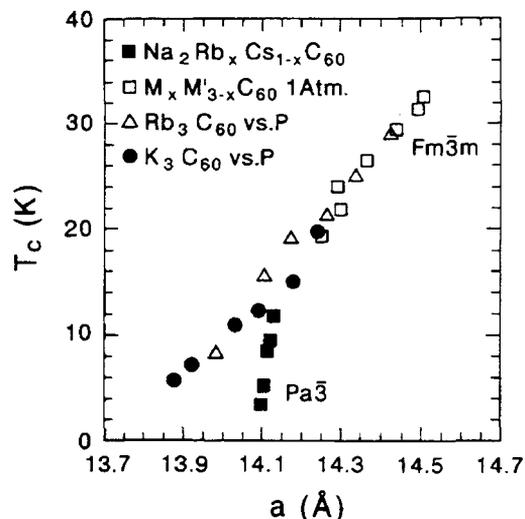
L'autre paramètre clé dans l'établissement de la valeur de λ , c'est la densité d'états au niveau de Fermi ($N(E_F)$). Un grand flou règne autour de cette valeur, tant du point de vue expérimental que d'un point de vue théorique. Ainsi, pour le cas de K_3C_{60} , les calculs numériques prévoient une densité d'états comprise entre 6,6 et 9,8 états par eV, par spin et par molécule [21]. Côté expérimental, la situation n'est pas plus aisée : la RMN par l'intermédiaire du temps de relaxation a fourni de grandes valeurs de densité, puisque certains relèvent 10 en Résonance Paramagnétique Electronique et jusqu'à 16 en SQUID (Superconducting QUantum Interference Device).

*Température
critique*

La valeur de V de 50 meV combinée à une valeur moyenne de la densité d'états (10 états/eV/spin/mol) donne une valeur de λ voisine de 0,5, caractéristique d'un couplage intermédiaire. Les différents auteurs ont alors employé la formule de MCMILLAN pour estimer la température critique. Devant le flou régnant autour de la densité d'états au niveau de FERMİ dans ces solides dopés, SCHLÜTER et al. employèrent plutôt la formule à l'envers pour déterminer la densité d'états nécessaire à la reproduction des résultats de K_3C_{60} . Ils trouvèrent la valeur de 14 états par spin et par molécule qui leur permit de retrouver les températures critiques des solides dopés à d'autres alcalins : ils aboutirent ainsi à la loi décrivant l'évolution de T_c en fonction de a , le paramètre cristallin du solide dopé. Que ce modèle fournisse une telle loi se comprend aisément : la densité d'états

intervient directement dans l'expression de T_c (Eq. 0.18) et celle-ci dépend très fortement de a . En effet, l'augmentation du paramètre de maille signifie une interaction décroissante des orbitales entre molécules voisines qui s'accompagne d'un rétrécissement de la bande correspondante. Si la bande se réduit encore, la densité d'états augmente et avec elle λ et donc T_c . Les paramètres de liaisons fortes donnent une variation de $N(E_F)$ avec le paramètre de maille a qui s'accorde parfaitement bien avec la courbe expérimentale $T_c = f(a)$.

Figure 1.11 - Un exemple de bon accord entre le modèle à couplage électron-phonon et mesures expérimentales: la dépendance de la température critique de transition supraconductrice en fonction du paramètre de maille du fulleride.



Validité de
l'hypothèse
intramoléculaire

Dans le modèle que nous décrivons, le couplage électron-phonon du solide est ramené à un terme intramoléculaire en raison de la nature des liaisons entre C_{60} . En fait le spectre de vibrations de l'ensemble est plus complexe: les alcalins emprisonnés dans la maille fournissent eux aussi quelques modes de vibration; les molécules peuvent tourner sur elles-mêmes ce qui offre la possibilité de créer des modes collectifs de libration et surtout il y a les modes intermoléculaires. ANTROPOV et al [47] ont calculé le couplage électron-phonon en considérant l'ensemble du spectre de vibration du réseau. Plusieurs conclusions confirment la justesse des hypothèses employées dans le développement précédent: d'une part, ils montrent l'absence de couplage avec les modes provenant des alcalins, et la très faible contribution des modes intermoléculaires et de libration devant celles des modes intramoléculaires. D'autre part, leur résolution des équations d'ELIASHBERG justifie l'emploi de la formule de MCMILLAN pour estimer la valeur de la température critique: en effet, pour retrouver $T_c = 28K$ en ayant $\lambda = 0.68$, ils doivent poser $\mu^* = 0.23$, ces deux mêmes valeurs donnent $T_c =$ avec la formule de MCMILLAN (Eq. 0.20).

1.5.2 Le tout électronique

Pourquoi?

Cette partie est consacrée à la seconde attitude adoptée face au constat expérimental de supraconductivité dans les fullerides. Lors du bref examen que nous avons réservé à l'étude de la structure électronique, nous avons mis en évidence les effets de l'interaction coulombienne sur la molécule isolée (partie 1.2.2). Même si la situation diffère dans le solide cristallisé, l'importance de ce terme et la faible largeur de la bande de conduction des fullerides place ces derniers dans une situation critique au regard de la théorie de

MOTT/HUBBARD : il se pourrait bien que ce composé soit non loin d'une transition métal-insolant de MOTT³. Ce point joue sans doute un rôle déterminant dans la non conduction des autres fullerites dopés (A_4C_{60} , A_1C_{60}). La physique des fullerènes est-elle entièrement déterminée par ces interactions électron-électron?

Comment ?

Plusieurs théoriciens proposèrent en 1991 un moyen de décrire l'appariement électronique et la supraconductivité des C_{60} par ce même biais. CHAKRAVARTY et KIVELSON [48] introduisirent le modèle le plus simple permettant de décrire les électrons π d'une molécule libre en présence de ces effets de corrélation. Il s'agit d'un modèle de HUBBARD dans lequel apparaît en plus du terme cinétique un terme d'interaction à courte distance (U) entre électrons situés sur un même site. Dans un tel modèle l'énergie d'une molécule dopée dépend de l'état de charge. En calculant l'énergie totale des situations C_{60} , C_{60}^- et C_{60}^{2-} à l'aide d'une théorie de perturbation au second ordre en U , ils purent montrer que pour un U **suffisamment fort devant le couplage intermoléculaire**, il était plus favorable de placer deux électrons sur un même C_{60} plutôt qu'un seul sur chaque molécule. Autrement dit, il existe une interaction attractive entre électrons, puisqu'il est préférable d'avoir un site doublement occupé au lieu de deux qui le seraient simplement. L'énergie de la paire ainsi formée (E_{paire}) se définit alors par l'expression :

$$E_{paire} = E(2) + E(0) - 2E(1) \quad (1.3)$$

où $E(n)$ désigne l'énergie du fondamental de la molécule chargée de n électrons.

En appliquant ensuite un formalisme de type BCS, la température critique résultant de la supraconductivité de ces paires s'exprime à l'aide d'une formule calquée sur l'expression standard (voir 0.3.1):

$$T_c \propto \exp(-W/E_{paire}) \quad (1.4)$$

où W désigne la largeur de la bande de conduction et E_{paire} est l'énergie de la paire électronique jouant un rôle similaire au couplage électron-phonon.

Des problèmes...

La justification de l'emploi d'une théorie de perturbation et la validité de la coupure qu'ils imposèrent à l'interaction coulombienne en employant une description à la HUBBARD constitua la base des discussions autour de leur modèle. La mise en oeuvre de méthodes plus sophistiquées (telle celle du groupe de renormalisation) n'a rien arrangé puisqu'elles aussi aboutissaient à des résultats qui dépassaient le cadre de la méthode. Les différentes difficultés rencontrées dans l'un et l'autre cas sont regroupées dans une discussion donnée par GUNNARSSON dans la référence [21]. Ceci nous permet de conclure que l'explication de l'appariement des électrons dans les fullerides est difficilement produite à l'aide d'un modèle de HUBBARD.

3. Il existe une compétition entre le terme cinétique qui tend à délocaliser les électrons et le terme de corrélation qui incite les électrons à rester localisés. Si le premier l'emporte, les électrons sont délocalisés et le matériau est métallique. Dans le cas contraire, la localisation des électrons est synonyme d'état isolant.

1.5.3 Ce qu'il convient de retenir

Ayant pris connaissance des deux explications possibles à la supraconductivité des fullerides, nous dressons ici le bilan de leurs succès et échecs afin de décider du modèle à adopter. Commençons par un balayage des résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux pour décider

Rôle des alcalins

Les résultats expérimentaux montrent clairement le faible rôle joué par les alcalins : l'absence d'effet isotopique lors du remplacement d'un alcalin par un de ses isotopes confirme le rôle de « donneurs d'électrons » qu'on leur attribue. Ce point est aussi pris en compte par l'un ou l'autre modèle.

Mesure du gap

En dépit d'une certaine disparité des résultats expérimentaux, nous savons (paragraphe 1.4.2) qu'il ne ressort des mesures de gap d'excitations aucune incompatibilité avec le modèle de couplage électron-phonon, les derniers résultats semblant même indiquer une situation de couplage faible.

Loi $T_c = f(a)$

Un modèle de supraconductivité doit également retrouver la dépendance de T_c avec le paramètre de maille du solide dopé (1.4.1). Dans le cadre du modèle à couplage électron-phonon, ce résultat a été obtenu par SCHLÜTER et al. [46]. L'autre modèle, dit purement électronique, prévoit lui aussi une décroissance de la température critique avec l'augmentation de la pression. En effet, dans cette description la dépendance entre T_c et a se retrouve dans le paramètre W , la largeur de bande, qui joue un rôle symétrique à $N(E_F)$ dans le modèle précédent. La dépendance ne permet donc pas de décider de manière absolue de la validité de l'un et de l'inadaptabilité de l'autre.

Effet isotopique

L'effet isotopique, dont nous précisons plus haut le rôle de précurseur qu'il joua dans l'avènement de la théorie BCS, permettra peut être de décider. En effet, l'existence d'une dépendance de T_c par rapport à la masse des atomes est le signe d'un couplage électron-phonon. La valeur de l'exposant communément admise ($\alpha = 0,3$) peut être retrouvée [46] à l'aide de la formule de MCMILLAN et plus précisément encore en utilisant les équations d'ELIASHBERG elles-mêmes [51]. Néanmoins, les auteurs du modèle électronique parvinrent également à mettre en évidence un effet isotopique dans ce cadre purement électronique par le biais d'un changement de la structure électronique avec les vibrations de point zéro [52]. Ils montrèrent même que deux types d'effets devraient être observés : l'augmentation de la masse du carbone devrait réduire les recouvrements en raison des vibrations de translation mais les augmenter par l'intermédiaire des mouvements de libration. On aboutit ainsi à une très grande fourchette pour la valeur de l'exposant α .

Qu'en conclure ?

Une synthèse ?

On ne peut s'empêcher de ressentir le côté artificiel de l'introduction de la dépendance de la masse des atomes dans le modèle électronique et ce d'autant plus qu'on retrouve naturellement ce lien de l'autre côté. Il s'avère que l'approche « traditionnelle » BCS, remporte un grand nombre de succès (température critique, loi en fonction du paramètre de maille, résistivité). Que ce soit en diffusion RAMAN ou en diffusion de neutrons,

où le couplage électron-phonon est responsable de l'élargissement des raies, en photoémission ou encore en résistivité, toutes ces mesures indiquent l'existence dans ces composés d'un couplage relativement fort entre états électroniques et vibratoires. Il n'est donc pas question de négliger le couplage électron-phonon.

Théorème de Migdal

Il ressort de tout ceci que le meilleur choix semble être le modèle à couplage électron-phonon. Ceci étant, un certain nombre de points obscurs subsistent encore. Plusieurs grandeurs caractéristiques se retrouvent dans la même gamme d'énergie, ce qui n'est pas compatible avec le théorème de MIGDAL [53] qui dans ce cas précise que d'autres corrections doivent être prises en compte dans la résolution des équations d'ELIASHBERG. PIETRONERO et STRÄSSLER [54] ont étudié des corrections possibles et aboutirent à la conclusion que ces corrections devraient augmenter la valeur de T_c . Beaucoup d'auteurs se servent de cette conclusion pour justifier leur besoin d'augmenter la valeur de la densité d'états ou de diminuer μ^* (SCHLÜTER et al. [46] durent prendre $N(E_F) = 14$ états par eV par spin et par C_{60} pour retrouver la valeur expérimentale tout comme ANTROPOV et al. [47])

Encore des lacunes

Nous avons signalé plus haut que certains composés suivent une loi $T_c = f(a)$ différente des A_3C_{60} , dont les variations en fonction de a sont beaucoup plus fortes (les composés Na_2AC_{60} voir partie 1.4.1). Leur structure cristalline diffère également de l'autre famille. Cette fois de simples calculs en liaisons fortes ne reproduisent pas parfaitement cette variation puisqu'ils ne donnent pas une loi très différente de la première. Une piste pour résoudre cette difficulté consiste à attribuer le fort changement de la densité d'états à une transition structurale qui se produirait dans ces systèmes. Des mesures expérimentales diverses ont trouvé des lois très différentes d'évolution de T_c en fonction de a . Aucune tentative pour justifier ce second résultat à l'aide du modèle électronique ne nous est parvenue, autant dire qu'il s'agit plutôt d'une insuffisance des modèles actuels.

Ces exemples suffisent à montrer le caractère encore incomplet de la théorie. Néanmoins, ce qui précède nous autorise à affirmer que l'approche standard représente le bon point de départ. C'est donc cette approche que nous étendrons par la suite à d'autres systèmes moléculaires.

1.5.4 Notre démarche pour la suite

Construisons des expériences cruciales

À partir de ces premiers résultats encourageants sur les C_{60} , faisons fonctionner le lien expérience-théorie à l'envers et tentons d'utiliser cette approche BCS étendu, qui semble être la plus adéquate, pour examiner les possibilités de supraconductivité pour d'autres systèmes moléculaires. Si les C_{70} se refusent encore à exhiber leur température critique, nous trouverons d'autres molécules moins pudiques. Est-il possible dans le cadre de ce même modèle de supraconductivité de façonner un composé qui puisse améliorer encore les performances des fullerides? Autrement dit, comment faut-il modifier la molécule de C_{60} pour qu'en appliquant la même démarche, à savoir la cristallisation puis le dopage par alcalins, nous obtenions de nouveaux supraconducteurs moléculaires? Une molécule qui ressemblerait suffisamment à un C_{60} pour qu'elle engendre elle aussi des cristaux

Pseudo-fullerène

moléculaires supraconducteurs, nous la baptisons « pseudo-fullerène ». La difficulté réside dans la détermination des propriétés qui sont cruciales pour l'obtention du résultat final. Par exemple, sommes-nous contraints de conserver des molécules purement carbonées? Faut-il qu'elle ait cette forme de cage? Faut-il encore qu'elle présente un haut degré de symétrie?

Cet aspect de notre démarche est un premier point qu'on pourrait résumer de la sorte : en supposant le modèle BCS juste, pouvons-nous déterminer le pseudo-fullerène optimal en terme de température critique? L'autre manière de positionner ce travail consiste à confronter les prédictions de ce même modèle pour un grand nombre de molécules à des résultats expérimentaux de sorte que nous puissions en déterminer les limites de validité. Il y a donc une idée fondamentale qui se cache derrière ce concept de « pseudo-fullerène », c'est l'isolement des propriétés caractéristiques qui font d'un cristal moléculaire un supraconducteur. Cette démarche a donc aussi pour vocation une meilleure compréhension de l'origine de la supraconductivité dans ce type de systèmes.

Bibliographie

- [1] H.W. KROTO, J.R. HEATH, S.C. O'BRIEN, R.F. CURL et R.E. SMALLEY, *Nature* **318**, 162.
- [2] Il existe une biographie partielle d'Auguste KEKULÉ, intitulée *Auguste Kekulé et son oeuvre, réalisée à Gand de 1858 à 1867*, par J. GILLIS en 1966. Une communication de KEKULÉ lui-même: *Bull. Soc. Chim.*, Paris, Nouvelle Série, **3**, 98-110 (Séance du 27 janvier 1865).
- [3] E.P. WIGNER, *Group theory et its application to the quantum mechanics of atomic spectra*, Academic Press, New York (1959).
- [4] E. OSAWA, *Chem. Abstr.* **74**, 75698v.
- [5] W. KRÄTSCHMER, L.D. LAMB, K. FOSTIROPOULOS et D.R. HUFFMAN, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [6] R. HOFFMAN, *Alliage* **9**, « Apologie de la synthèse », 65 (1991).
- [7] Bernadette BENSUAUDE-VINCENT et Isabelle STENGERS, *Histoire de la chimie*, Éditions La Découverte (1993). La discussion autour de la synthèse de l'urée est située au chapitre 20, page 187-190.
- [8] W.I.F. DAVID, R.M. IBBERSON, J.C. MATTHEWMAN, K. PRASSIDES, T.J.S. DENNIS, J.P. HARE, H.W. KROTO, R. TAYLOR et D.R.M. WALTON, *Nature* **353**, 147 (1991).
- [9] S. SATPATHY, V.P. ANTROPOV, O.K. ANDERSEN, O. JEPSEN, O. GUNNARSSON et A.I. LIECHTENSTEIN, *Phys. Rev. B* **46**, (1992).
- [10] R.C. HADDON, A.F. HEBARD, M.J. ROSSEINSKY, D.W. MURPHY, S.J. DUCLOS, K.B. LYONS, B. MILLER, J.M. ROSAMILIA, R.M. FLEMING, A.R. KORTAN, S.H. GLARUM, A.V. MAKHIJA, A.J. MULLER, R.H. EICK, S.M. ZAHURAK, R. TYCKO, G. DABBAGH et F.A. THIEL, *Nature* **350**, 320 (1991).
- [11] S. IJIMA, *Nature* **354**, 56 (1991)
- [12] J.C. CHARLIER, X. GONZE et J.P. MICHENAUD, *Europhys. Lett.* **28**, 403 (1994).
- [13] H.M. JAMES et T.A. KEENAN, *J. Chem. Phys.* **31**, 12 (1959).
- [14] S.C.ERWIN et M.R. PEDERSON, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1610 (1991); S. SAITO, et A. OSHIYAMA, *Phys. Rev. B* **44**, 11536 (1991); N. TROULLIER et J.L. MARTINS, *Phys. Rev. B* **46**, 1754 (1992); J.L. MARTINS, et N. TROULLIER, *Phys. Rev. B* **46**, 1766 (1992).
- [15] P.J. BENNING, F. STEPNIAK, D.M. POIRIER, J.L. MARTINS, J.H. WEAVER, L.P.F. CHIBANTE et R.E. SMALLEY, *Phys. Rev. B* **47**, 13843 (1993).
- [16] O. GUNNARSSON, S.C. ERWIN, E. KOCH et R.M. MARTIN, *Phys. Rev. B*, soumis.
- [17] A.R. KORTAN, N. KOPYLOV, S. GLARUM, E.M. GYORGY, A.P. RAMIREZ, R.M. FLEMING, F.A. THIEL, et R.C. HADDON, *Nature* **355**, 529 (1992).
- [18] T.T.M. PALSTRA, O. ZHOU, Y. IWASA, P.E. SULEWSKI, R.M. FLEMING et B.R. ZEGARSKI, *Solid State Commun.* **93**, 327 (1995).
- [19] N.B. HANNAY, T.H. GEBALLE, B.T. MATTHIAS, K. ANDRES, P. SCHMIDT et D. MACNAIR, *Phys. Rev. B* **14**, 255 (1965).

- [20] I.T. BELASH, A.D. BRONNIKOV, O.V. ZHARIKOV et A.V. PAL'NICHENKO, *Synthetic Metals* **36**, 283 (1990).
- [21] O. GUNNARSSON, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997).
- [22] I. HIROSAWA, K. PRASSIDES, J. MIZUKI, K. TANIGAKI, M. GEVEART, A. LAPPAS et J.N. CROCKCROFT, *Science* **264**, 1294 (1994).
- [23] R.M. FLEMING, A.P. RAMIREZ, M.J. ROSSEINSKY, D.W. MURPHY, R.C. HADDON, S.M. ZAHURAK et A.V. MAKHIJA, *Nature* **352**, 787 (1991).
- [24] J. MIZUKI, M. TAKAI, H. TAKAHASHI, N. MORI, K. TANIGAKI, I. HIROSAWA et K. PRASSIDES, *Phys. Rev. B* **50**, 3466.
- [25] T. YILDIRIM, L. BARBEDETTE, K. KNIAZ, J.E. FISCHER, C.L. LIN, N. BYKOVETZ, P.W. STEPHENS, P.E. SULEWSKI et S.C. ERWIN, 1995, in *Science and technology of fullerene materials*, Eds. P. Bernier, T.W. Ebbesen, D.S. Bethune, R.M. Metzger, L.Y. Chiang, et J.W. Mintmire (Mat. Res. Soc. Proc. **359**, Pittsburg, 1995) p. 273.
- [26] E. ÖZDAS, A.R. KORTAN, N. KOPYLOV, A.P. RAMIREZ, T. SIEGRIST, K.M. RABE, H.E. BAIR, S. SCHUPPLER et P.H. CITRIN, *Nature* **375**, 126 (1995). Ces auteurs rapportent leurs observations d'une transition supraconductrice dans $Yb_{2.75}C_{60}$.
- [27] B. BURTEAUX, A. HAMWI, Y. KSARI, G. CHOUTEAU et A. Sulpice, *J. Phys. Chem. Solids*, (1996), soumis.
- [28] B. DIETRICH, P. VIOUT et J.M. LEHN, *Aspects de la chimie des composés macrocycliques*, Savoirs Actuels, InterEditions/Editions du CNRS (1991).
- [29] J.M. LEHN, *Acc. Chem. Research* **11**, 49 (1978).
- [30] J.L. DYE, C.W. ANDREWS et S.E. MATHEWS, *J. Phys. Chem.*, **79**, 3065 (1975); F.J. TEHAN, B.L. BARNETT et J.L. DYE, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7203 (1974).
- [31] P.M. ALLEMAND, K.C. KHEMANI et A. KOCH, *Science* **253**, 301 (1991); A. LAPPAS, K. PRASSIDES et A. SCHENCK, *Science* **267**, 1799(1995).
- [32] Z. ZHANG, C.C. CHEN, S.P. KELTY, H. DAI et C.M. LIEBER, *Nature* **353**, 333 (1991)
- [33] P. JESS, U. HUBLER, S. BEHLER, V. THOMMEN-GEISER, H.P. LANG et H.J. GÜNTHERODT, *Synthetic Metals* **77**, 201 (1996).
- [34] L. DEGIORGI, P. WACHTER, G. GRÜNER, S.-M. HUANG, J. WILEY et R.B. KANER *Phys. Rev. B*, **69** (1992).
- [35] H. FRÖHLICH, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
- [36] J. BARDEEN, L.N. COOPER ET J.R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [37] W.L. McMILLAN, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [38] C.C. CHEN et C.M. LIEBER, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3141 (1992); C.C. Chen et C.M. Lieber, *Science* **259**, 655, (1993).
- [39] V.Z. KRESIN et S.A. WOLF, *Fundamentals of superconductivity*, Plenum Press, New York et London (1990)
- [40] M. TINKHAM, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, New York (1975).
- [41] R.C. HADDON, A.F. HEBERD et M.J. ROSSEINSKY, *Nature* **350**, 320 (1991).
- [42] V.M. LOKTEV et É.A. PASHITSKII, *JETP Lett.* **55**, 479 (1992).
- [43] G.M. ELIASHBERG, *Sov. Phys. JETP*, **11**, 696 (1960); G.M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1000 (1961).
- [44] H.A. JAHN et E. TELLER, *Proc. Roy. Soc.* **A161**, 220 (1937).
- [45] C.M. VARMA, J. ZAAANEN et K. RAGHAVACHARI, *Science* **254**, 989 (1991).

- [46] M. SCHLÜTER, M. LANNOO, M. NEEDELS, G.A. BARAFF et D. TOMANEK, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 526 (1992).
- [47] V.P. ANTROPOV, O. GUNNARSSON et A.I. LIECHTENSTEIN, *Phys. Rev. B* **48**, 7651 (1993).
- [48] S. CHAKRAVARTY et S.A. KIVELSON, *Europhys. Lett.* **16**, 751 (1991).
- [49] S.R. WHITE, S. CHAKRAVARTY, M.P. GELFAND et S.A. KIVELSON, *Phys. Rev. B* **45**, 5062 (1992).
- [50] N. BERDENIS et G. MURTHY, *Phys. Rev. B* **52**, 3083 (1995).
- [51] O. GUNNARSSON, *Phys. Rev. B* **51**, 3493 (1995).
- [52] S. CHAKRAVARTY, S.A. KIVELSON, M.I. SALKOLA et S. TEWARI, *Science* **256**, 1306 (1992).
- [53] A.B. MIGDAL, *Sov. Phys. JETP* **7**, 996 (1958).
- [54] L. PIETONERO, *Europhys. Lett.* **17**, 365 (1992).

Chapitre 2

Un premier exemple de pseudo-fullerène, IHIC

Iso Hexa Imino Cryptant est le nom abrégé d'une grosse molécule qui constitue notre premier exemple de pseudo-fullerène. La complexité de ce nom pourtant déjà raccourci nous a amenés à lui donner un diminutif, I.H.I.C. Après une brève introduction à la chimie des cryptants, nous faisons connaissance avec la molécule afin de justifier le choix de IHIC comme candidat à la « pseudo-fullerénité ». Une fois convaincus de ses potentialités, nous suivons pas à pas la longue étude faite sur C_{60} qui mène des propriétés moléculaires à la possibilité de supraconductivité. Première étape de ce long périple, l'étude de la structure électronique de la molécule (Partie 2.2) dont le message essentiel est la confirmation de l'existence d'états délocalisés de type π . Nous examinons ensuite les possibilités de dopage (Partie 2.3). Nous discutons enfin les résultats expérimentaux obtenus à présent : spectres d'absorption UV visible et mesures d'absorption microonde à bas champ (LFMA).

2.1 Présentation de la molécule IHIC

2.1.1 IHIC c'est d'abord un cryptant

Comme son acronyme l'indique, IHIC appartient à la famille des cryptants (C comme cryptant) ce qui signifie que les 86 atomes qui la composent sont assemblés de sorte que leurs liaisons délimitent une cage. Être cryptant, c'est être de surcroît capable d'emprisonner des atomes ou des ions dans ce volume. C'est la recherche de cette propriété qui est à l'origine de la synthèse de IHIC.

Macrocycles

Les cryptants constituent l'une des deux grandes catégories de la chimie des *macrocycles*: *macro* pour désigner des molécules de taille moyenne (typiquement supérieure à 15 atomes) et *cycles* pour indiquer qu'elles doivent être refermées sur elles-mêmes. Une première manière de construire une telle entité consiste à s'inspirer de l'exemple des petites molécules cycliques tel le benzène, c'est à dire à réaliser un anneau plan. Ce sont alors des macrocycles plans, qui reçoivent le nom de « *couronnes* ». La nature semble avoir préféré ces structures plutôt que d'autres simplement linéaires pour de nombreuses substances naturelles (notamment certains antibiotiques). L'origine de cette préférence pour les structures cycliques et la détermination de leur importance dans le transport d'ions assuré par

ces antibiotiques occupent les recherches en macrocycles depuis les années soixante [1].

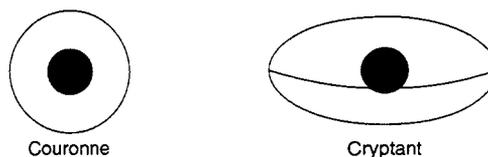


Figure 2.1 - Différence entre un macrocycle plan, une couronne à gauche et un macrobicyclic ou cryptant à droite.

*Les
macrobicycles ou
cryptants*

Le passage à une autre catégorie de macrocycles – précisément celle des cryptants – peut se faire en empruntant une analogie avec notre introduction à la molécule de C_{60} : de même que nous passons du benzène au fullerène par un changement de dimension, nous pouvons passer des couronnes aux cryptants en ajoutant une dimension à l'espace délimité par la molécule. Dans une couronne cet espace est le cercle intérieur, dans un cryptant, il s'agit d'une sphère, obtenue par l'adjonction d'un second cycle non contenu dans le plan du premier. On parle alors de *macrobicycles*. Cette disposition engendre un espace vide au centre de la molécule qui devient par là même une cage ou encore une *crypte*, qui donne son nom à cette seconde catégorie.

*La chimie des
cryptants*

La chimie des cryptants s'intéresse particulièrement à la synthèse de ces molécules cages, elle étudie les mécanismes d'insertion ou de complexation d'atomes étrangers. SIMMONS et PARK découvrent le premier cryptant en 1968 [2], alors qu'ils étudiaient les propriétés complexantes d'une molécule qui allait devenir le cryptant [2.2.2.] dont nous avons déjà parlé dans la partie consacrée aux C_{60} (Partie 1.4.1). Depuis lors, des études systématiques de diffraction X et de RMN permettent de déterminer la position des cations et pour chaque espèce on mesure l'efficacité avec laquelle se produit la complexation. J.M. LEHN, principal responsable des découvertes ayant trait à la chimie des macrocycles, a en particulier pu montrer qu'une cage emprisonne avec un maximum d'efficacité un ion dont la taille s'accorde à sa propre dimension [3]. Contrairement à l'idée simple que l'on pourrait se faire, les ions les plus petits n'entrent pas plus facilement dans une telle cavité. La raison en est que des interactions maintiennent l'ion dans sa prison et une taille trop réduite de l'ion ne permet pas l'instauration de liaisons suffisantes. La présence d'atomes d'azote et/ou d'oxygène dans la structure atomique des cryptants n'a rien de fortuit mais s'explique par la nécessité d'avoir des doublets électroniques non liants susceptibles d'interagir avec les orbitales d'un ion ou d'un atome étranger. En guise d'illustration, penchons-nous sur le cas du [2.2.2.] (Figure 2.2). Deux azotes placés aux extrémités de la molécule limitent la cage dans une première direction, des atomes d'oxygène disposés sur chacune des branches de la molécule s'occupent des autres directions.

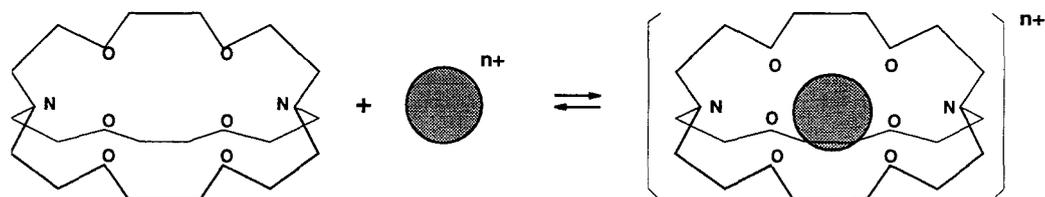
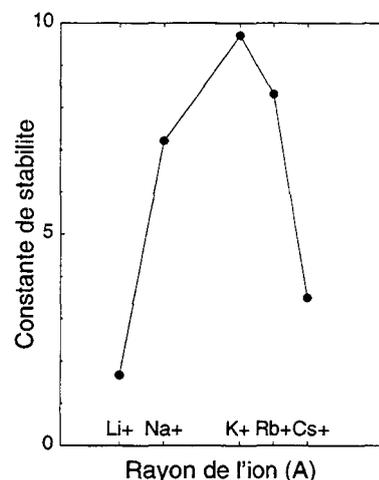


Figure 2.2 - Le plus célèbre des cryptants, le [2.2.2.] ou encore C_{222} dont on voit ici la réaction de formation du cryptate résultant de l'emprisonnement d'un ion. La figure disposée ci-dessous reproduit la courbe d'efficacité d'emprisonnement d'ions alcalins par ce cryptant.

Sur la figure ci-contre, nous avons reproduit la courbe d'efficacité d'emprisonnement du cryptant [2.2.2.] en fonction de la taille des ions alcalins. Le maximum qui apparaît pour l'ion potassium s'explique par l'adéquation qui existe entre la taille de la cavité vide (sphère ayant un rayon voisin de 1,4 Å [4]) et le rayon de l'ion K^+ (représenté par une sphère de rayon 1,33Å). Trop gros (Cs^+) ou trop petit (Li^+) le résultat est identique, l'efficacité d'emprisonnement est réduite. Cette courbe démontre la grande sélectivité que peuvent présenter ces molécules, c'est une propriété particulièrement recherchée en biologie, là où les équilibres entre populations d'ions sont déterminants.



IHIC, un autre exemple de cryptant

IHIC, qui constitue un exemple typique de macrobicyclic, n'échappe pas à cette règle bien que ne comportant aucun atome d'oxygène: sur les 86 atomes qui la composent, 36 sont de carbone, 43 d'hydrogène et les 8 restants sont des azotes. L'arrangement au sein de la molécule donné Figure 2.3 nous permet de comparer IHIC au cryptant [2.2.2.]. Dans les deux cas, les extrémités sont matérialisées par deux azotes amines (trois liaisons équivalentes¹). Les six oxygènes du [2.2.2.] sont remplacés par six azotes imines équivalents dont le nom de la molécule a conservé la trace. Ajoutons que IHIC désigne plutôt une

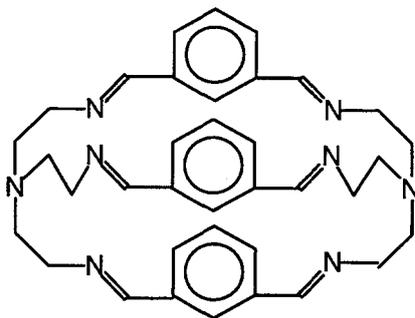


Figure 2.3 - L'objet principal de ce chapitre, IHIC. Les six azotes imines qui donnent son nom à la molécule sont disposés au voisinage des trois cycles benzéniques.

classe de molécules qu'une molécule particulière. Il suffit d'être cryptant et d'avoir six imines équivalents pour recevoir l'appellation IHIC. Imaginons par exemple de modifier les connections des imines aux cycles (para ou ortho plutôt que méta), ou encore de rem-

1. La différence amine-imine est discutée au paragraphe 0.2.3

placer ces phényles² par d'autres cycles ayant six ou cinq atomes et nous aurons donné le jour à d'autres IHICs [5, 6].

Un bon cryptant ?

Les études de complexation entreprises sur notre pseudo-fullerène semblent indiquer qu'il n'est somme toute qu'un mauvais cryptant [7]. Cette particularité le rend très différent du cryptant [2.2.2.] capable nous l'avons vu (Partie 1.4.1) de séparer deux atomes de sodium en une paire anion-cation. Cette différence peut s'interpréter en comparant la structure atomique de ces deux cryptants: la crypte de IHIC est entièrement réalisée à l'aide d'atomes d'azote au contraire du cryptant [2.2.2.] qui possède six oxygènes. Il a été établi que ce dernier est plus efficace dans l'emprisonnement et dans la sélection des espèces alcalines [1]. Ajoutons que dans IHIC, les azotes pointent leur doublet non liant vers l'extérieur, ce qui compromet leur mission d'atomes mainteneurs d'ion. Les auteurs de la référence [7] se sont également intéressés à des molécules très voisines de la nôtre, celles qu'on obtient en remplaçant respectivement les cycles benzéniques des branches par des pyridines ou des furanes. Ils notent alors une amélioration très nette des propriétés cryptantes de la molécule, probablement due à l'azote (respectivement l'oxygène) apporté par la pyridine (respectivement le furane). Le doublet non liant qui accompagne cet atome assurera certainement une bien meilleure garde de la cage que ne le faisait le carbone de IHIC qu'il remplace.

C₆₀ un cryptant ?

Poussons plus loin l'analogie précédente entre les différents types de macrocycles et le passage benzène-C₆₀ en nous interrogeant sur la nature cryptant du fullerène. Les nombreuses études visant à insérer des atomes dans la cage fullerénique cherchent à lui attribuer les fonctionnalités d'un cryptant. Malgré cela, des différences marquées subsistent : les macrocycles sont synthétisés alors que la molécule de C₆₀ s'obtient directement; elle n'est faite que de carbone alors que nous avons vu le rôle stabilisant des atomes d'azote et d'oxygène dans les macrocycles classiques; on ne saurait définir un nombre fini de cycles dans le fullerène (un cycle pour les couronnes, deux pour les macrobicycles, etc). Ce dernier point nous indique qu'une seule catégorie conviendrait au fullerène, celle des cryptants *sphériques* qui ont tous un nombre indéfini de cycles.

2.1.2 Bicycles mais trois branches

Encore la symétrie

S'il semble assez naturel d'arranger les 60 atomes identiques de la molécule de C₆₀ à la manière de H.KROTO, il est par contre beaucoup plus délicat de décider de l'arrangement des 86 qui constituent IHIC. Celui-ci a pu être déterminé à partir de différentes analyses, notamment la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui permet de remonter à sa structure, liaison par liaison. La molécule est composée de trois parties identiques maintenues entre elles aux deux extrémités par deux atomes d'azote et elle possède un axe de symétrie d'ordre trois (une vue selon cet axe est donnée Figure 2.4).

Notion de branche

Chacune de ces trois parties identiques reçoit dans la suite le nom de *branche*. Nous décrivons alors IHIC comme la réunion de trois branches identiques reliées entre elles par

2. Un groupement phényle est le radical qu'on obtient en retirant un ou plusieurs hydrogènes à une molécule de benzène.

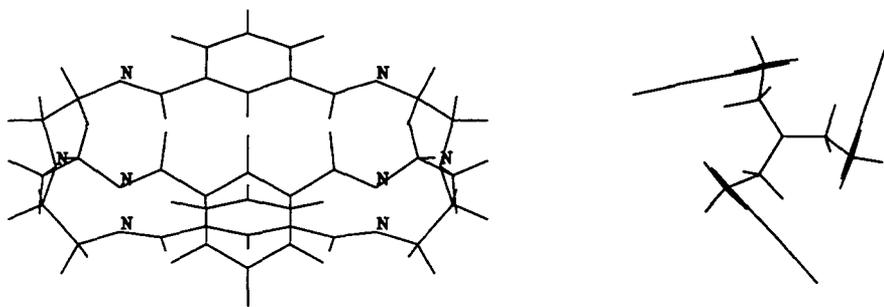


Figure 2.4 - Deux vues de la molécule IHIC: l'une de face révélant le miroir partageant la molécule en deux parties égales et l'autre, de profil, le long de l'axe d'ordre trois joignant les deux azotes amines.

deux azotes amines. Cette décomposition de la molécule en parties réduites ne nous est pas seulement dictée par la symétrie de la molécule: elle nous permettra aussi de comprendre plus aisément la structure électronique de l'ensemble. Un intérêt supplémentaire à cette décomposition se trouve dans la possibilité de synthétiser une molécule de structure très semblable à cette branche, faisant ainsi perdre à cette partie de IHIC son caractère abstrait, attaché au découpage précédent.

Description de la branche

Une branche (visible sur la figure 2.5), c'est essentiellement un cycle benzénique substitué deux fois par des groupes imines en position méta. Dans un langage un peu moins technique, nous pourrions dire que la partie centrale de la branche est un cycle benzénique auquel sont reliés deux « bras » eux-mêmes composés d'une double liaison C=N (les azotes de ces liaisons sont les *imines*, ils n'ont que deux voisins seulement). La façon dont ces groupements sont reliés au cycle est décrite par les termes « position méta » qui précisent qu'un seul atome du cycle sépare les deux concernés par la substitution (ils auraient pu être face à face, on aurait alors parlé de position para, ou encore voisins, position ortho). D'autres atomes poursuivent la constitution de la branche au-delà des liaisons C=N: chaque bras se termine par un groupement éthyl, les liaisons initiales avec les azotes extrêmes de la molécule complète ayant été saturées d'hydrogènes.

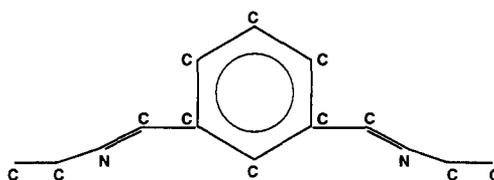


Figure 2.5 - Structure atomique de la branche extraite de IHIC. Seuls les atomes de carbone et d'azote ont été représentés, les atomes d'hydrogène conformément à l'usage sont tels qu'ils complètent la valence quatre des carbones et trois des azotes.

Symétrie de IHIC

L'identité des deux bras qui substituent le cycle benzénique rendent la branche symétrique par rapport à un des plans qui séparent le cycle en deux parts égales. On parle de symétrie C_s . Cette symétrie de la branche se retrouve dans la molécule IHIC, ce plan étant commun aux trois branches (visible sur la partie gauche de la figure 2.4). Le groupe de symétrie de IHIC est donc composé de deux éléments générateurs, l'axe ternaire passant par les deux extrémités et le miroir qui découpe chaque branche en deux. Le groupe fini résultant est C_{3h} .

2.1.3 IHIC en chiffres

IHIC est une molécule stable jusque 220°C. Les deux azotes extrêmes sont séparés d'une distance d'environ 11Å. Du fait de la symétrie d'ordre trois de IHIC, les centres de gravité des cycles benzéniques occupent les sommets d'un triangle équilatéral d'environ 5Å de côté. Les atomes les plus proches du centre d'inertie de la molécule forment également un triangle équilatéral de côté approximatif 4Å. En leur attribuant un rayon atomique, nous estimons le rayon maximal de l'atome ou de l'ion que pourrait contenir IHIC à cet endroit. Pour estimer la taille de la cavité, nous attribuons à chaque atome un rayon, rayon de VAN DER WAALS s'il s'agit d'un atome de la molécule, ionique pour le cas de l'atome piégé. Nous en déduisons que seule une sphère de rayon inférieur à 0,9Å pourrait être insérée au centre de IHIC. La liste des rayons ioniques des premiers alcalins et de quelques autres ions fréquemment insérés dans les cryptants est donnée table 2.1.

Cavité centrale

Table 2.1 - *Rayon ionique de quelques espèces alcalines et autres susceptibles de se retrouver emprisonnées dans IHIC.*

Cation	Rayon ionique (Å)
Li ⁺	0,78
Na ⁺	0,98
K ⁺	1,33
Rb ⁺	1,49
Cs ⁺	1,65
Be ²⁺	0,34
Mg ²⁺	0,78
Ca ²⁺	1,06
Sr ²⁺	1,27
Ba ²⁺	1,43
Ag ⁺	1,13

D'après cette table et suivant la loi liant les tailles de la cavité et de l'ion établie par la chimie des cryptants, nous pouvons supposer que le complexant alcalin idéal sera le sodium. Le potassium bien que plus gros devrait pouvoir entrer par une dilatation plus ou moins marquée de la cage. Au contraire, le lithium ne pourrait être complexé au centre de IHIC qu'au prix d'un rétrécissement du volume ce qui a déjà été observé sur d'autres spécimens par une torsion de la molécule le long de l'axe ternaire [8].

Autres sites d'accueil

Ajoutons qu'en procédant de la même manière, nous pouvons explorer la taille de la crypte le long de l'axe ternaire. Sur le résultat donné Figure 2.6, nous découvrons que la plus grande place ne se trouve pas au centre mais est légèrement décalée si bien qu'il doit également être possible d'introduire deux atomes étrangers. Cette possibilité a d'ailleurs été observée expérimentalement dans une molécule très voisine de la nôtre : MCKEE rapporte dans son article [6] l'observation de l'emprisonnement de deux atomes d'argent dans un cryptant identique à IHIC à la différence près que les cycles y sont substitués en position para plutôt que méta.

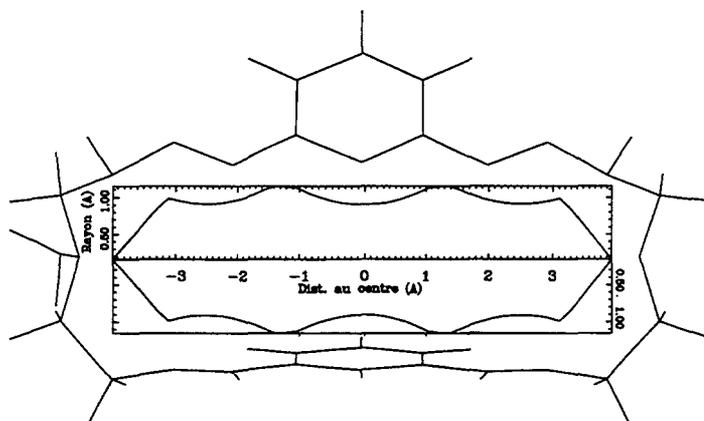


Figure 2.6 - Place disponible dans la crypte de IHIC le long de son axe trois. Remarquons au passage que le centre ne représente pas le site le plus large de la molécule, ce qui laisse augurer de l'emprisonnement de deux ions simultanément.

2.1.4 IHIC c'est aussi un cristal moléculaire... et quel cristal moléculaire !

En plus de ces données moléculaires, la littérature fournissait d'importants renseignements sur la structure cristalline de IHIC [9]. La maille appartient au système hexagonal : $a=b=30,284\text{Å}$, $c=18,450\text{Å}$, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120$. Elle comporte 18 molécules soit 1548 atomes, arrangés de sorte que le groupe d'espace soit $R\bar{3}$. La vue le long de l'axe c donnée figure 2.7 illustre d'une manière concrète le très grand nombre d'atomes contenus dans une même cellule unité : MCKEE et al. établirent le caractère faible des liaisons intermolé-

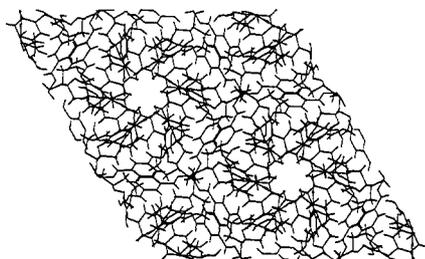


Figure 2.7 - Bref aperçu sur les 1548 atomes qui composent l'horrible maille cristalline de notre cryptant du jour.

culaires (type VAN DER WAALS). L'absence d'atome d'oxygène nous assure qu'il n'existe aucune *liaison hydrogène* entre molécules susceptible d'augmenter fortement ces interactions. Une liaison hydrogène consiste en effet en l'interaction des doublets non liants de l'oxygène avec les hydrogènes des liaisons O-H qui portent une charge légèrement positive en raison de la différence d'électronégativité des deux atomes. De tels doublets se rencontrent dans IHIC, sur les azotes amines et imines, mais les seuls hydrogènes présents dans la structure sont engagés dans des liaisons C-H qui les rendent porteurs d'une charge négative et non pas positive comme dans les liaisons O-H. Ainsi, aucune liaison hydrogène n'intervient dans un cristal de IHIC.

de C_{60} [10, 11, 12], des amas de IHIC ont été observés sur des surfaces de graphite [13]. Le modèle le plus simple pour décrire l'interaction VAN DER WAALS entre molécules est un champ de force (décrit en 0.1.3), qui calcule l'énergie d'interaction entre molécules en sommant les potentiels de LENNARD-JONES des paires d'atomes. Un tel modèle donne une description satisfaisante de plusieurs résultats concernant les C_{60} : distance entre les molécules, distance entre une molécule et la surface, différence d'énergie entre l'interaction de deux molécules et l'interaction d'une molécule avec la surface [14, 15, 16]. Appliqué à IHIC, ce même modèle nous a permis de déterminer la géométrie optimale des paires de molécules (cette configuration ressemble à s'y méprendre à l'arrangement de deux IHICs premières voisines dans la maille cristalline) et les positions les plus favorables pour une IHIC en interaction avec un plan de graphite. Ces résultats suffisent à construire des amas de IHICs sur le graphite : on montre d'abord que les réseaux compacts de molécules sont impossibles (la forte anisotropie de IHIC lui interdit ces assemblages); au contraire, seuls des assemblages à nombre fini de IHICs sont compatibles avec les résultats précédents. Nous avons également pu imaginer deux autres assemblages d'énergie voisine à ce premier assemblage, une chaîne infinie et un réseau en nid d'abeilles. Les observations rendent compte d'amas de taille finie compatibles avec notre première conclusion. À ce jour, aucune des deux structures infinies n'a été identifiée.

2.1.5 Des ressemblances et des différences : IHIC, le bon choix

Ces multiples détails sur IHIC devraient nous suffire à établir la liste des propriétés qu'elle partage avec la molécule de C_{60} . Tout d'abord, ce sont deux grosses molécules stables, composées d'atomes légers et qui cristallisent en des solides moléculaires à liaisons faibles de même nature (VAN DER WAALS). Ensuite, elles sont toutes les deux dotées d'un système d'électrons π : côté C_{60} , c'est l'environnement trivalent de chaque atome de carbone qui engendre des états π délocalisés sur l'ensemble de la sphère; dans le cas de IHIC, la présence de systèmes aromatiques classiques (les cycles benzéniques et les doubles liaisons C=N) devraient fournir également des états délocalisés sur l'ensemble de la molécule. Enfin, elles sont susceptibles d'accepter des électrons des alcalins, c'est à dire d'être dopées. La possibilité de réduction des cryptants a été l'objet de nombreuses études notamment électrochimiques [17, 18]. C'est la nature cryptant de IHIC qui laissait prévoir une telle possibilité de transfert électronique et qui en fait un bon candidat à la pseudo-fullerénité. Nous entamons donc dans la suite une étude comparative entre pseudo et véritable fullerène dans l'espoir de déterminer l'influence des importants changements que nous faisons ainsi subir à l'unité de base du cristal moléculaire. La première étape est l'étude de la structure électronique : il nous faut en particulier justifier de l'existence de ces états π dont nous pressentons la présence à travers les systèmes aromatiques classiques.

2.2 Structure électronique

$IHIC \neq C_{60}$

Nous détaillons dans cette partie la structure électronique de la molécule IHIC, tout comme nous l'avons fait pour celle de C_{60} au paragraphe(1.2.2). Même si nous avons

insisté sur les points communs que pouvaient avoir ces deux molécules, il nous faut ici au contraire mettre l'accent sur une différence majeure à propos de l'établissement et plus généralement de la nature précise des niveaux de l'une ou de l'autre molécule. L'origine de cette différence est double :

(i) La molécule de C_{60} ne contient que du carbone alors que IHIC est également composée d'hydrogène et d'azote. Si ce premier type d'atome ne modifie pas substantiellement la structure électronique, le second par contre joue un rôle des plus importants.

(ii) Le fullerène est une molécule beaucoup plus simple à étudier en raison de sa haute symétrie.

Notre démarche

Si les symétries permettent de réduire considérablement l'étude de la structure électronique des fullerènes, elles sont aussi utiles dans le cas de IHIC. Au paragraphe (2.1.2), nous présentions une décomposition de IHIC en branches, qui nous avait permis de décrire simplement la géométrie de la molécule. Dans cette partie nous montrons comment la même décomposition, appuyée par la théorie des groupes, simplifie l'étude des orbitales moléculaires de notre pseudo-fullerène.

2.2.1 Rappel des méthodes utilisées

Construction des molécules

Les coordonnées de la molécule IHIC proviennent de la base de données de Cambridge [19]. Le fichier comporte les coordonnées d'une molécule, les paramètres de la maille et le groupe d'espace. Ces informations suffisent à reconstruire la maille complète bien qu'ici seules les coordonnées de la molécule nous préoccupent. Une première difficulté est survenue à la lecture du dit fichier puisque la molécule ainsi construite ne possédait aucune des opérations de symétrie annoncées : pas plus l'axe d'ordre trois que le miroir commun aux trois branches. La première étape a donc consisté en une reconstruction de la molécule. C'est ainsi qu'est née une IHIC artificielle, légèrement différente de l'originale, mais beaucoup plus symétrique. Le sectionnement des extrémités au niveau des deux azotes amines libère trois parties égales de IHIC. N'en conservant qu'une seule et hydrogénant ses extrémités nous avons réalisé une branche artificielle.

L'optimisation

La première étape de tout calcul de structure électronique et surtout lorsqu'on travaille avec des codes *ab initio* est l'optimisation de la géométrie de l'objet étudié (voir partie 0.1.1). La reconstruction précédente a permis d'utiliser DMOL dans d'excellentes conditions (fonctionnelle BVWN, base DNP, grille fine³) pour l'optimisation de l'une et l'autre molécules ayant respectivement 30 et 86 atomes. Ce programme profite en effet de la symétrie C_s ⁴ pour réduire considérablement les coûts numériques. Le choix d'une fonctionnelle locale à corrections de gradient a été motivé par le souhait de prendre en compte les interactions faibles existant entre les branches de IHIC moins bien décrites par

3. Les détails de la grille d'intégration sont explicités dans la documentation de DMOL 96.0/4.0.0, : Annexe E pages 284-287

4. Seule cette symétrie a pu être prise en compte car aucune représentation complexe n'est encore implémentée dans DMOL, ce qui élimine en particulier le groupe C_3 .

une fonctionnelle purement locale.

*Qualité de
l'optimisation*

Pour démontrer la qualité de l'optimisation, nous avons regroupé dans un même tableau (Table 2.2), les longueurs de liaisons de la branche optimisée et les valeurs expérimentales. Ces dernières ne proviennent pas de mesures effectuées sur la branche elle-même mais les valeurs citées concernent différentes molécules simples et proviennent du *Handbook of Chemistry and Physics 74th Edition*.

Liaison	DMOL(Å)	Expérience(Å)	Molécule référence
C-H (cycle)	1,095	1,084	Benzène
C-C (cycle)	1,398	1,399	Benzène
C-C	1,468	1,524	Toluène C ₆ H ₅ -CH ₃
C=N	1,283	1,277	Formaldéhyde azine H ₂ C=N-N=CH ₂
C-N	1,450	1,455	Diméthylamine (CH) ₂ NH
C-C	1,513	1,535	Éthane H ₃ C-CH ₃
C-H	1,101	1,094	Éthane

Table 2.2 - Comparaison des longueurs de liaisons prévue par DMOL sur la branche avec les valeurs expérimentales mesurées sur différentes molécules classiques contenant des liaisons similaires. Le bon accord que l'on observe pour la plupart des liaisons ne fait que confirmer la grande capacité qu'ont les méthodes *ab initio* à décrire les géométries. Seule la liaison C-C entre les deux types de systèmes aromatiques diffère de la valeur que nous donnons en référence. Ceci s'explique très simplement par le fait que cette liaison référence est une «vraie» liaison simple C-C alors que celle de la branche est «aromatisée» par l'extension du système π .

L'accord est bon sauf pour la liaison C-C entre les deux systèmes aromatiques. La valeur de référence que nous donnons est extraite de la géométrie du toluène qui est un cycle substitué une fois par un groupement méthyl. Cette liaison ne met pas en lien deux systèmes π .

*Étude des
propriétés
électroniques:
LDA et TB*

Une fois la géométrie optimisée, nous avons pu calculer les différentes propriétés électroniques et d'abord la densité d'états donnant l'ensemble des niveaux de la molécule. Ensuite et surtout nous avons pu analyser le caractère des états qui nous intéressaient. Cette étude s'est faite selon deux procédures : la première en dessinant la fonction d'onde de l'un ou l'autre niveau; la seconde en étudiant les densités d'états partielles. Parallèlement à cette utilisation de la LDA, nous avons étudié la structure électronique des molécules en Liaisons Fortes (introduites en 0.1.2). Les paramètres ont été extraits de la littérature en ce qui concerne le carbone et l'hydrogène [20]. Les paramètres de l'azote ont été obtenus par un ajustement sur les résultats de la LDA appliquée à diverses molécules afin qu'ils reproduisent les états voisins de la séparation pleins-vides. Ces molécules de petites tailles ont été choisies pour leur ressemblance plus ou moins lointaine avec la branche. Il existe en effet des molécules de structures atomiques très voisines et ne différant que par le remplacement d'un groupement CH dans l'une par un azote dans l'autre. De tels spécimens nous ont permis d'isoler l'effet de la substitution du groupement CH par un N.

2.2.2 Présentation des résultats

La branche

Occupons-nous d'abord de la branche. Les paramètres obtenus nous donnent des densités d'états voisines pour les deux techniques de calcul (Figure 2.8) La fonction d'onde

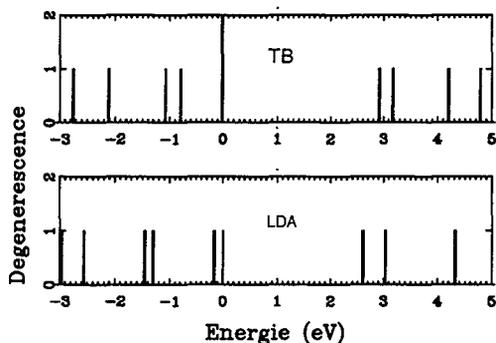


Figure 2.8 - Comparaison des deux techniques de calcul appliquées à la branche de IHIC: méthode des liaisons fortes (TB), densité locale (LDA).

du dernier niveau occupé, deux fois dégénéré, est donnée figure 2.9. On retrouve la nature Lone Pair de ces deux états par leur forte localisation sur les deux azotes de la branche. La forme de la fonction est parfaitement compatible avec celle d'une orbitale hybridée de type sp^2 comme cela doit être pour un azote imine. La même représentation du LUMO de la figure 2.9 correspond au contraire à un état délocalisé sur les dix atomes jouant un rôle dans un système π .

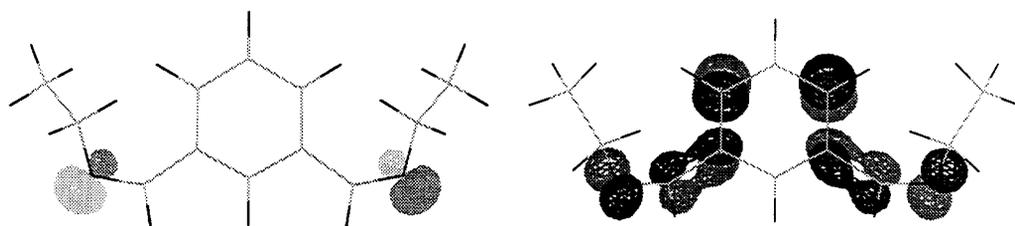


Figure 2.9 - À droite, premier état vide de la structure électronique de la branche, le LUMO. Cette vue de l'ensemble des atomes permet de noter qu'une contribution significative de la fonction est présente sur chacun des dix atomes du système π . À gauche, dessin d'une des deux fonctions d'onde du HOMO. Les électrons qui occupent cet état de paire non liante sont fortement localisés sur les deux azotes de la branche. La forme de l'orbitale n'est pas sans rappeler une orbitale hybridée sp^2 .

L'importance des états π dans le voisinage du gap HOMO-LUMO est révélée par la figure 2.10 sur laquelle est représentée la densité d'états partielle en fonction p_z , la direction z désignant ici la normale au plan du phényl. Il convient de remarquer que densités totale

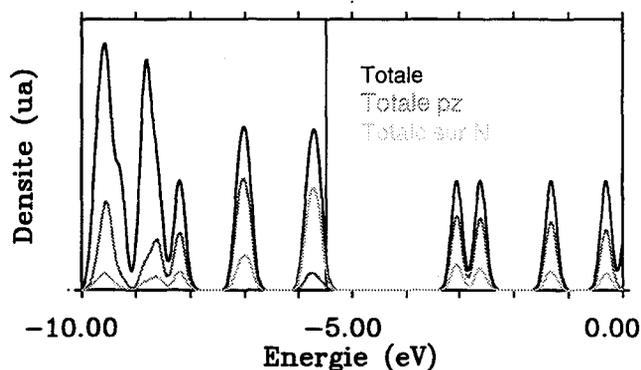


Figure 2.10 - Densité d'états autour de la séparation HOMO-LUMO et densités partielles en fonctions p_z et en orbitales atomiques localisées sur les azotes.

et partielle s'accordent autour de la séparation vides-pleins, sauf précisément au niveau du HOMO, ce qui est conforme au fait que les deux états qui s'y trouvent ne sont pas des états π . Enfin, la densité d'états partielle donnant la proportion d'états localisés sur les deux azotes de la branche met en relief deux points : le HOMO est fortement localisé sur ces deux atomes; les états π ne font pas une distinction franche carbone/azote, les azotes participent également aux états délocalisés.

IHIC

En ce qui concerne IHIC, représentons dans un premier temps les densités d'états de la molécule complète et de la branche sur une même figure. Une telle disposition permet de constater de visu que le passage de la partie au tout se fait de la façon suivante : à chaque niveau de la branche correspond dans l'autre diagramme un groupe de trois niveaux répartis en un niveau seul et un niveau deux fois dégénéré. Cette correspondance semble

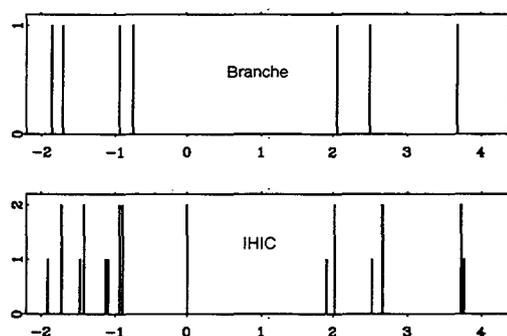
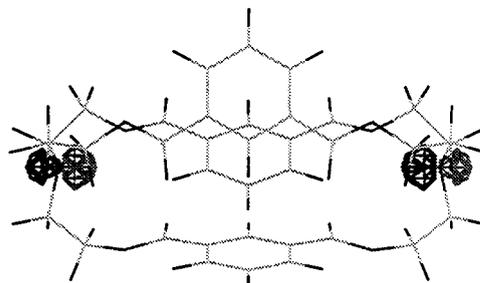


Figure 2.11 - Trace du passage branche vers IHIC sur la densité d'états électroniques autour du HOMO positionné à énergie nulle. Il convient de remarquer la levée de dégénérescence 3 vers 1+2 et l'existence de 2 nouveaux niveaux dans la molécule complète, correspondant aux Lone Pair des azotes extrêmes.

ne pas fonctionner pour un niveau de IHIC, précisément le dernier occupé, le HOMO. Ceci s'explique aisément : ces deux niveaux sont apportés par les deux amines extrêmes. Ce sont des états de paires libres, fortement localisés aux extrémités de la molécule, des fonctions de type sp^3 dont l'énergie devait dépasser légèrement celle des Lone Pair de la branche. La figure 2.12 donne une représentation d'une des deux fonctions d'onde de cet état deux fois dégénéré, on y retrouve la nature du niveau annoncée :

Figure 2.12 - Représentation d'une des deux fonctions d'onde du dernier niveau occupé de IHIC. Ce dessin révèle la nature paire non liante de cet état localisé sur les deux azotes amines de la molécule.



2.2.3 Caractère de généralité de l'analyse effectuée

Un exemple pour se convaincre

En guise d'illustration, penchons-nous sur un autre cryptant, d'aspect fort différent de IHIC dont la figure 2.13 donne une représentation.

Synthétisée et cristallisée en 1984 [21], l'*hexamétaxylylène-tétramine* ressemble à un macrocycle tricyclique, ayant une structure tridimensionnelle quasi sphérique. Sa fonction

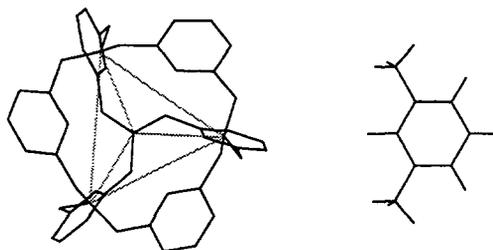
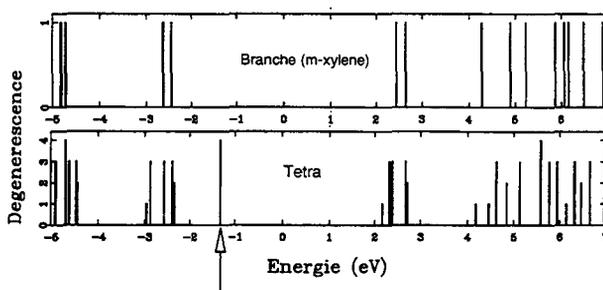


Figure 2.13 - Un autre cryptant, de forme tétraédrique cette fois. La partie gauche de la figure représente la structure atomique de la molécule allégée de ses hydrogènes. Celle de droite donne la «branche» correspondante qui n'est rien d'autre qu'un méta-xylène.

cryptant est concrétisée par la présence des quatre azotes aux sommets du tétraèdre, desquels partent des états de Lone Pair dirigés vers le centre de la molécule. Cette molécule consiste en une disposition de six branches identiques le long des arêtes d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par des azotes amines. Autrement dit, elle doit aussi se décomposer mentalement en branches contenant un système π , un cycle benzénique qui fournira des niveaux π et π^* . La structure électronique de la molécule complète doit donc découler de celle de la branche en utilisant les propriétés de symétrie du tétraèdre. Les quatre azotes des sommets apportent quatre niveaux non liants. Si le groupe a changé, si le système π , le nombre et la place des azotes ont changé, l'analyse de la structure électronique est la même que pour IHIC. Ceci est confirmé par la figure 2.14 qui affiche les résultats de DMOL sur cette molécule. On note la dégénérescence quatre du HOMO dont

Figure 2.14 - Passage branche-molécule complète dans la molécule tétraédrique : le même mais en plus compliqué ! La flèche indique la position du dernier niveau rempli de la molécule, le HOMO.



un examen des fonctions d'ondes révèle leur caractère fortement localisé sur les azotes de la molécule. Les états vides et pleins de part et d'autre de ces niveaux sont des états π provenant des six phényles. Remarquons la levée de dégénérescence 6 vers 3+3 ou vers 1+2+3 selon la symétrie de l'état de la branche, correspondant au groupe de symétrie.

2.3 L'effet des alcalins sur IHIC

Qu'allons-nous faire ?

Nous étudions dans cette partie la possibilité de rendre le cristal moléculaire de IHIC conducteur par dopage avec des alcalins. Une introduction générale traite de la nécessité et la réalisation de ce dopage. Nous présentons ensuite une étude des possibilités de réduction de la molécule. Enfin, nous souvenant ensuite que le C de IHIC signifie cryptant, nous nous interrogeons sur la possibilité qu'à cette molécule d'emprisonner l'alcalin donneur.

2.3.1 Introduction

Pourquoi doper ?

Le comportement électrique des solides moléculaires est souvent partagé entre semi-conducteur et isolant. Les molécules stables ont leurs niveaux électroniques remplis et les solides moléculaires élargissent cette structure en bandes, pleines ou vides selon l'occupation des niveaux d'origine. Un cristal dont l'entité de base est une molécule aromatique est plutôt semi-conducteur. C'est dans ce contexte que nous pouvons replacer la découverte de la photoconduction de l'anthracène en 1906 par A. POCCHETINO [22]. Le réel début des études des propriétés semi-conductrices des matériaux moléculaires se situe plutôt vers 1950 avec notamment D. ELEY [23] et VARTANYAN qui étudient la phthalocyanine et H. AKAMATU [24] qui s'intéresse aux propriétés électriques des hydrocarbures polycycliques. On trouvera plus de détails sur l'histoire des cristaux moléculaires et sur l'état d'avancement du domaine dans l'ouvrage de J.D. WRIGHT [25].

Comment doper ?

Un moyen de récupérer la phase métallique qui manque à ces composés dans leur état « naturel », consiste à introduire des impuretés au sein de leur cristal afin de modifier la population électronique des bandes du solide. Le domaine des polymères, autre classe de matériaux bâtis sur une entité moléculaire, fournit plusieurs exemples de comportements électriques très différents. Ainsi le *polyéthylène*, construit autour du groupe C_2H_4 , est un parfait isolant du fait que la chaîne qu'il constitue n'est composée que de liaisons σ . Au contraire, le *polyacéthylène* admettant la triple liaison $C\equiv C$ pour unité de base alterne tout au long de sa chaîne simples et doubles liaisons. Il se comporte plutôt comme un semi-conducteur. Il est même possible de rendre ce polymère quasi métallique en introduisant par exemple des atomes d'iode qui vont capturer certains des électrons peuplant la bande π , la rendant par là même conductrice [26]. Dans le domaine des fullerènes, nous avons évoqué plusieurs types de « dopages » (paragraphe 1.3.3). Les premiers donneurs d'électrons employés furent les alcalins qui, de part leur valence 1, sont propices aux dons d'électrons, tout comme les halogènes avec leur valence 7 le sont pour capturer facilement un électron et réalisent alors un dopage par trous (c'est le cas du polyacétylène avec l'iode).

Dopage de IHIC

Le principe de la réduction des molécules aromatiques par des alcalins remonte aux années 1950-1960, notamment avec les travaux de D.E. PAUL et al. [27] étudiant la réaction du sodium sur les hydrocarbures aromatiques en solution, HOLMES-WALKER et UBELOHDE [28] procèdent aux mêmes réactions à l'état solide ou encore WEISMAN [29]. Le dopage en solution consiste à basculer une solution de IHIC dissoute dans du Tétrahydrofurane (THF), un des rares solvants du produit, sur un miroir de métal alcalin. Plus moderne, le dopage à l'aide de cryptants [2.2.2.] a également été employé pour réduire IHIC. Le principe repose sur la formation de la paire Na^+-Na^- que nous évoquons lors des dilatations volontaires de la maille des fullerites (paragraphe 1.4.1). L'anion Na^- est extrêmement instable si bien que dès qu'un corps étranger s'approche, il s'empresse de lui céder deux électrons pour retrouver son état standard Na^+ . L'expérience se fait dans le THF, la molécule et le dopant y étant solubles. Il en résulte une amélioration de l'homogénéité du transfert, point faible de la solution précédente et un meilleur contrôle de la quantité de métal apportée. Ces deux techniques procèdent sur des solutions qui doivent ensuite être cristallisées pour obtenir la poudre noire composée de IHIC réduite. Un troi-

sième procédé inverse les étapes de cristallisation et de transfert. Les molécules de IHIC en solution sont d'abord cristallisées engendrant une poudre cristalline qui est ensuite placée à l'une des extrémités d'un tube dont l'autre contient un peu de métal alcalin. Le tube scellé est placé dans un four et c'est le processus de diffusion des alcalins qui réalise le dopage, lequel se manifeste par la coloration de la poudre en noir. Cette technique est celle largement employée dans la chimie du fullerène [30].

*Méthodes
d'analyse*

L'analyse des produits formés s'inspire également des travaux plus anciens. Tout comme eux, des études en solution de l'évolution des spectres d'absorption UV-visible sont pratiquées ainsi que de la conductivité des solutions en fonction de la température et de la nature du métal (voir par exemple [27, 31]). D'autres techniques sont apparues dans l'intervalle telle la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE). Ajoutons pour terminer cette liste de techniques que ces expériences ont été renforcées par une étude de spectro-électrochimie. Davantage de détails concernant ces expérimentations et leurs résultats pourront être trouvés dans le mémoire de thèse de F. Demol [32]. *Retenons simplement que des dopages de IHIC et sa branche font apparaître la possibilité de transférer un ou deux électrons à chacune de ces molécules.*

2.3.2 La réduction de la molécule

Notion d'affinité

En termes moléculaires, réaliser un dopage par électrons – une *réduction* – consiste à amener un électron étranger à la molécule dans un des niveaux disponibles de celle-ci, en particulier, le premier état vide, le LUMO. Derrière ce processus se cache une quantité bien connue des chimistes, *l'affinité électronique*. Par le théorème de KOOPMAN, l'affinité électronique est reliée à la position du LUMO de la molécule par rapport au niveau du vide : le passage de l'électron de l'alcalin vers la molécule est d'autant plus facile que le LUMO de celle-ci est plus profond. La molécule de C₆₀ présente une affinité électronique record qui s'illustre par sa capacité à capturer jusqu'à six électrons [33]. La compréhension de la raison d'une telle attirance pour les électrons étrangers a été attribuée à des effets de taille et de courbure [34].

Une estimation

Que dire dans le cas de IHIC? En guise de première indication, comparons, en nous plaçant dans des conditions identiques, la position en énergie du LUMO prévue par DMOL pour une molécule de C₆₀ (optimisée au préalable) et notre cryptant. En utilisant les conditions de l'optimisation de géométrie (Base DNP, Mesh Fine, Fonctionnelle BVWN) nous obtenons -5,26 eV pour C₆₀ et -3,03 eV pour IHIC. À titre indicatif, le LUMO du benzène dont l'affinité est beaucoup moins grande que celle du fullerène se situe vers -1,62 eV. Cette échelle d'estimation simple qui place IHIC en position intermédiaire, suffit à nous montrer la possibilité de réduction du cryptant.

*Une idée de
calcul*

Une manière plus convaincante, et peut-être également plus concrète, de constater la possibilité d'un dopage d'une molécule de IHIC, consiste à soumettre le système IHIC+alcalin à un calcul LDA et à étudier les orbitales moléculaires de l'ensemble. Démontrer ce phénomène de transfert ou de dopage, revient alors à montrer que :

- (i) la structure des niveaux autour des HOMO et LUMO de IHIC est inchangée;

(ii) le HOMO de ce système est en fait le LUMO de IHIC seule (le dernier niveau occupé de l'ensemble est le premier niveau vide de la molécule isolée).

Quel calcul ?

Un seul site d'accueil permet de conserver la symétrie complète de IHIC, il s'agit de l'intersection du plan de symétrie et de l'axe d'ordre trois, c'est à dire le centre de la molécule. Ceci nous a incité à regarder ce que donne un calcul de structure électronique du système IHIC+A où A est un alcalin placé au centre de IHIC. Nos premiers résultats concernent une géométrie non optimisée et ne sont donnés qu'à titre indicatif. Ils sont qualitativement identiques pour les trois atomes (Li, Na et K). Le LUMO du système complet n'a plus rien à voir avec le HOMO de IHIC et s'identifie au contraire à l'état π de symétrie A' délocalisé sur les trois branches, c'est à dire le LUMO de IHIC isolée. Les niveaux autour de la séparation HOMO-LUMO sont quasiment inchangés, seule l'occupation (et par conséquent les HOMO et LUMO) est modifiée avec l'arrivée d'un électron célibataire dans le LUMO de IHIC.

Transfert de charge

Le transfert de charge de l'alcalin vers IHIC peut être quantifié en calculant la charge résiduelle sur l'atome central :

Alcalin	Charge (Mulliken)
Li	+0,505
Na	+0,641
K	+0,716

Cette suite de valeurs illustre l'évolution de la générosité des alcalins en fonction de leur taille : plus l'atome est petit (Li) plus l'électron s périphérique est proche du coeur et moins il est cédé facilement à une structure étrangère. Ajoutons qu'un calcul similaire réalisé sur C₆₀ démontre la plus grande affinité de cette dernière puisque les charges ainsi calculées sont voisines de +1,000 et ce dès l'atome de lithium. Cette différence confirme l'échelle de valeurs par laquelle nous débutons ce paragraphe.

Réduction de la branche

Ce premier calcul illustre donc simplement la possibilité de peupler les états délocalisés de la molécule. Pour nous retrouver dans une situation voisine du cas fullerène, nous devons trouver une place pour les alcalins au voisinage de la molécule. Placer un seul atome à son voisinage implique la brisure de la symétrie de rotation d'ordre trois. De ce fait, les états propres de la molécule complète ne doivent plus être des combinaisons linéaires des états des trois branches. Autrement dit, une telle situation revient à étudier le dopage d'une branche. Le choix de la position judicieuse repose sur deux critères : le premier, respecter le miroir de la branche; le second, placer l'atome à un site potentiel de la maille, par exemple au centre d'une paire de IHICs premières voisines.

Un calcul similaire au précédent révèle le même changement dans la nature de la dernière orbitale occupée traduisant le déplacement de l'électron depuis l'alcalin jusqu'à la molécule. Profitant de la faible dimension de la branche comparée à IHIC, l'étude a été approfondie en **optimisant** un ensemble composé d'une branche et deux alcalins, placés initialement de manière symétrique par rapport au miroir de la molécule. En plus de l'ionisation des deux alcalins, nous notons un déplacement des ions résultants vers les deux azotes imines de la branche. Ce dernier point montre l'effet attracteur qu'exercent les paires non liantes de ces deux azotes sur les charges environnantes. Cette possibilité de transfert

Combien d'électrons transférables ?

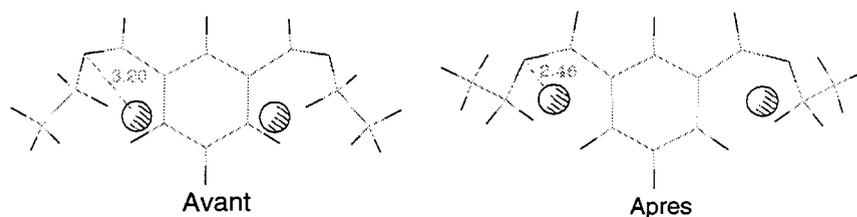


Figure 2.15 - Résultat d'une optimisation de géométrie sur le système Branche+2Na. On distingue nettement le déplacement des deux alcalins (ici représentés par des cercles) vers les azotes imines de la branche.

de deux électrons à une branche nous amène à étudier l'influence d'un dernier paramètre, le nombre de dopants par IHIC. Nous avons ainsi pu constater un triple transfert électronique dans un système IHIC+3A ayant même symétrie que la molécule. Par contre, il ne semble pas possible de faire converger le même calcul appliqué à un assemblage à six donneurs. Le succès du calcul équivalent reproduit sur la molécule de C₆₀ nous incite à attribuer cette non convergence au dépassement de la limite d'acceptation des électrons de IHIC.

2.3.3 Dedans ou dehors : IHIC côté cryptant

Nous avons précisé au début de cette partie consacrée à IHIC ce qu'étaient les cryptants, famille à laquelle appartient notre molécule (Partie 2.1.1). Rappelons simplement ici qu'ils sont construits pour capturer des atomes ou ions étrangers à la molécule. Une question peut naturellement être posée à propos de l'interaction alcalin-IHIC : l'atome ionisé est-il ou non à l'intérieur de la cage que délimitent les trois branches de la molécule ?

Cryptatium

Une autre question concerne la nature de l'espèce introduite dans la cage : s'agit-il d'un ion comme l'exigerait la notion même de cryptant ou bien d'un atome comme le laisse deviner l'étude précédente, l'ion étant formé par absorption de l'électron supplémentaire ? Dans ce dernier cas, nous rejoignons la notion de **cryptatium** proposée par Luis ECHEGOYEN et al. [35]. Cette distinction se retrouve dans les deux exemples de cryptants qui nous sont désormais familiers : d'un côté le cryptant [2.2.2.] connu pour sa capacité à emprisonner des ions ; de l'autre IHIC qui semble capable de dérober des électrons aux alcalins. Nous évoquions au début de ce chapitre (plus exactement dans la partie 2.1.1) le constat de faible affinité pour les ions alcalins qu'avaient noté des chimistes en expérimentant sur IHIC. Peut-être préférerait-elle emprisonner un atome dont elle pourrait extraire l'électron faiblement lié et former ainsi une espèce globalement neutre ressemblant tant à un atome alcalin géant qu'elle recevrait le nom de *cryptatium*.

Un calcul de plus

Afin d'étudier cette possibilité, nous avons calculé l'énergie de liaison du système IHIC+alcalin, égale à la différence entre l'énergie totale et la somme des énergies IHIC seule et alcalin seul. Un tel calcul requiert une relaxation de l'ensemble des atomes qui s'avère délicate étant donné le grand nombre d'atomes mis en jeu. Si la littérature contient quelques exemples d'étude au niveau *ab initio* des cryptants [36], seuls sont concernés les plus petits spécimens (en l'occurrence il s'agit du cryptant [1.1.1.]). Sans prétendre rendre compte numériquement des propriétés de cryptant de IHIC, nous donnons néanmoins ici

*Avec davantage
de temps...*

les résultats produits par une optimisation de l'ensemble cryptant + A, A étant un alcalin (Na ou K) placé au centre de la molécule. Le premier point à noter est le fait que nous retrouvons le transfert de l'électron s du sodium vers les états π de la molécule. Elle fait ensuite apparaître un certain nombre de modifications de la géométrie du cryptant traduisant son adaptation à l'intrusion d'une espèce étrangère en son sein. Ainsi, la distance entre le centre de la molécule et le carbone A d'un des cycles passe de 2,41Å à 2,58Å dans le cas du sodium et à 2,85Å pour le potassium. Une telle dilatation est fréquemment décrite dans le domaine des cryptants et de la formation des cryptates [4]. Le bilan d'énergie entre ce complexe et la somme des deux contributions indépendantes (IHIC seule + Alcalin seul) aboutit à un faible gain en énergie: 0,5 eV en faveur du complexe. Ce résultat doit être utilisé avec précautions: l'optimisation réalisée par DMOL a permis d'obtenir un certain minimum d'énergie. Rien ne prouve qu'il n'en existe pas un autre plus bas en énergie, protégé du précédent par une barrière. Une étude plus complète des propriétés cryptantes de IHIC nécessiterait une recherche autorisant des sauts en énergie rendue possible par l'emploi de codes tels que *Faststructure*. Ajoutons que l'étape la plus importante est la validation de l'emploi de telles méthodes pour décrire au niveau *ab initio* les comportements des cryptants. Les interactions responsables de la formation du *cryptate* sont-elles correctement décrites en LDA ou GGA? Un défi de cet ordre pourrait être une tentative de reproduire la courbe d'efficacité du cryptant [2.2.2.], présentée sur la figure 2.2, à l'aide d'un calcul d'énergie totale des différents cas de complexation.

2.3.4 Pour aller plus loin

Retour aux C₆₀

Pour prolonger encore la ressemblance entre IHIC et C₆₀, nous pouvons nous poser la question de savoir où et combien de dopants nous pouvons introduire dans la maille cristalline. Rappelons que dans le cas des C₆₀, la maille cubique du fullerite présente deux types de sites d'accueil, octaédriques et tétraédriques (voir paragraphe 1.3.3, en particulier la figure 1.8). Une nouvelle fois les choses se compliquent avec le remplacement du C₆₀ par IHIC. Lors de l'introduction aux propriétés de IHIC nous évoquions déjà la grande complexité de la maille du pseudo-fullerène (Partie 2.1.4).

La recherche des sites d'intercalation, épaulée par un programme calculant automatiquement les vides de la maille, n'a pas abouti à une information utile: aucun site privilégié ne ressort de cette étude. Notons néanmoins que la figure 2.7 révèle l'existence de trous lorsqu'on observe la maille le long de l'axe c . En remplaçant les dix-huit molécules de la maille par un simple trait joignant les amines extrêmes, on obtient une structure nettement plus claire (visible sur la figure 2.16) dans laquelle les IHICs s'arrangent en hexagones dont les centres constituent précisément les trous précédents (ce sont les cercles de la figure 2.16). Cette vue est trompeuse, les six molécules d'un hexagone sont en fait disposées sur les faces d'un cube de côté 13,3Å. L'examen détaillé de la structure de ces « tunnels » ne révèle que peu d'emplacements possibles pour les alcalins: le long des trous, la taille est modulée entre 0,6 à 1,5Å.

*Un peu de
patience*

Cette difficulté nous incite à penser que la phase dopée adopte une maille cristalline différente de l'initiale. La réalisation d'échantillons dopés ayant abouti, des études

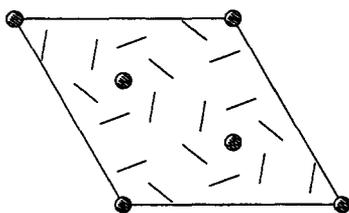


Figure 2.16 - Maille simplifiée de IHIC, seuls les deux azotes amines extrêmes de chaque molécule sont conservés. Apparaissent alors des hexagones dont les centres ont été repérés par de petits cercles pour faciliter leur détermination.

cristallographiques devraient pouvoir être effectués.

2.4 Les spectres d'absorption optiques.

La branche existe

La branche de IHIC est, depuis sa définition (paragraphe 2.1.2), traitée comme un objet théorique simple, aidant à la compréhension de la structure électronique de la molécule complète, IHIC. Elle acquiert une tout autre dimension lorsqu'on apprend qu'il existe une molécule synthétisable de structure atomique très voisine de notre branche « théorique » [37]. Seule la nature des groupements reliés aux azotes distingue le spécimen « théorique » de « l'expérimental », *éthyl* pour le premier et *isopropyl* pour le second. Cette différence de terminaison concerne des liaisons σ et ne saurait par conséquent pas influencer les niveaux proches de la séparation HOMO-LUMO de type π ou non liants. Toute expérience mettant en jeu ces niveaux pourra donc s'interpréter au regard de l'étude électronique précédente. L'absorption optique constitue un exemple d'une telle expérience. Nous consacrons cette nouvelle partie à ce type de résultats expérimentaux et tentons d'en donner une interprétation en utilisant les connaissances acquises dans la partie 2.2.

Le plan de cette partie

Après quelques considérations générales nous examinerons l'approche théorique de ce phénomène d'absorption en présentant un calcul simplifié de l'intensité d'absorption basé sur les orbitales calculées dans la partie précédente. Ensuite, nous confronterons les spectres expérimentaux de IHIC et sa branche à des spectres calculés suivant cette méthode. Nous verrons ainsi que le calcul simplifié permet de donner une interprétation satisfaisante des pics observés, même si le détail de l'absorption reste beaucoup plus difficile à expliquer.

2.4.1 Quelques généralités sur les spectres d'absorption

Les molécules aromatiques

Considérons une molécule aromatique caractérisée par ses deux types de niveaux (π et σ) qui se distinguent par la séparation des états liants-anti-liants (voir 0.2.2). Imaginons que nous extrayons un électron d'un niveau liant σ et l'amenions dans un antiliant de même nature (σ^*). L'énergie d'une telle transition, voisine de 10 eV, correspond à une longueur d'onde de 124 nm qui appartient au domaine des rayons ultraviolets lointains. La même opération avec les niveaux π met en jeu une énergie plus proche de 4 eV soit 310 nm, ce qui nous amène au contraire dans la bande des UV proches du visible. L'augmentation de la taille de la molécule ou l'existence d'états entre les π et π^* (par exemple des états de Lone Pair, désignés par n , provenant d'azotes, voir 0.2.3) diminue encore l'énergie de

Et les Lone Pair?

la première transition. L'absorption peut alors se produire dans le visible et IHIC et sa branche présentent ces trois genres de niveaux et sont donc susceptibles de fournir des raies d'absorption dans la gamme UV/visible qui seront la signature des niveaux moléculaires.

Les spectres UV-visible côté expérimental

Loi de
Beer-Lambert

D'un point de vue expérimental, deux lois gouvernent l'étude de ces spectres d'absorption. La première, dite de LAMBERT, stipule que la proportion de lumière qui traverse un échantillon ne dépend pas de l'intensité incidente et que chaque couche du milieu absorbe une quantité égale de lumière. Autrement dit, le rapport entre la variation de lumière et la lumière incidente ne dépend que de la nature de l'échantillon et de son épaisseur. Traduit en termes mathématiques, cela devient :

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dx \text{ soit encore } \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha L \quad (2.1)$$

où L désigne la longueur que doit traverser la lumière, c'est-à-dire l'épaisseur de l'échantillon. Le coefficient α mesure l'absorption de la substance. La seconde loi, celle de BEER, précise que α est proportionnel à la concentration en molécules (notée C). En combinant les lois de BEER et LAMBERT nous sommes amenés à introduire le *coefficient d'extinction molaire*, ϵ défini par la formule :

$$\epsilon = \frac{1}{LC} \log \frac{I_0}{I} \quad (2.2)$$

Des bandes larges

La transition entre deux niveaux quantifiés de la molécule se traduit expérimentalement par une bande relativement large, décrite par sa position en longueur d'onde et la valeur ϵ_{max} . L'apparente contradiction entre la condition draconienne sur l'énergie ($E_1 - E_2 = h\nu$) et l'allure du spectre expérimental (bandes larges) est levée lorsque l'on réalise que la transition électronique s'accompagne d'une transition vibrationnelle. En effet, l'énergie mise en jeu dans la première est grande et suffit à modifier les forces électrostatiques agissant sur les noyaux. Les modifications des constantes de force des liaisons résultantes engendrent des transitions entre états vibrationnels. Une bande large est ainsi le signe que la géométrie des états initiaux et finaux diffère grandement. L'ordre de grandeur typique de ϵ_{max} est 10^5 , valeur trop élevée pour être pratique si bien qu'on introduit la quantité $\log \epsilon$, qu'on appelle l'**absorbance**.

L'absorbance

Le calcul de l'absorption

Un moment
dipolaire

L'absorption de lumière par une molécule se produit par l'interaction du champ électrique de la lumière avec les particules chargées de la molécule (i.e. les électrons et les noyaux). L'intensité d'une transition entre les états n et n' d'une molécule dépend de l'élément de matrice du dipôle électrique entre les fonctions des deux états. Ce moment dipolaire s'écrit :

$$\vec{M} = e\left(\sum_i \vec{r}_i - \sum_I Z_I \vec{R}_I\right) \quad (2.3)$$

où \vec{r}_i (respectivement \vec{R}_I) désigne la position de l'électron i (respectivement du noyau I). Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, les états de la molécule peuvent être factorisés en une partie électronique et une autre de type vibrationnelle. Cette factorisation se reporte sur le calcul de l'élément de matrice $\vec{M}_{n,n'} = \langle n' | \vec{M} | n \rangle$ qui s'écrit comme le produit d'un élément de transition purement électronique par une intégrale de

recouvrement entre fonctions vibrationnelles (on trouvera davantage de détails sur ce développement dans la référence [38]). Rappelons que pour une même transition électronique des énergies légèrement différentes apparaissent, ce sont les sous-bandes vibrationnelles dont l'intensité est précisément liée à cette intégrale. Le principe de FRANCK-CONDON assure que l'intensité la plus élevée se retrouvera dans une transition « verticale », c'est à dire une transition ne s'accompagnant pas d'un changement de configuration des noyaux.

Règles de
sélection

La branche et
IHIC

La recherche de la structure fine du spectre ne nous intéressant pas directement, nous consacrons donc au seul terme électronique. L'interaction dipolaire fait apparaître l'énergie d'interaction $\vec{E} \cdot \vec{M}$ ce qui montre que selon la polarisation de la lumière (i.e. la direction de \vec{E}) l'intensité est fixée par une composante de $\vec{M}_{n,n'}$. Cependant, dans une solution liquide, cet effet de polarisation est anéanti par la répartition a priori isotrope des molécules. Le cas échéant, la symétrie de la molécule impose des **règles de sélection** qui interdisent les transitions entre certains états. Pour la branche, son groupe C_s n'impose aucune règle particulière. Au contraire, dans IHIC, l'enrichissement des opérations de symétrie amène certaines extinctions. On montre en particulier que, sur les 9 transitions dans IHIC qui proviennent d'une même transition de la branche (1 niveau de la branche engendre 3 niveaux de IHIC), seules 6 sont non nulles *a priori*.

Le calcul le plus grossier n'est pas sans intérêt

Renfort de la
LCAO

Reprenons notre calcul de l'élément de matrice et de l'intensité d'une raie d'absorption. Il s'agit de déterminer l'intégrale du moment dipolaire électronique entre deux états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. Les fonctions d'ondes associées à ces états nous sont connues sous forme de combinaisons linéaires de fonctions atomiques. Ainsi nous pouvons écrire :

$$\langle \vec{r} | i \rangle = \sum_{n,\alpha} c_n^i \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad \text{et} \quad \langle \vec{r} | f \rangle = \sum_{n,\beta} c_n^f \phi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (2.4)$$

où n désigne les différents atomes repérés par la position \vec{R}_n et ϕ_α les différentes fonctions de l'atome. L'introduction de ces expressions dans la formule de l'élément de matrice $\langle f | \vec{M} | i \rangle$ fait apparaître les intégrales suivantes :

$$\int \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_n) \vec{r} \phi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_m) d\tau \quad (2.5)$$

Négliger les recouvrements entre fonctions atomiques impose $\alpha = \beta$ et $n = m$. Il ne nous reste alors plus que des valeurs moyennes du vecteur \vec{r} dans un état atomique ϕ_α . Notre dernière simplification consiste à assimiler cette position moyenne de l'électron autour du noyau n à la position du noyau lui-même \vec{R}_n . Il reste alors :

$$\vec{M}_{i,f} = \sum_{n,\alpha} (c_{n,\alpha}^i)^* c_{n,\alpha}^f \vec{R}_n \quad (2.6)$$

Conclusions

Cette formule extrêmement simple nous apprend deux points importants pour la suite :

- (i) *une transition ne peut se faire si les fonctions d'onde initiale et finale ne se recouvrent pas.* Ceci provient du fait que l'intégrale donnant l'intensité de la transition figure une somme des produits de coefficients des deux fonctions d'onde. Si chacune d'elles est répartie sur des atomes différents, ces produits sont tous nuls et l'intensité également.

- (ii) *l'intensité d'une transition entre un état non liant n vers un état π^* est nécessairement plus faible qu'une transition $\pi-\pi^*$. En effet, l'état non liant est fortement localisé sur un atome de la molécule. Si cet atome participe à la combinaison linéaire de l'état π , alors seule cette fonction atomique intervient dans le calcul de l'intensité. Au contraire, entre deux états π , toutes les fonctions atomiques concernées par la délocalisation, de l'état interviennent. Dans ce second cas la transition est donc de plus forte intensité. Si l'atome concerné n'entre pas dans la combinaison de l'état π , nous retombons alors dans la situation évoquée ci-dessus de non-recouvrement et l'intensité est nulle.*

2.4.2 Le spectre de IHIC et sa branche neutres

Objectifs

À partir des résultats expérimentaux, plusieurs points sont à établir : d'une part peut-on déterminer le spectre d'une molécule à partir des résultats de structure électronique; d'autre part, le rapport entre les structures électroniques de IHIC et sa branche, que nous avons introduit peut-il se retrouver dans une comparaison de leurs spectres?

Spectres expérimentaux

Les figures 2.17 et 2.18 reproduisent les spectres d'absorption expérimentaux relevés sur une solution de branche et de IHIC dissoutes dans le méthanol choisi pour sa coupure relativement basse en longueur d'onde⁵. Ces mesures ont été réalisées pour plusieurs concentrations, la loi de BEER-LAMBERT a ainsi pu être vérifiée [32].

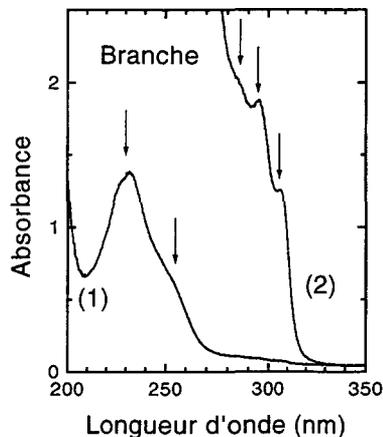


Figure 2.17 - Spectre expérimental d'absorption UV-visible d'une solution de branche dans du méthanol pour deux concentrations différentes : (1) $6,8 \cdot 10^{-5} M$ et (2) $3,4 \cdot 10^{-3} M$.

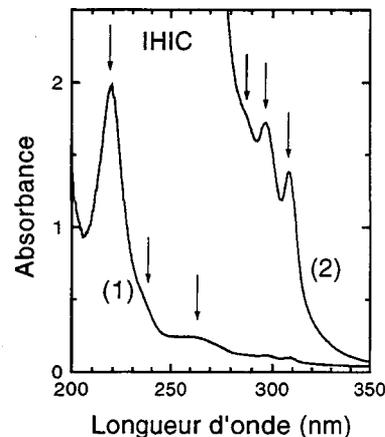


Figure 2.18 - Spectre expérimental d'absorption UV-visible d'une solution de IHIC dans du méthanol pour deux concentrations différentes : (1) $1,9 \cdot 10^{-5} M$ et (2) $0,4 \cdot 10^{-3} M$.

Deux raisons différentes justifient le choix des limites des spectres : la limite supérieure (350 nm) provient du fait qu'au-delà de 320 nm plus aucun pic d'absorption n'est visible (jusque la limite de l'appareil : 800 nm); la limite inférieure est fixée par le solvant dont on aperçoit le début de la large bande d'absorption à 200 nm. Chacune des molécules affiche deux familles de pics : une première composée de deux pics et d'un épaulement se situe

5. Le tétrahydrofur (THF), autre solvant de IHIC, possède ses propres pics d'absorption vers 280nm valeur qui devient la limite inférieure d'étude des solutions de IHIC dans le THF.

aux alentours de 300 nm. Il est à noter que ces pics sont communs aux deux molécules. Le second ensemble, propre à la molécule et d'intensité bien supérieure au premier, occupe une région centrée sur 240 nm. De ces courbes, sont extraits les maxima d'absorption caractérisés par leur position en longueur d'onde et leur coefficient d'extinction. Les résultats sont regroupés dans la Table 2.3.

λ (nm)		ϵ_{max} (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ (nm)		ϵ_{max} (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Branche	306	742,5	IHIC	308	5847,5
	295	1107,8		297	7330,5
	285	1190,3		287	7542,4
	254	17975,5		262	25437,2
	230	40076,6		238	48736,6
			219	209857,0	

Table 2.3 - Coefficient d'extinction molaire des différents pics d'absorption de IHIC et sa branche.

Spectres simulés

Afin d'identifier chacun de ces pics, comparons ces données aux résultats simulés à l'aide de DMOL et respectivement donnés Figures 2.19 et 2.20. À la manière du calcul précédent, DMOL calcule les moments dipolaires entre fonctions propres LDA. Ces deux spectres affichent une zone à très grande intensité autour de 300 nm, de plus faibles bandes vers 380-400 nm et également autour de 220 nm. Les pics simulés sont facilement identifiés par la connaissance que nous avons de la nature des niveaux LDA des deux molécules (voir partie 2.2.2).

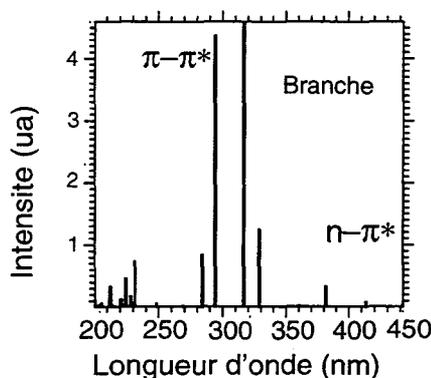


Figure 2.19 - Spectre simulé d'absorption de la branche à l'aide de DMOL. L'intensité est donnée en unités arbitraires.

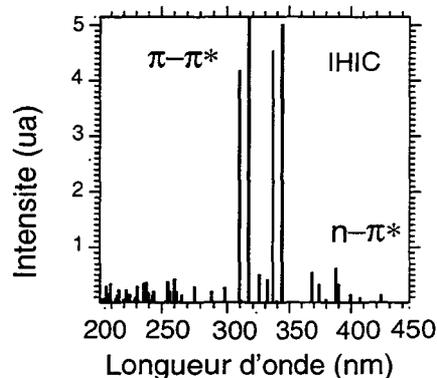


Figure 2.20 - Spectre simulé d'absorption de IHIC à l'aide de DMOL. L'intensité est donnée en unités arbitraires.

IHIC et la branche, même spectre

Afin de comprendre le pourquoi d'une telle disposition des transitions, revenons en arrière sur la structure électronique des deux molécules. La branche et IHIC possèdent autour de la séparation états occupés-vides des niveaux non liants, notés n et des niveaux π . Le schéma de la figure 2.21 décrit simplement les possibilités de transitions dans l'une et l'autre molécule.

Ce schéma nous permet de comprendre pourquoi les transitions $n \rightarrow \pi^*$ des spectres simulés sont à plus grandes longueurs d'onde que ne le sont les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

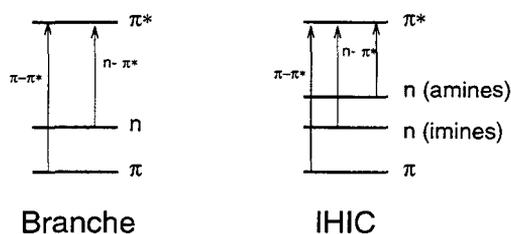


Figure 2.21 - Niveaux simplifiés de la branche et de IHIC ainsi que les transitions possibles. Les niveaux de IHIC provenant des niveaux de la branche sont alignés avec ces derniers pour rappeler ce lien. La dégénérescence triple qui accompagne le passage branche→IHIC n'a pas été illustrée.

Leur différence d'intensité se comprend à l'aide des arguments simples développés dans le paragraphe 2.4.1 : les azotes imines de la branche participent aux états π , les transitions de ces états n vers des états π^* sont donc permises mais d'intensité plus faible que les $\pi \rightarrow \pi^*$. Pour la même raison, les transitions $n \rightarrow \pi^*$ concernant un état localisé sur les azotes extrêmes de IHIC (en particulier le HOMO de IHIC) doivent être d'intensité nulle : ces deux azotes amines ne participent pas aux combinaisons linéaires des états délocalisés. Ainsi, ces transitions ne sont pas visibles et **la branche et IHIC possèdent les mêmes types de transitions** : $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ où n désigne les états de Lone Pair localisés sur les imines. Cette ressemblance se retrouve sur les pics de plus grande longueur d'onde des spectres expérimentaux. **Ce point confirme le lien entre les deux structures électroniques que nous utilisons depuis le début.**

Différences d'intensité

Si les deux spectres se ressemblent quantitativement, ils diffèrent fortement par leurs coefficients d'extinction. Le rapport des coefficients d'extinction molaire (donnés Table 2.3) pour les trois pics situés autour de 300 nm valent 7,9 pour $\lambda=306$ nm, 6,6 pour $\lambda=295$ nm et 6,3 pour $\lambda=285$ nm. Pour comprendre l'origine de ces nombres, revenons au passage branche - IHIC. À chaque niveau de la branche en correspondent trois pour IHIC (ce rapport n'est pas représenté sur le schéma dans un souci de simplicité). Ainsi, une transition dans la branche engendre neuf transitions possibles dans la molécule complète. Or, les règles de sélection du groupe C_{3h} n'en autorisent que six. Le fait que les rapports des coefficients d'extinction expérimentaux soient relativement proches de cette valeur peut également s'interpréter comme une confirmation du lien que nous avons établi entre les deux structures électroniques.

Identification des pics expérimentaux

Fort de cette compréhension des spectres simulés, tentons le délicat passage aux résultats expérimentaux. Les pics situés autour de 300 nm s'identifient facilement avec transitions $n \rightarrow \pi^*$ alors que les pics vers 200 nm pourraient être des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Deux arguments viennent étayer cette thèse : la différence d'intensité entre les deux zones et leur position relative en longueur d'onde. L'accord entre les spectres simulés et théoriques est dans ce cas tout à fait correct en dépit du décalage flagrant que cela suppose en longueur d'onde absolue. Il est intéressant de noter que, par coïncidence, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ calculées par DMOL tombent à l'endroit même où se produisent les transitions $n \rightarrow \pi^*$ de la branche. Une telle différence n'est pas inhabituelle dans l'épineux domaine du calcul de l'absorption optique [39]. Ajoutons que la LDA, utilisée pour simuler les spectres, est connue pour sous-estimer les énergies séparant les états occupés des vides. En terme de longueur d'onde cela se traduit effectivement par leur décalage vers les longueurs d'onde

croissantes.

La littérature à l'appui

Une autre source de confirmation de notre interprétation se trouve dans la littérature qui fournit le spectre d'absorption de la plupart des substances aromatiques. Le benzène possède plusieurs bandes d'absorption situées en 180 (très intense), 203 (intense) et 256 nm (faible intensité). Ces pics correspondent à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Nous savons également que l'extension du système π entraîne un décalage de ces pics vers le visible : l'extension du système π s'accompagne d'une diminution de la séparation des liants-antiliants qui se traduit elle-même par une augmentation de la longueur d'onde d'absorption. Le naphthalène, composé de deux cycles benzéniques accolés, possède dix atomes engagés dans les états π et absorbe vers 300 nm. Cet effet combiné au positionnement des pics du benzène autour de 200 nm abonde dans le sens de notre attribution d'une nature $\pi \rightarrow \pi^*$ aux pics de la branche et de IHIC situés vers 240 nm. À propos des transitions $n \rightarrow \pi^*$, la comparaison des pics d'absorption du benzène et de la pyridine⁶ peut également nous apporter une confirmation de notre interprétation. L'existence d'un azote sur le cycle de la pyridine entraîne l'apparition d'un HOMO de nature Lone Pair 0.2.3. Cet état, comme l'illustre le schéma 2.21 provoque une augmentation de la longueur d'onde du premier pic d'absorption (par ordre de longueur d'onde décroissante) : de 256 nm il passe à 270 nm.

Conclusion

Les spectres expérimentaux nous ont donc permis de confirmer le lien que nous avons établi entre la structure électronique de IHIC et sa branche au voisinage de la séparation HOMO-LUMO. Réciproquement, nous avons pu déterminer la nature des bandes d'absorption des deux molécules : la partie située autour de 300 nm correspond à des transitions $n \rightarrow \pi^*$; les bandes autour de 240 nm aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Pour aller au-delà de cette interprétation, il nous faudrait employer des méthodes plus sophistiquées mettant notamment en jeu les interactions électron-électron. Il est en effet à noter qu'une interprétation correcte des spectres d'absorption UV de la molécule de benzène requiert un traitement en interaction de configurations [40]. La mise en oeuvre d'un tel arsenal pourrait sans doute aider à la compréhension des changements de couleur observés lors des réductions des deux espèces moléculaires.

2.5 Couplage électron-phonon et possibilité de supraconductivité de IHIC

Cette partie est consacrée à l'exposé des moyens mis en oeuvre pour calculer les paramètres clés de la supraconductivité dans notre cristal de pseudo-fullerènes dopés. Comme nous l'annonçons en introduction, nous calquons notre démarche sur celle utilisée pour l'étude des fullerides. Comme dans le chapitre (1), nous employons un modèle de couplage électron-phonon, de type BCS et travaillons dans l'hypothèse d'un couplage intermoléculaire négligeable devant le couplage intramoléculaire (l'exposé de ce modèle a été fait en 0.3.1). Le paramètre λ de la formule de MCMILLAN s'exprime alors comme le produit de deux contributions, d'une part le **couplage électron-phonon intramoléculaire** (noté V) et d'autre part la **densité d'états au niveau de FERMÍ du solide moléculaire dopé** ($N(E_F)$) (Expression (0.29)). La valeur de chacun de ces termes est calculée successi-

6. La pyridine est identique à un benzène si ce n'est qu'un des groupements CH a été remplacé par un atome d'azote.

vement dans les parties suivantes. Nous commençons par établir un lien entre les couplages électron-phonon de IHIC et sa branche. Ensuite nous calculons ce couplage de la branche. Puis nous abordons l'épineux problème des densités d'états. Enfin, nous compilons ces résultats pour augurer des propriétés supraconductrices d'un cristal de IHIC dopé.

2.5.1 Un problème plus simple, la branche

*Retour en
arrière, la
symétrie et IHIC*

Si la molécule de C_{60} et celle de IHIC ont des nombres d'atomes comparables (60 et 86, 43 sans H), il ne faut toutefois pas se fier à cette ressemblance pour comparer la difficulté de traitement de ces deux situations. La grande symétrie de C_{60} et la théorie des groupes rendent l'étude des propriétés électroniques et vibratoires de cette molécule relativement aisée. En ce qui concerne IHIC, nous savons qu'elle possède certains éléments de symétrie (un axe C_3 et un miroir), mais la situation est nettement plus complexe du fait que cette symétrie est faible par rapport au nombre d'atomes.

Néanmoins, symétrie peut nous aider à réduire le problème de la structure électronique à l'étude de la branche (Partie 2.2.2). En effet, ayant déterminé les états propres de la branche (du moins les états proches de la limite de remplissage), nous avons montré que les états de IHIC peuvent s'écrire comme des combinaisons linéaires d'états de branches, ces combinaisons respectant les opérations du groupe ponctuel de IHIC. Ainsi, considérant un état symétrique de la branche, c'est à dire un état symétrique par rapport au miroir qui sépare l'ensemble des atomes de la branche en deux parts égales, nous pouvons construire un état électronique propre de IHIC en reproduisant cette fonction sur chacune des branches. On réalise alors un état à la fois symétrique par rapport à ce même miroir et à l'axe d'ordre trois de la molécule complète. À partir d'un état de la branche, nous avons construit un état de la représentation A' de C_{3h} , le groupe de symétrie de IHIC. La même démarche s'applique aux modes propres de vibration.

*Et le couplage
électron-phonon*

Si les états électroniques et vibratoires de IHIC sont des combinaisons linéaires d'états de la branche, il devient possible de relier les valeurs de couplages électron-phonon intramoléculaires à celles d'une branche. Chaque état, électronique ou vibratoire, de la branche engendre trois états dans IHIC. La combinaison de ces différents états donne 27 éléments de matrice possibles. En négligeant le couplage entre différentes branches, on réduit ce nombre à 9 termes. Cette dernière hypothèse est tout à fait acceptable dans la mesure où la distance entre branches est comparable dans le cristal et dans IHIC : une branche voisine d'une autre dans une même molécule est par là même traitée comme une branche voisine dans la maille et l'abandon de la partie intermoléculaire nous fait également éliminer ce terme. En somme nous travaillons avec un cristal de branches dans l'hypothèse d'un couplage intramoléculaire. La normalisation des états électroniques et vibratoires à la molécule nous permet d'écrire :

$$V_{ihic} = \frac{1}{3} V_{branche} \quad (2.7)$$

Écrantage

La prise en compte du phénomène d'écrantage (introduit en 1.5.1) vient encore modifier ce rapport. Dans les trois modes de vibration engendrés à partir d'un même mode de la branche, un déplacement appartient à la représentation la plus symétrique (A'). Comme

dans le cas des fullerènes, ces modes symétriques vont être complètement écrantés par l'environnement cristallin si bien que seuls 2 des trois modes participent au couplage de IHIC. Le couplage écranté de IHIC est par conséquent réduit d'un facteur 2/3 et il nous reste, dans l'hypothèse d'un écran total :

$$V_{ihic} = \frac{2}{9} V_{branche} \quad (2.8)$$

2.5.2 Le couplage électron-phonon dans la branche

Les modes de vibrations de la branche

La branche telle que nous l'avons définie au paragraphe (2.1.2) possède 30 atomes. Chacun d'eux ayant trois degrés de liberté, il nous reste 90 possibilités de déplacement de l'ensemble. Six de ces déplacements correspondent à des mouvements globaux de la molécule : trois translations et trois rotations d'ensemble. Il nous reste donc $90-6=84$ modes propres de vibration. La faible symétrie de cette molécule ne permet pas un classement très avancé de ces mouvements vibratoires : tout comme les états électroniques, ils se regroupent en deux catégories, les symétriques et les non symétriques.

Le calcul numérique a été effectué dans le cadre de la DFT-LDA dont on a souvent eu l'occasion de vanter la capacité à reproduire correctement les géométries et les modes de vibration des molécules (voir partie 0.1.1). Les résultats de DMOL contiennent plusieurs groupes de modes facilement reconnaissables, en particulier les modes de haute fréquence (environ 3000 cm^{-1} caractéristiques des liaisons C-H. Signalons un autre ensemble de fréquences intéressantes, celles correspondant aux vibrations de la liaison C=N, que l'on retrouve également dans la gamme habituelle, c'est-à-dire aux alentours de 1650 cm^{-1} .

Les déplacements normaux sont normés à la molécule ce qui signifie que si $\vec{e}_n^{(p)}$ désigne le vecteur déplacement de l'atome n dans le mode p , nous avons la relation :

$$\sum_n |\vec{e}_n^{(p)}|^2 = 1 \quad (2.9)$$

Les états qui se couplent

Les états électroniques qui nous intéressent dans le cas de la branche sont ceux qui engendrent les premiers états vides dans IHIC. Il s'agit donc du premier et éventuellement du second état π^* de la branche selon leur séparation en énergie. Si cette valeur est faible devant l'élargissement occasionné par le passage à IHIC et au solide, il faudra considérer les deux états π^* de la branche comme des niveaux quasi dégénérés. Dans l'autre cas, ces deux états sont suffisamment séparés pour que les deux bandes résultantes dans le solide soient distinctes et alors seul le premier niveau de la branche (le LUMO) est à considérer. Dans une telle situation, IHIC possèdera trois états quasi-dégénérés. Rappelons que le cas du C_{60} est ici encore plus simple puisque nous avons affaire à un état trois fois dégénéré (t_{1u}) relativement séparé (environ 1eV) du deuxième groupe de niveaux vides (t_{1g}).

Le calcul et les différents résultats

Le calcul numérique a été réalisé conformément aux indications laissées dans la partie 0.3.3. Rappelons que le calcul de V nécessite l'application de la formule (0.29) qui consiste essentiellement en une trace de la matrice de couplage électron-phonon au carré ou encore en une somme des termes au carré.

Si les vibrations ont été calculées en LDA, la partie électronique du couplage a pu être évaluée de deux manières : d'une part en Liaisons Fortes (TB), d'autre part dans l'Approximation de la Densité Locale (LDA). Le calcul en TB repose sur le choix d'une évolution des éléments de matrice en fonction de la distance interatomique. Nous reprenons ici encore un jeu de paramètres employé par SCHLÜTER et al dans le cas du C_{60} [41], dans lequel la dépendance est une loi en puissance -2.8 pour chaque élément de matrice. La Table 2.4 regroupe la valeur du couplage obtenue en LDA et en TB et donne à titre comparatif les valeurs obtenues par les mêmes techniques pour la molécule de C_{60} . L'accord entre les deux techniques de calcul de la partie électronique est très bon, dans l'un et l'autre cas apparaissent quatre modes à contribution particulièrement importante. L'examen des déplacements normaux associés nous précise qu'il s'agit des modes de vibration des liaisons C=N ou des liaisons du cycle benzénique. Leur participation dominante au couplage s'explique par le fait que dans ces modes, ce sont les atomes concernés par les niveaux π qui se déplacent le plus. Notons que la valeur du couplage exprimée par molécule de IHIC apparaît comme étant légèrement supérieure à celle du couplage du C_{60} .

		IHIC	C_{60}
TB	V (meV)	58	49
	ω_{log} (cm^{-1})	883	946
LDA	V (meV)	63	52
	ω_{log} (cm^{-1})	1194	950

Table 2.4 - Résultats du couplage électron-phonon V de IHIC dans l'hypothèse intramoléculaire. Ces valeurs sont obtenues en calculant numériquement le couplage de la branche $V_{branche}$ et en appliquant la formule (2.8).

2.5.3 Densité d'états du cristal moléculaire

Le calcul de la densité d'états électroniques d'un cristal moléculaire pose des problèmes sérieux en raison de la difficulté de décrire correctement les interactions faibles qui existent entre les molécules. En admettant que les méthodes *ab initio* décrivent correctement ces interactions faibles, leur emploi est néanmoins freiné par la taille des systèmes : la plupart des cristaux moléculaires sont en effet construits à partir de mailles de grandes dimensions et à nombre élevé d'atomes. Néanmoins, afin de pouvoir comparer fullerène et pseudo-fullerène, il nous faut effectuer une telle estimation. Notre but étant avant tout comparatif, nous nous proposons de calculer cette densité d'états dans les deux cas en employant une même technique. Avant de préciser la manière dont nous avons pu aborder un tel problème dans IHIC, il nous faut revenir plus en détails sur la maille du solide cristallin qu'elle engendre. La maille cristalline du fullerite, c'est à dire du cristal moléculaire de C_{60} , est cubique à faces centrées. La cellule primitive a pour paramètre $a=10\text{\AA}$ et contient une

seule molécule soit 60 atomes. La maille cristalline de IHIC, qui est connue depuis 1989 [9] appartient au système hexagonal, le groupe d'espace est $R\bar{3}$. Cette maille de paramètres $a=b=30,284\text{\AA}$, $c=18,450\text{\AA}$ ne contient rien moins que 18 molécules soit 1548 atomes. Une vue selon l'axe c a été donnée Figure 2.7. Une telle complexité rend à l'heure actuelle tous les calculs *ab initio* impossible. Les techniques que nous avons mises en oeuvre sont donc basées sur des hamiltoniens effectifs, la plupart du temps calculés en liaisons fortes. Nous commencerons par donner une brève description des différentes techniques que nous avons employées avant de décrire plus complètement celle que nous avons retenue.

Des techniques autant qu'on en veut

*Les cycles
benzéniques*

Pour aborder le problème de la structure électronique du cristal de IHIC, nous avons d'abord choisi de ne conserver que les cycles aromatiques des branches. La raison de ce choix est double : d'une part, l'essentiel des états π de la branche est porté par le cycle et d'autre part, nous allégeons considérablement le problème puisque la branche n'est plus qu'un cycle, une molécule IHIC en compte trois et une maille cinquante quatre. L'élargissement, responsable de la formation de la bande de conduction dans le solide de IHIC dopé, s'obtenait alors en décrivant l'interaction des cycles benzéniques des branches au moyen d'un hamiltonien de type Liaisons Fortes, paramétrisé en ajustant des paramètres sur des calculs *ab initio*. Malheureusement, les cinquante-quatre cycles diffèrent trop radicalement de la maille de IHIC : les deux états de la branche qui nous intéressaient le plus, proviennent d'un même état deux fois dégénéré du benzène. Traiter un cristal de benzène plutôt que de IHIC, c'est étudier l'élargissement d'un niveau deux fois dégénéré plutôt que celui de deux niveaux faiblement séparés en énergie. Il s'est avéré que cette séparation était trop grande pour que cette description convienne. D'importantes différences se manifestèrent déjà entre les niveaux d'une molécule de IHIC et ceux d'un système de trois cycles.

Paires de IHICs

Un examen plus approfondi de la maille nous a montré que les paires de molécules premières voisines sont assez peu nombreuses ce qui suggère de traiter l'ensemble par des hamiltoniens de paires eux-mêmes calculés en LDA. Nous avons donc essayé de construire un hamiltonien effectif de paires, basé sur des résultats LDA d'interaction entre deux molécules. Connaissant les énergies et fonctions propres de la paire ainsi que les fonctions d'une molécule isolée, nous avons pu par un changement de base construire la matrice d'interaction des niveaux de la paire de molécules. L'interaction entre états π est cette fois réelle puisque ce sont des molécules entières qui composent ces paires. Chaque molécule de la maille possède une voisine à $8,61\text{\AA}$, deux à $9,26\text{\AA}$ et deux encore à $9,54\text{\AA}$. Les autres étant nettement plus éloignées, nous nous sommes limités à ces trois principaux types de paires. La matrice d'interaction totale dans la maille fut ensuite déduite de ces résultats en prenant en compte le nombre de paires de chaque type contenues dans la maille. Là encore une difficulté a surgi : les résultats LDA sur lesquels étaient basés nos calculs se sont révélés des plus suspects. Le très grand nombre d'atomes mis en jeu dans une paire de IHICs ($2 \times 86 = 172$) ne nous a pas autorisés à employer une autre base que la minimale ainsi qu'un paramètre d'intégration moyen (option Mesh Medium). Or, cette base est reconnue insuffisante pour toute prédiction *quantitative* (voir partie 0.1.1). À ce premier point s'ajoute une seconde difficulté de « taille ». Les paires de molécules correspondant à des dispositions de la maille cristalline en ont été extraites. Rappelons que les coordonnées

d'une molécule obtenues à partir des données de Cambridge sont loin d'être optimisées (nous avons dû reconstruire la molécule puis l'optimiser pour obtenir une géométrie stable en LDA. Voir paragraphe 2.2.1). Cette différence de géométrie joue ici encore un rôle très net et ce point illustre la grande dépendance des résultats *ab initio* sur la géométrie de départ.

Tout cela pour rien ?

En dépit de ces difficultés, les résultats LDA s'accordent à montrer combien l'interaction entre les deux séries de trois niveaux est faible. Ajoutons que les trois paires de IHICs, calculées en TB avec les paramètres moléculaires de la section (2.2.1), prévoient le même comportement bien que les deux états de la branche qui sont à l'origine de ces six niveaux soient davantage rapprochés (cette différence LDA-TB se retrouve sur la Figure 2.8).

Une dernière technique, la bonne ?

Afin d'aboutir, nous sommes revenus à l'idée d'un hamiltonien d'interaction de type liaisons fortes. Cette fois nous n'avons plus réduit les branches à des cycles mais à des fragments de branches comportant les dix atomes impliqués dans le système π (Nous avons montré que les états π de la branche s'étalent sur ces dix atomes au paragraphe 2.2.2). En procédant ainsi, nous nous mettons à l'abri de la difficulté que nous avons rencontrée avec les cycles puisque ce morceau de branche brise lui-même la symétrie du cycle et les deux niveaux ne sont plus dégénérés. La branche à dix atomes engendre une IHIC en ayant trente et la maille est elle-même réduite à 540 atomes.

Le hamiltonien TB (H_{TB}) du système peut se mettre sous la forme :

$$H_{TB} = \sum_m \sum_{\substack{\pi \\ \text{états } \pi}} \epsilon_\pi c_{n\pi}^+ c_{n\pi} + \sum_{\substack{(m,m') \\ m \neq m'}} \sum_{(\pi,\pi')} V_{m\pi,m'\pi'} c_{m\pi}^+ c_{m'\pi'} \quad (2.10)$$

où m parcourt l'ensemble des branches, π désigne l'un ou l'autre des deux états π LUMO de la branche, ϵ_π est l'énergie de l'état π . L'interaction entre états π de molécules différentes, désignée dans le hamiltonien précédent par $V_{m\pi,m'\pi'}$, se réécrit en remplaçant les états π par les combinaisons linéaires d'orbitales p , repérées par la molécule et l'atome qui la porte ($|m, j \rangle$). Le terme d'interaction devient :

$$V_{m\pi,m'\pi'} = \sum_{i,j} (c_i^\pi)^* c_j^{\pi'} \langle m, i | V | m', j \rangle \quad (2.11)$$

où les c_i^π désignent les coefficients de la combinaison linéaire d'orbitales p de l'état π . Lorsqu'il est porté par la molécule m , cet état est combinaison des fonctions $|m, i \rangle$. L'élément de matrice qui apparaît dans l'expression (2.11) est l'intégrale de transfert entre deux orbitales p situées sur les atomes i et j appartenant respectivement aux molécules m et m' . Le formalisme à deux centres de HARRISON (cf. 0.1.2) permet d'écrire l'intégrale de transfert entre deux fonctions p séparées d'un vecteur \vec{R} de la manière suivante :

$$V_{ij}(\vec{R}) = [V_\sigma(R) - V_\pi(R)] (\vec{r}_i \cdot \vec{r}) (\vec{r}_j \cdot \vec{r}) + V_\pi(R) (\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j) \quad (2.12)$$

où le vecteur \vec{r} est le vecteur unitaire de la direction qui joint l'atome i à l'atome j , R est la distance qui les sépare (la norme de \vec{R}), \vec{r}_i et \vec{r}_j représentent les vecteurs unitaires donnant la direction de l'orbitale p pour chacun des sites.

Les
paramétrisations

La paramétrisation intervient dans l'expression des fonctions de R que sont V_σ et V_π . Soucieux d'obtenir une comparaison entre IHIC et C_{60} , nous avons adopté deux des paramétrisations employées pour l'étude des fullerides. La première extraite de la référence [41] adopte une même dépendance pour tous les éléments de matrice, une loi en puissance dont l'exposant est -2,8. Ainsi, les deux quantités précédentes s'écrivent :

$$V_\sigma(R) = V_{\sigma_0} \left(\frac{R}{R_0} \right)^{-2.8} \quad V_\pi(R) = V_{\pi_0} \left(\frac{R}{R_0} \right)^{-2.8} \quad (2.13)$$

Les constantes de ces expressions prennent les valeurs suivantes :

Table 2.5 - Paramètres de liaisons fortes de GOODWIN.

Paramètre	Valeur Goodwin
V_{σ_0}	5,66 eV
V_{π_0}	-1,83 eV
R_0	1,55 Å

La seconde provient de SATPATHY et a été optimisée pour reproduire la structure de bandes des fullerides obtenue en LDA [42]. Les dépendances sont cette fois exponentielles avec la distance :

$$V_\sigma(R) = -4V_\pi(R) = \left(\frac{R}{R_0} \right) V_0 \exp[-(R - R_0)/L] \quad (2.14)$$

où $L=0.505\text{Å}$, $V_0=0.90\text{eV}$ et $R_0=3.00\text{Å}$.

Les états π
suffisent-ils ?

Pour l'une et l'autre lois, il fallut dans un premier temps s'assurer que l'approximation qui consiste à ne retenir que les niveaux π de la branche était bonne. Pour ce faire, nous avons comparé dans quelques situations simples les résultats donnés par un programme complet de liaisons fortes (prenant en compte toutes les orbitales atomiques) et le programme ne calculant que l'interaction des états π de chaque branche. Ces configurations tests furent une IHIC et les trois paires de IHIC premières voisines. Dans chacun des cas, les IHICs furent remplacées par les trois branches indépendantes à dix atomes. Contrairement à ce qui se produit pour l'étude des seuls cycles benzéniques, l'accord fut de très bonne qualité, ce qui confirme une nouvelle fois l'importance de la délocalisation des états π le long de la branche.

Un calcul
identique sur C_{60}

La validation du modèle passe par une comparaison avec le cas du C_{60} . La densité d'états du fullerite⁷ fut calculée par un programme TB employant les mêmes paramétrisations que le programme d'interaction des branches. La cellule adoptée fut la maille rhomboédrique de paramètre $a=10\text{Å}$ ne comprenant que 60 atomes (cellule élémentaire de la maille cubique à faces centrées de paramètre $a=14,1\text{Å}$). Adopter cette maille, c'est négliger l'orientation relative des sphères. Ce choix est motivé par notre recherche d'une simple estimation de la densité d'états calculée dans les mêmes conditions que pour IHIC. Cet argument justifie également le fait que nous avons travaillé sur la maille non dilatée, puisque nous ignorons tout de la structure cristalline du solide de IHIC dopé, nous comparons les structures électroniques des solides non dopés. Quatorze points \vec{k} spéciaux furent nécessaires pour ne plus observer de modifications majeures de la densité d'états du fullerite, six pour la maille de IHIC.

Les résultats

La figure 2.22 donne la densité d'états de IHIC calculée dans ces conditions pour

7. Le fullerite est le solide de C_{60} non dopé

chacune des paramétrisations. La séparation des six premiers niveaux en deux groupes de trois est maintenue puisque nous observons deux bandes relativement bien séparées. La largeur de la première bande, voisine de 0,3 eV est à comparer à celle du cristal de C_{60} proche de 0,5 eV. Cette différence de largeur et l'égalité des dégénérescences des niveaux (3 dans les deux cas) suffit à comprendre que la densité d'états pourra être plus importante dans un cristal de IHIC que dans un fullerite.

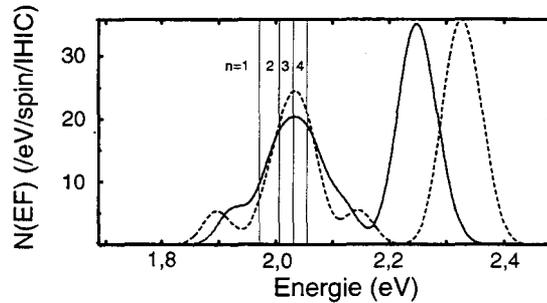


Figure 2.22 - Densité d'états du solide non dopé de IHIC obtenue en Liaisons Fortes. Les deux courbes correspondent aux deux types de paramétrisations: (1) Loi puissance (trait plein)- (2) Loi exponentielle (trait en pointillés). La position du niveau de Fermi pour différents dopages est indiquée par un trait vertical fin repéré par le nombre d'électrons par molécule (n) correspondant.

Quantifions cette différence en comparant les densités d'états pour diverses valeurs de dopages. En considérant trois électrons par C_{60} , nous obtenons une densité d'états de 14 /eV/spin/ C_{60} . Notons que cette valeur ne correspond pas exactement au pic. En ce qui concerne IHIC, nous regroupons les valeurs pour des dopages allant de un à quatre électrons par molécule dans la table 2.6.

Nb électrons	Loi puissance	Loi exponentielle
1	9.6	6.6
2	18.1	19.0
3	20.4	24.3
4	19.2	21,1

Table 2.6 - Densités d'états du cristal de IHIC pour différents dopages. Ces valeurs sont à comparer avec celles obtenues dans les mêmes conditions pour le fullerite à trois électrons par C_{60} , égales respectivement à 14 et 17 états/eV/spin/ C_{60} .

En admettant un dopage à deux électrons par cryptant ou plus, la valeur de la densité d'états du cristal de IHIC dopé est supérieure à celle de la phase A_3C_{60} . Le dopage à deux électrons est particulièrement intéressant puisqu'il possède une existence expérimentale. Les études de spectroscopie et d'électrochimie ont en effet établi la possibilité de transférer deux électrons à IHIC en solution [32]. Dans le cas d'un dopage à un seul électron par molécule, la valeur prédite est par contre inférieure à celle de la phase fulleride à trois alcalins.

Conclusion

De ces diverses considérations et des grandes difficultés que nous avons rencontrées dans l'établissement de ces densités d'états, nous déduisons que IHIC solide présentera une valeur du paramètre $N(E_F)$ voisine voire supérieure à celle des A_3C_{60} pour un dopage

suffisant. Ajoutons une nouvelle fois combien il faut être prudent vis-à-vis de ce résultat qui ne concerne que les mailles non dopées. L'effet des dopants peut être de deux types : ou bien ils dilatent la maille et entraînent ainsi une augmentation de $N(E_F)$; ou bien conduisent le cristal à adopter une nouvelle géométrie et le calcul est à refaire. À l'heure où sont écrites ces lignes aucune information cristalline n'existe à propos des échantillons dopés.

2.5.4 De la supraconductivité de IHIC

Comparaison des
 λ

Revenons en arrière en nous souvenant que le modèle BCS de la supraconductivité nous conduit à estimer la température critique à l'aide de la formule de MCMILLAN (formule 0.20). L'un de ses paramètres clés est $\lambda = N(E_F) \cdot V$. Comparons dans un premier temps les valeurs de ce paramètre pour IHIC et C_{60} . Pour cette dernière, $V = 50$ meV et nous considérons que la densité d'états dans K_3C_{60} vaut 14/eV/spin/mol. Il en résulte $\lambda = 0,7$. Pour IHIC, la compilation des tables 2.4 et 2.6 conduit à la double inégalité suivante : $0,56 < \lambda < 1,18$. Ces valeurs correspondent à la valeur TB du couplage électron-phonon et à la première paramétrisation du calcul de la densité d'états (précisément celle qui donne la valeur 14 pour le fulleride). La première valeur a été obtenue pour un dopage à un électron par molécule. Pour tous les autres dopages du tableau 2.6, λ dépasse 1. C'est en particulier le cas de la phase ayant une existence expérimentale et identifiée comme dopée à deux électrons par molécule.

Autres
paramètres

Les autres paramètres importants de la formule de MCMILLAN sont la fréquence moyenne de vibration ω_{log} et μ . La valeur du premier est sensiblement la même pour le véritable fullerène et le pseudo (elle sont présentées dans la table 2.4). Ainsi, ce paramètre ne devrait pas influencer la valeur des températures critiques. Le choix de la valeur du second paramètre a posé de sérieux problèmes dès l'application du modèle de supraconductivité au cas des C_{60} . Ce pseudopotential de Coulomb est considérablement réduit dans un supraconducteur normal en raison de la différence d'énergie existant entre les électrons et les phonons. L'étroitesse des bandes électroniques des cristaux moléculaires rend ces deux énergies beaucoup plus voisines. De nombreux auteurs ont alors estimé que μ ne devait pas être réduit à sa valeur habituelle. GUNNARSSON et al. [43] ont montré que μ est faiblement renormalisé par les autres bandes mais que l'interaction coulombienne intrabande est fortement réduite par le l'écrantage métallique. Ainsi la valeur non renormalisée du paramètre, μ est trouvée inférieure à 0,4. Cet argument tient tout autant dans notre cas et afin de poursuivre notre comparaison des deux cristaux moléculaires, nous adoptons une même valeur pour μ^* choisie de sorte que la valeur de λ du fullerène redonne la température critique expérimentale ($\mu^* = 0.2$ [41]).

Et T_c ?

Combinant l'ensemble des éléments qui interviennent dans la formule de MCMILLAN, nous sommes en mesure de « prévoir » la température critique d'un cristal dopé de IHIC. Pour tenir compte des différentes possibilités de dopage, nous calculons cette valeur pour les densités d'états de la table 2.7. Les variations que nous notions sur la valeur de λ sont encore amplifiées par l'exponentielle de la formule de MCMILLAN. En admettant un μ^* identique nous obtenons pour la plupart des dopages une valeur très supérieure aux 18 K

Nb électrons	λ	T_c (K)
1	0,56	5
2	1,05	74
3	1,18	94
4	1,11	85

Table 2.7 - *Température critique d'un cristal dopé de IHIC. La dépendance de T_c avec le dopage provient de la densité d'états $N(E_F)$ au niveau de Fermi qui intervient dans λ .*

des K_3C_{60} . C'est en particulier le cas de la phase à deux électrons par molécule.

*Côté
expérimental?*

Il ne saurait y avoir meilleure suite à un tel tableau que l'énoncé d'une confirmation expérimentale. Malheureusement, il nous faudra nous contenter de résultats fragmentaires: des mesures d'absorption microondes à bas champ (expérience connue sous le nom de LFMA) révèlent sur un échantillon dopé au Rubidium une température critique de 50K. Ceux-ci ont pu être obtenus sur une douzaine de poudres cristallines. Malheureusement, ils n'ont pu être confirmés à l'heure actuelle par d'autres types de mesure (résistivité, susceptibilité magnétique,...) Il reste donc encore de nombreuses études à faire avant d'arriver à une confirmation éventuelle.

Bibliographie

- [1] J.M. LEHN, *Accounts of Chemical Research* **11**, 49 (1978).
- [2] H.E. SIMMONS et C.H. PARK, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2428 (1968).
- [3] J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6700 (1975).
- [4] J.M. LEHN, *Structure and Bonding* **16**, 1 (1973).
- [5] J. JAZWINSKI, J.M. LEHN, D. LILIENBAUM, R. ZIESSEL, J. GUILHEM et C. PASCARD, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1691 (1987).
- [6] M.G.B. DREW, D. MCDOWELL et J. NELSON, *Polyhedron* **7**, 2229 (1988).
- [7] R. ABIDI, F. ARNAUD-NEU, M.G.B. DREW, S. LAHÉLY, D. MARRS, J. NELSON et M.J. SCHWING-WEILL, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** 2747 (1996).
- [8] *Aspects de la chimie des composés macrocycliques*, B. DIETRICH, P. VIOUT et J.M. LEHN, Savoirs Actuels, Interéditions/Editions du CNRS (1991).
- [9] V. MCKEE, W.T. ROBINSON, D. MCDOWELL et J. NELSON, *Tetrahedron Letters* **30**, 7453 (1989).
- [10] T. HASHIZUME, K. MOTAI, X.D. WANG, H. SHINOHARA, Y. SAITO, Y. MARUYAMA, K. OHNO, Y. KAWAZOE, Y. NISHINA, H.W. PICKERING, Y. KUK et T. SAKURA, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2959 (1993).
- [11] Y.Z. LI, J.C. PATRIN, M. CHANDLER, J.H. WEAVER, K. KIKUCHI et Y. ACHIBA, *Phys. Rev. B* **47**, 10867 (1993).
- [12] W.B. CALDWELL, K. CHEN, C.A. MIRKIN et S.J. BABINEC, *Langmuir* **9**, 1945 (1993).
- [13] L. MARQUEY, A. DEVOS, D. STIEVENARD, M. LANNOO, *Supramolecular Science* **4**, (1996).
- [14] L.A. GIRIFALCO, *J. Phys. Chem.* **96**, 858, (1992).
- [15] CH. GIRARD, PH. LAMBIN, A. DEREUX et A.A. LUCAS, *Phys. Rev. B* **49**, 11425 (1994).
- [16] P.A. GRAVIL, M. DEVEL, PH. LAMBIN, X. BOUJU, CH. GIRARD et A.A. LUCAS, *Phys. Rev. B* **53**, 1622 (1996).
- [17] J.M. LEHN, *Pure Appl. Chem.* **52**, 2303 (1980).
- [18] L. ECHEGOYEN, E. PÉREZ-CORDERO, JB REGNOUF DE VAINS, C. ROTH et J.M. LEHN, *Inorg. Chem.* **32**, 572 (1993).
- [19] Cambridge Structural Database, F.H. ALLEN et O. KENNARD, *Chemical Design Automation New* **8**, 31-37 (1993).
- [20] L. GOODWIN, *J. Phys. C* **3**, 3869 (1991).
- [21] H. TAKEMURA, T. HIRAKAWA, T. SHINMYOZU et T. INAZU, *Tetrahedron Letters* **25**, 5053 (1984).
- [22] A. POCCHETINO, *Acad. Lincei. Rendiconti* **15**, 355 (1906).

- [23] D.D. ELEY, *Nature* **162**, 819 (1948).
- [24] H. AKAMATU et H. INOKUCHI, *J. Chem. Phys.* **18**, 810 (1950).
- [25] J.D. WRIGHT, *Molecular crystals*, Cambridge University Press (1994).
- [26] A.H. HERMANN et A. REMBAUM, *J. Polym. Sci. C*, 107 (1967); H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. MACDIARMID, C.K. CHIANG et A.J. HEEGER, *Chem. Commun.*, 587 (1977); C.K. CHIANG, C.R. FINCHER, Y.W. PARK, A.J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, S.C. GAU et A.G. MACDIARMID, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [27] D.E. PAUL, D. LIPKIN et S.I. WEISSMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 116 (1955).
- [28] W.A. HOLMES-WALKER et A.R. UBBELOHDE, *J. Chem. Soc.*, 720 (1954).
- [29] S.I. WEISSMAN, T.R. TUTTLE, JR, et E. DE BOER, *J. Phys. Chem.* **61**, 28 (1957); E. DE BOER, et S.I. WEISSMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4549 (1958)
- [30] F. DIEDERICH ET R.L. WHETTEN, *Accts. Chem. Res.* **25**, 119 (1992); pour une revue, voir *Solid State Physics* **48**, 133-142 (1994).
- [31] K.H.J. BUSCHOW, J. DIELEMAN et G.J. HOIJTINK, *J. Chem. Phys.* **42**, 1993 (1965).
- [32] F. DEMOL, *Thèse de doctorat*, à paraître.
- [33] R.C. HADDON, *Science* **261**, 1545 (1993).
- [34] M. SOLA, J. MESTRES et M. DURAN, *J. Phys. Chem.* **99**, 10752 (1995).
- [35] L. ECHEGOYEN, A. DECIAN, J. FISCHER et J.M. LEHN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 838 (1991).
- [36] R.C. BOEHM, R.J. RENCOSOK, J.F. HARRISON et T.A. KAPLAN, *J. Phys. Chem.* **98**, 6972 (1994).
- [37] T. KAJIMOTO ET J. TSUJI, *J. Org. Chem.* **48**, 1685 (1983).
- [38] H. SUZUKI, *Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules*, Academic Press, New York - Londres (1967).
- [39] Le chapitre 10 de la référence précédente pose le problème de l'interprétation des spectres électroniques à partir d'une méthode LCAO simple.
- [40] L. SALEM, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W.A. Benjamin, Inc., Advanced Book Program (1966). Plus précisément, le paragraphe 7.5 pp 370-372.
- [41] M. SCHLÜTER, M. LANNOO, M.F. NEEDELS, G.A. BARAFF et D. TOMANEK, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1473.
- [42] S. SATPATHY, V.P. ANTROPOV, O.K. ANDERSEN, O. JEPSEN, O. GUNNARSSON et A.I. LIECHTENSTEIN, *Phys. Rev. B* **46**, 1773 (1992).
- [43] O. GUNNARSSON et G. ZWICKNAGL, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 957 (1992).

Chapitre 3

Généralisation du modèle à une famille de molécules aromatiques

Nous débutons ici une quatrième partie consacrée à l'extension du calcul du couplage électron-phonon à d'autres cristaux moléculaires. La partie précédente, entièrement consacrée au pseudo-fullerène baptisé IHIC, nous a surtout dévoilé toute la complexité d'une telle étude lorsqu'elle est appliquée à un cryptant. En particulier, elle ne permet pas de dégager aisément les différences marquantes entre pseudo et véritable C_{60} . Nous appliquons donc ici le modèle à toute une famille de molécules, plus ou moins sophistiquées, mais toujours beaucoup plus simples que IHIC de manière à essayer de dégager de grandes tendances.

Et si le point de départ nous avait induits en erreur? Nous sommes en effet partis de l'idée qu'il fallait quelque chose qui ressemble à un fullerène. Mais ressembler ne signifie pas nécessairement avoir deux formes géométriques aussi voisines que possible. En particulier, avons-nous réellement besoin d'étudier des molécules en forme de cage, lesquelles sont nécessairement compliquées dès lors qu'on sort des exceptions géométriques? Autrement dit, n'aurions-nous pas dû voir en la molécule de C_{60} d'abord une molécule aromatique plutôt qu'un cryptant?

L'affirmative à une telle question nous redirige vers des molécules qui combinent aromaticité et simplicité, et notamment l'exemplaire que nous avons déjà rencontré à multiples reprises, le benzène. Peut-on réellement faire de la molécule de A. KEKULÉ un pseudo-fullerène? La recherche d'une réponse à cette question va occuper la première des parties de ce troisième chapitre (Partie 3.1). Avec ce nouveau point de départ qu'est le benzène, toute une famille de molécules aromatiques simples se présenteront à nous et nous étendrons le calcul du couplage électron-phonon à chacune d'elles (Partie 3.2). Enfin, nous induirons de ces résultats quelques lois générales gouvernant le couplage électron-phonon dans le domaine des cristaux moléculaires (Partie 3.3).

3.1 Le cas du benzène

3.1.1 Le benzène, c'est le C_{60} du XIX^e siècle!

Comparaison du C_{60} et du benzène

Dans notre chapitre d'introduction à la supraconductivité des fullerides, nous évoquions déjà une comparaison historique entre deux grands hommes de l'histoire de la chimie : d'un côté H. KROTO, co-découvreur de la molécule de C_{60} et de l'autre A. KEKULÉ, inventeur de l'anneau benzénique. Nous nous intéressons ici à la molécule de benzène et nous faisons fonctionner la comparaison précédente en sens inverse : désormais nous considérons la molécule de benzène comme une sorte de fullerène avant l'heure, le fullerène

du XIX^e siècle. Un tel anachronisme réclame quelques justifications. Tout d'abord, nous avons affaire à deux molécules carbonées. L'existence d'atomes d'hydrogène dans celle de KEKULÉ ne saurait perturber notre comparaison, admettons simplement qu'elle traduit la différence de dimension qui existe entre les deux structures : dans le C₆₀, chaque atome de carbone possède trois voisins, il n'est nullement besoin d'hydrogène pour stabiliser davantage l'édifice; au contraire, le benzène est une structure bidimensionnelle et la tétravalence du carbone exige qu'une troisième liaison soit créée. Le faible nombre d'atomes de carbone disponible ne permettait pas de satisfaire ces valences par un troisième voisin carboné, ce sont donc les hydrogènes qui s'en chargent. Un autre point commun se retrouve dans la topologie des deux molécules : toutes deux se présentent comme des systèmes fermés. L'hexagone du benzène est une structure cyclique à deux dimensions tout comme la cage du fullerène en est une à trois dimensions. Autre point remarquable, l'existence d'états électroniques délocalisés. Nous nous sommes déjà penchés sur cette ressemblance des deux molécules (1.2.2) : historiquement, la notion d'état π est née de la découverte de la structure atomique du benzène par l'initiateur du principe de tétravalence du carbone. C'est ce même principe qui justifie de l'existence d'états similaires pour la molécule de C₆₀. On pourrait encore préciser que l'introduction d'électrons supplémentaires dans la structure électronique de l'une ou l'autre molécule devrait s'accompagner d'un effet JAHN-TELLER puisque toutes deux ont un LUMO dégénéré d'un point de vue orbital (dégénérescence deux pour le benzène, trois pour le C₆₀).

Pourquoi utiliser la comparaison à l'envers ?

S'il fallait ajouter un argument à la liste précédente, nous pourrions préciser que toutes deux ont marqué l'Histoire des Sciences. Ce parallèle justifierait l'appellation « benzène du XX^e siècle » pour C₆₀. Néanmoins nous préférons, dans cette partie, employer l'expression à l'envers en qualifiant le benzène de « C₆₀ du XIX^e ». Si le premier sens traduit aisément l'aromaticité de la cage de C₆₀, le second laisse augurer de propriétés jamais soupçonnées pour la plus connue des molécules aromatiques : pourquoi la supraconductivité des fullerides ne pourrait-elle être transposée dans des cristaux dopés de benzène ? Dans le vocabulaire de la partie 1.5.4, nous pourrions reformuler cela en disant : le benzène ne constituerait-il pas un exemple de pseudo-fullerène ?

Prudence...

Que ce soit clair, nous n'affirmons pas que la supraconductivité doit pouvoir être observée dans un cristal de benzène tout comme elle peut l'être dans un fulleride. Simple-ment, nous émettons l'idée que si les hypothèses nécessaires à l'obtention d'un tel cristal moléculaire se limitent à celles évoquées ci-dessus, une telle conclusion devrait être permise. L'absence d'une telle vérification ne saurait traduire l'absurdité de nos propos mais au contraire nous enseigner la nécessité de revoir certaines de nos hypothèses ou encore d'isoler une autre propriété nécessaire à la supraconductivité. Nous jouons donc le jeu en présupposant que ces points communs suffisent à faire du C₆H₆ un pseudo-fullerène et nous employons notre modèle pour décider s'il en fera un bon ou un mauvais. Dans un premier temps nous calculons le couplage électron-phonon analytiquement et numériquement. Ensuite nous calculons la densité d'états du solide moléculaire de benzène. Puis, nous nous intéressons aux possibilités de dopage, tant au niveau moléculaire (la réduction) qu'au niveau du solide. Enfin, ces résultats nous permettent de comparer benzène et fullerène et de conjecturer sur une éventuelle supraconductivité des solides dopés de benzène.

Organisation de la partie

3.1.2 Un calcul analytique du couplage électron-phonon

Autre approche des états électroniques : quand Hückel devient Liaisons Fortes

La structure électronique du benzène peut s'établir en prenant pour point de départ la géométrie plane de la molécule et la tétravalence du carbone. Une telle géométrie n'est compatible qu'avec une hybridation sp^2 décrivant les liaisons covalentes qui maintiennent les douze atomes ensemble. L'orbitale p de chaque atome de carbone qui n'est pas engagée dans ces liaisons σ est pour cette raison perpendiculaire au plan de l'hexagone. Ces six orbitales se recouvrent faiblement et engendrent de cette façon des états délocalisés sur le cycle complet.

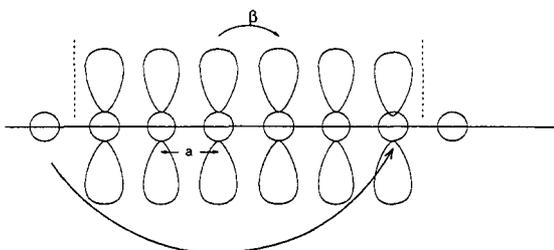


Figure 3.1 - Condition périodique forte sur une chaîne linéaire d'atomes.

La chaîne
linéaire

Plutôt que d'examiner une molécule ayant une symétrie D_{6h} , nous traitons le benzène comme une chaîne linéaire avec une condition de périodicité cyclique, dont la maille comprend un atome ne portant qu'une seule fonction (la fonction p pendante)¹. Convenons de désigner par $|n\rangle$ la fonction portée par l'atome n . Alors les solutions du hamiltonien de liaisons fortes (dans les hypothèses du modèle de HÜCKEL) sont des états de BLOCH caractérisés par un nombre d'onde k et notés par conséquent $|k\rangle$:

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=0}^5 e^{ikna} |n\rangle \quad (3.1)$$

où a désigne la distance inter-atomique dans la molécule.

L'équation séculaire se résout simplement en projetant $H - E_k \cdot I |k\rangle$ sur l'état $|0\rangle$. En négligeant les recouvrements et en limitant l'interaction aux atomes premiers voisins, il reste :

$$\langle 0 | H - E_k \cdot I | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\langle 0 | H - E_k \cdot I | 0 \rangle + \langle 0 | H - E_k \cdot I | 1 \rangle e^{ika} + \langle 0 | H - E_k \cdot I | -1 \rangle e^{-ika} \right) \quad (3.2)$$

En considérant les termes d'énergie atomique (E_p) et de champ cristallin (α) comme référence et en introduisant β pour désigner l'intégrale de transfert entre fonctions portées par des atomes premiers voisins, les énergies propres s'écrivent :

$$E_k = 2\beta \cos(ka) \quad (3.3)$$

1. C'est pourquoi nous désignons ce changement d'approches comme un passage de Hückel à Liaisons Fortes, deux techniques pourtant similaires puisque nous les employons avec les mêmes hypothèses.

La condition de cyclicité s'accompagne d'une quantification des valeurs permises pour k :

$$k = \frac{2p\pi}{6a} \text{ où } p \in \{0, \dots, 5\} \quad (3.4)$$

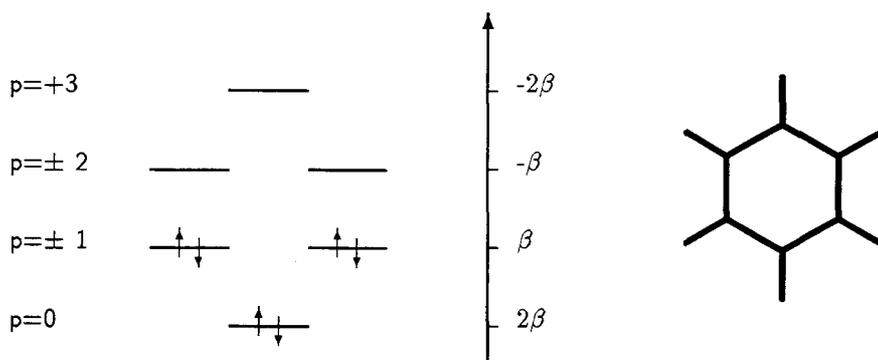


Figure 3.2 - Niveaux de la molécule de benzène dans un modèle de HÜCKEL.

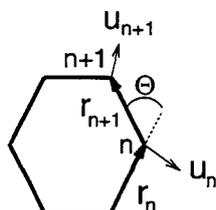
HOMO-LUMO

L'énergie d'un état de nombre d'onde k est en $\cos ka$ si bien que le nombre d'onde opposé correspond à un autre état, de même énergie. En particulier, le remplissage des niveaux nous donne un HOMO et un LUMO deux fois dégénérés. Conservant l'idée de dopage des fullerides, nous pouvons choisir de regarder le couplage électron-phonon des états de la bande engendrée par ce LUMO. Dans notre modèle de couplage intramoléculaire, nous avons donc à calculer le couplage électron-vibration dans la base de ces deux états LUMO qui correspondent aux valeurs $p = \pm 2$.

Les vibrations moléculaires dans un modèle simplifié

Le modèle

Après cette première partie consacrée aux électrons, il nous faut aborder l'étude des phonons, second maillon de notre couplage électron-phonon. Ces phonons, comme dans le cas du fullerite sont ramenés aux vibrations moléculaires et afin de pouvoir écrire des résultats formels jusqu'au bout, nous résolvons un modèle simplifié de vibrations. Nous admettons l'existence d'un ressort de constante de force K entre chaque paire d'atomes de carbone voisins dans la molécule. Nous négligeons l'effet des vibrations C-H et les contributions dues aux variations angulaires. À chaque atome n du cycle nous pouvons associer un déplacement \vec{u}_n et nous désignons par \vec{r}_n le vecteur unitaire de la liaison entre les atomes n et $n + 1$.



L'allongement de cette liaison, noté d_n peut alors s'écrire :

$$d_n = (\vec{u}_{n+1} - \vec{u}_n) \cdot \vec{r}_n \quad (3.5)$$

Dans le modèle simplifié où nous nous plaçons, la relation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$-M\omega^2 \vec{u}_n = K(d_n \vec{r}_n - d_{n-1} \vec{r}_{n-1}) \quad (3.6)$$

La même réécrite à l'ordre $n + 1$ et combinée à la première donne :

$$-M\omega^2 (\vec{u}_{n+1} - \vec{u}_n) = K(d_{n+1} \vec{r}_{n+1} - 2d_n \vec{r}_n + d_{n-1} \vec{r}_{n-1}) \quad (3.7)$$

Projetée sur la liaison repérée par \vec{r}_n cette relation nous donne :

$$-\frac{M\omega^2}{K}d_n = \cos\theta d_{n+1} - 2d_n + \cos\theta d_{n-1} \quad (3.8)$$

où $\theta = \frac{\pi}{3}$ est l'angle entre deux \vec{r}_n successifs.

La périodicité le long de la chaîne nous amène à introduire alors les transformées de FOURIER des déplacements d_n :

$$d(q) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=0}^5 d_n e^{iqna} \quad (3.9)$$

Le nombre d'onde q appartient à la première zone de BRILLOUIN du système c'est-à-dire est quantifié par la même condition cyclique que les niveaux électroniques (Eq. 3.4). Autrement dit, l'état de nombre d'onde q peut être repéré de manière équivalente par l'entier p tel que $q = \frac{p\pi}{3a}$.

Les pulsations

L'introduction de ces $d(q)$ dans l'équation de récurrence sur d_n (Eq. 3.8) permet d'obtenir l'expression des pulsations $\omega(q)$ (ou ω_p) :

$$\omega^2(q) = \frac{K}{M} (2 - \cos(q \cdot a)) \quad (3.10)$$

Dans le mode q , d_n s'écrit simplement en fonction de $d(q)$, en recourant à une transformée de FOURIER inverse :

$$d_n = \frac{1}{\sqrt{6}} d(q) e^{-iqna} \quad (3.11)$$

La normalisation du mode de vibration à toute la molécule s'écrit :

$$\sum_{n=0}^5 |\vec{u}_n|^2 = 1 \quad (3.12)$$

Relation utile

En injectant les \vec{u}_n déduits de l'Eq. (3.6) dans (3.12) et en utilisant la transformée de FOURIER inverse (Eq. 3.11), nous obtenons pour $d(q)$ correspondant à cette condition de normalisation :

$$|d(q)| = \sqrt{2 - \cos(q \cdot a)} \quad (3.13)$$

Le couplage électron-phonon

Expression de V

Il s'agit cette fois de calculer le couplage entre les premiers états vides, le LUMO de dégénérescence 2, occasionné par les déformations de la molécule. Le déplacement des noyaux conformément au mode de vibration de nombre d'onde q provoque une perturbation (δV^q) qui peut coupler des états $|k\rangle$ et $|k'\rangle$. L'élément de matrice correspondant sera désigné par $I_{k,k'}(q)$. La contribution de ce mode q au couplage électron-phonon, notée V_q , s'écrit comme une somme sur les états couplés :

$$V_q = \frac{1}{4} \sum_{k,k'} \frac{|I_{k,k'}(q)|^2}{M\omega^2(q)} \quad (3.14)$$

Calcul du
couplage

Cette formule découle de l'expression générale (0.29) établie au Chapitre 0, appliquée ici à un niveau de dégénérescence 2 ($\nu = 2$) qui introduit le facteur 1/4. Écrivons d'abord ces deux états comme des combinaisons linéaires des orbitales p_z du cycle :

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_n e^{ikna} |n\rangle \quad \text{et} \quad |k'\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n'} e^{ik'n'a} |n'\rangle \quad (3.15)$$

Dans le cas qui nous intéresse, k et k' sont les deux états du LUMO et les deux valeurs sont donc égales à $\pm \frac{2\pi}{3a}$. En utilisant cette décomposition LCAO, on peut écrire l'élément de matrice recherché sous la forme :

$$I_{k,k'}(q) = \langle k' | \delta V^q | k \rangle = \frac{1}{6} \sum_{n,n'} e^{-ik'n'a} e^{ikna} \langle n' | \delta V^q | n \rangle \quad (3.16)$$

On limite ensuite l'effet de l'interaction aux premiers voisins :

$$\langle n' | \delta V^q | n \rangle = \delta V_n^q \delta_{n',n+1} + \delta V_{n-1}^q \delta_{n',n-1} \quad (3.17)$$

Il nous reste alors une somme unique sur n , les seules valeurs que peut prendre n' étant $n+1$ ou $n-1$:

$$I_{k,k'}(q) = \frac{1}{6} \sum_n [\delta V_n^q e^{-ik'(n+1)a} e^{ikna} + \delta V_{n-1}^q e^{-ik'(n-1)a} e^{ikna}] \quad (3.18)$$

qu'on peut réécrire sous la forme :

$$I_{k,k'}(q) = \frac{1}{6} \sum_n e^{ina(k-k')} (\delta V_n^q e^{-ik'a} + \delta V_{n-1}^q e^{ik'a}) \quad (3.19)$$

Le terme δV_n^q traduit le couplage par déformation entre les fonctions atomiques voisines situées sur les sites n et $n+1$ dans le mode q . Pour simplifier les notations de la suite, nous omettons la référence au numéro q du mode.

Une
paramétrisation
pour aller plus
loin

Dans un modèle de liaisons fortes, ce terme ne dépend que de l'élongation de la liaison concernée. En supposant que les intégrales de transfert suivent des lois exponentielles, le terme β qui apparaît dans l'expression des énergies propres du hamiltonien électronique s'écrit sous la forme :

$$\beta(R) = \beta_0 e^{-3\left(\frac{R-a}{a}\right)} \quad (3.20)$$

En dérivant cette expression par rapport à la distance interatomique on obtient :

$$\delta V_n = -\frac{3\beta}{a} d_n \quad (3.21)$$

En introduisant cette relation dans l'expression (3.19) de $I_{k,k'}$ on obtient :

$$I_{k,k'}(q) = \frac{1}{6} \left(-\frac{3\beta}{a}\right) \sum_n e^{ina(k-k')} (d_n e^{-ik'a} + d_{n-1} e^{ik'a}) \quad (3.22)$$

En injectant dans cette expression la définition (3.9) de $d(q)$ on obtient :

$$I_{k,k'}(q) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(-\frac{3\beta}{a}\right) d(k-k') \left(e^{-ik'a} + e^{ik'a}\right) \delta_{k-k',q} \quad (3.23)$$

Le calcul du couplage qui nous occupe nécessite la connaissance du module de ce terme :

$$|I_{k,k'}(q)|^2 = \frac{1}{6} \left(\frac{3\beta}{a} \right)^2 |d(k-k')|^2 4 \cos^2 \left(\frac{(k+k')a}{2} \right) \delta_{k-k',q} \quad (3.24)$$

Or, le terme qui nous intéresse est V_q , donné par (3.14) qui, combiné à (3.13), donne :

$$\frac{|I_{k,k'}(q)|^2}{4M\omega^2(q)} = \frac{3}{2K} \left(\frac{\beta}{a} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{(k+k')a}{2} \right) \delta_{k-k',q} \quad (3.25)$$

La matrice des $I_{k,k'}(q)$ contient 4 termes puisque le LUMO du benzène est dégénéré 2 fois.

*Termes
diagonaux*

Les termes de cette matrice se classent en deux catégories, *diagonaux* et *non diagonaux*.

Pour les termes diagonaux, on a $k = k' = \frac{2\pi}{3a}$, ce qui impose $q = 0$ et donc :

$$\frac{|I_{k,k}(0)|^2}{4M\omega^2(0)} = \frac{3}{2K} \left(\frac{\beta}{a} \right)^2 \frac{1}{4} \quad (3.26)$$

*Termes non
diagonaux*

Un terme non diagonal mesure quant à lui le couplage d'un niveau du LUMO avec l'autre. Or, nous savons que ces deux états possèdent des vecteurs d'onde opposés (voir paragraphe 3.1.2). Donc l'expression est celle du cas $k' = -k$, le phonon médiateur a pour vecteur d'onde $q = \frac{4\pi}{3a}$, ce qui rend ce processus Umklapp ($\frac{4\pi}{3a} - \frac{6\pi}{3a} = -\frac{2\pi}{3a}$). La contribution au couplage total se fait par le biais du terme $V_{q=\frac{4\pi}{3a}}$:

$$\frac{|I_{k,k'}(q)|^2}{4M\omega^2(q)} = \frac{3}{2K} \left(\frac{\beta}{a} \right)^2 \quad (3.27)$$

Résultat final

La somme de toutes les contributions s'effectue simplement en comptant deux fois chacun des termes précédents :

$$V = \frac{15}{4K} \left(\frac{\beta}{a} \right)^2 \quad (3.28)$$

*Une estimation
du couplage*

Procédons à une estimation numérique de cette valeur. β représente l'intégrale de transfert entre deux carbones voisins, fixons-la à 2,3 eV. a est la distance entre ces atomes, environ 1,4Å. K est la constante de force du modèle de vibration. Pour l'obtenir, utilisons la fréquence expérimentale du mode de respiration du cycle (connue comme celle du mode de symétrie A_{1g}) correspondant à la valeur $p = 0$ dans notre modèle. Nous écrivons alors :

$$\omega_{(p=0)} = \sqrt{\frac{K}{M}} = \omega_{exp} = 1012 \text{ cm}^{-1} \quad (3.29)$$

En jouant sur les unités de mesure, nous obtenons $K = 45,3 \text{ eV}/\text{Å}^2$, valeur en très bon accord avec celle habituellement obtenue pour des modèles plus performants : B. CRAWFORD et F. MILLER donnent $47,5 \text{ eV}/\text{Å}^2$ [1]. En combinant chacune de ces grandeurs dans la formule (3.28), nous obtenons un couplage électron-phonon de 223 meV. Ce modèle simple nous amène donc à une valeur élevée du couplage électron-phonon, puisque celui de la molécule de C_{60} n'atteignait que 50 meV.

Écrantage

La prise en compte des termes symétriques (3.26) revient à calculer un couplage total non écranté. Nous avons déjà eu l'occasion de préciser que l'environnement solide intervient dans ces couplages en en rendant la contribution négligeable (Voir partie 1.5.1).

L'idée repose sur le fait qu'un tel couplage ne modifie pas la dégénérescence (ici égale à 2) du LUMO, il abaisse simplement l'énergie du doublet. Les molécules environnantes réagissent à ce puits de potentiel qui se creuse et l'écrantage en réduit considérablement la profondeur. Ainsi, si nous excluons cette contribution du couplage total, il nous reste :

$$V = \frac{3}{K} \left(\frac{\beta}{a} \right)^2 \quad (3.30)$$

Remarquons au passage combien cette contribution est importante dans le cas du benzène, près de 40% du couplage total contre 10% dans le cas C_{60} . L'estimation que nous faisons tombe à 180 meV, néanmoins le couplage total reste supérieur à celui du C_{60} avec un facteur voisin de trois.

Couplage sur le HOMO

À l'image de ce qui avait été fait pour les C_{60} , le couplage a été ramené à un effet JAHN-TELLER sur le LUMO dégénéré de la molécule. Si la très grande *affinité électronique* des fullerènes peut justifier du choix a priori du LUMO, le même discours ne tient plus dans le cas du benzène (nous discuterons de l'affinité électronique du benzène dans la partie 3.1.4). C'est pourquoi nous présentons le même calcul en considérant cette fois le HOMO (dopage par trous) plutôt le LUMO. La dégénérescence est identique et les deux niveaux correspondent aux valeurs $p = \pm 1$ dans la quantification (Eq.3.4), c'est-à-dire aux vecteurs : $k, k' = \pm \frac{\pi}{3a}$. Le mode qui couple ces états dans le terme non diagonal est modifié mais l'expression (3.25) est indépendante du niveau lorsqu'il s'agit de deux vecteurs d'onde opposés si bien que la contribution non diagonale au couplage dans le cas du HOMO est identique à celle du LUMO. Le terme diagonal dépend quant à lui du vecteur d'onde de l'état. Pourtant, ici les deux états donnent la même valeur du fait de l'égalité de $\cos \frac{2\pi}{3a} = \cos \frac{4\pi}{3a}$. Ainsi, avec ou sans la contribution des modes symétriques, le couplage électron-phonon du benzène est identique qu'il s'agisse du HOMO ou du LUMO. Derrière cette égalité se cache une propriété remarquable et fondamentale des systèmes aromatiques. Dans la molécule de benzène, à chaque état occupé peut être associé un état vide, on parle d'**orbitales conjuguées** [2]. Les fonctions d'onde de ces états se déduisent l'une de l'autre, c'est le cas du HOMO et LUMO du benzène. La suite de notre étude nous apportera des exemples de molécules pour lesquelles l'égalité constatée ici n'est pas vérifiée. C'est dans la notion même de « conjugaison » que nous trouverons le moyen de différencier ces molécules des autres (voir plus loin le critère de stabilité de HÜCKEL 3.36).

Égalité des deux couplages

L'approche numérique

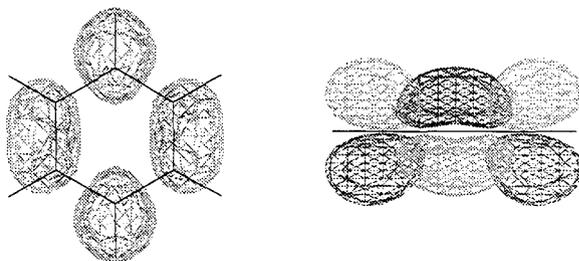
La principale vertu du résultat précédent est son aspect analytique. Avant d'entreprendre une comparaison tout à fait justifiée, il convient néanmoins d'améliorer l'établissement de ce couplage en ayant recours aux outils numériques. En particulier, la description rudimentaire des modes de vibrations peut être largement améliorée en employant les méthodes ab initio. L'étude numérique se déroule à la manière du paragraphe 2.5.2, seule la difficulté de l'entreprise change : les douze atomes de l'anneau font sourire face aux trente de la branche.

Optimisation

Cette fois encore la géométrie de la molécule a été optimisée à l'aide de DMOL en utilisant la symétrie D_{6h} , la base DNP et la fonctionnelle VWN. Les longueurs des liaisons C-C et C-H obtenues, respectivement $b_{CC}=1,390\text{Å}$ et $b_{CH}=1,084\text{Å}$ sont en excellent

accord avec les mesures expérimentales, $b_{CC}=1,397\text{Å}$ et $b_{CH}=1,084\text{Å}$, extraites de la référence [3]. Sur la figure 3.3 est reportée l'allure d'une des deux fonctions d'onde du LUMO. Le caractère délocalisé et la symétrie de type p perpendiculaire au plan du cycle

Figure 3.3 - Dessin d'une des fonctions d'onde du LUMO de la molécule de benzène. Ces deux vues représentent un contour d'iso valeur de la fonction d'onde, les deux nuances de gris permettant de distinguer les lobes positifs et négatifs.



de ces deux états y apparaissent clairement.

Calcul des modes de vibration

Ce premier calcul fut suivi d'un autre chargé de reproduire les fréquences de vibrations de la structure. Les modes de vibrations sont des solutions propres d'un hamiltonien et peuvent, par conséquent, être classés suivant leurs propriétés de symétrie. Leur décomposition en représentations irréductibles obéit à l'expression suivante, obtenue par la Théorie des Groupes :

$$\chi^{vib} = 2A_{1g} + A_{2g} + 4E_{2g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u} + 2B_{2g} + E_{1g} + A_{2u} + 2E_{2u} \quad (3.31)$$

Les quatre dernières représentations sont associées à des déformations qui ne sont pas contenues dans le plan.

Le chapitre introductif nous a également appris que la manière employée par DMOL pour déterminer les modes de vibrations (paragraphe 0.1.1) interdit au programme l'exploitation de la symétrie de la molécule de sorte que les modes finals ne sont pas classés selon la décomposition (3.31). En particulier, les modes de dégénérescence 2 n'ont pas nécessairement deux fréquences rigoureusement égales (voir la Table 3.1). Pour augmenter la précision, deux déplacements opposés plutôt qu'un seul ont été effectués pour chaque atome et chaque direction. Là encore, la fonctionnelle VWN et la base DNP donnent d'excellents résultats. Pour en juger, la liste comparée des fréquences de vibrations expérimentales (fréquences harmoniques extraites de la référence [4]) et celles prévues par DMOL est donnée Table 3.1. L'erreur absolue moyenne sur les fréquences est de 3.2%, ce qui représente un très bon résultat si on le compare à celui obtenu par d'autres approches numériques : en HARTREE-FOCK par exemple (méthode 6-31G*), ce chiffre est voisin de 8%; la méthode de MOLLER-PLESSET (MP2/6-31G) approche les 2% [5].

Le couplage

Le calcul du couplage a été fait selon la procédure décrite en 0.3.3, chaque mode de vibration est gelé et la structure électronique de la nouvelle géométrie est recalculée ou bien en Densité Locale (LDA), ou bien en Liaisons Fortes (TB). Les paramètres employés dans cette dernière technique sont ceux de GOODWIN [6] déjà décrits pour le cas de la branche (Table 2.5).

Règles de sélection

La règle de conservation du vecteur \vec{k} que nous retrouvons dans le calcul précédent (voir Eq.3.23), s'exprime ici sous la forme d'une règle de sélection par symétrie. On trouve pour le LUMO que seules trois symétries sont permises, A_{1g} , A_{2g} et E_{2g} . D'après la

Symétrie	Fréq. Exp. (cm ⁻¹)	Fréq DMOL (cm ⁻¹)	Erreur
A_{1g}	1008	1012	+0.4%
	3191	3104	-2.7%
A_{2g}	1367	1313	-3.9%
A_{2u}	686	639	-6.8%
B_{1u}	1024	998	-2.5%
	3174	3072	-3.2%
B_{2g}	718	703	-2.1%
	990	948	-4.2%
B_{2u}	1167	1112	-4.7%
	1386	1407	+1.5%
E_{1g}	847	808,809	-4.6%
E_{1u}	1058	1034,1036	-2.2%
	1494	1464,1467	-2.0%
	3181	3095,3096	-2.7%
E_{2g}	613	602,616	-2.2%
	1178	1132,1140	-3.9%
	1607	1624,1625	+1.1%
	3174	3081,3082	-2.9%
E_{2u}	407	386,395	-5.1%
	967	923,923	-4.5%

Table 3.1 - Fréquence de vibration du benzène : symétrie du mode, fréquence expérimentale et fréquence prévue par DMOL.

liste (3.31) des vibrations de l'anneau benzénique, la théorie des groupes prévoit 7 modes susceptibles de coupler ces deux états : deux de symétrie A_{1g} , un de symétrie A_{2g} et quatre modes de dégénérescence deux, E_{2g} . Signalons que la même recherche des modes permis pour les fréquences sur le cycle non hydrogéné et n'autorisant que des déplacements dans le plan ne prévoit que 2 modes ($\chi^{vib} = A_{1g} + E_{2g} + \dots$). Ce résultat est conforme au fait que seuls deux modes intervenaient dans le calcul analytique précédent, celui de symétrie A_{1g} était responsable des termes diagonaux, celui de symétrie E_{2g} des termes non diagonaux.

Valeur du
couplage

Les contributions TB et LDA des différents modes au couplage électron-phonon sont données dans la Table (3.2) Pour chacune de ces techniques et pour chacun des modes nous donnons la contribution totale et l'écrantée, c'est-à-dire débarrassée de tous les termes symétriques. Les deux dernières lignes du tableau donnent respectivement le couplage total et la fréquence moyenne des vibrations calculée selon la formule (0.30).

Quelques
commentaires

Cette liste de contributions appelle plusieurs commentaires. Remarquons d'abord l'excellent accord entre les deux techniques de calcul de la partie électronique (TB et LDA).

Dans les modes de haute fréquence ($A_{1g}(2)$) et $E_{2g}(4)$), ce sont essentiellement les hydrogènes qui se déplacent, leur légèreté assurant la fréquence élevée du mode. Les états π , portés par les atomes de carbone, ne sont que très faiblement affectés par ces déplacements et c'est pourquoi les couplages à ces modes sont faibles.

Notons aussi, la part importante que fournit le mode $A_{1g}(1)$ au couplage non écranté. Il s'agit du mode de *respiration* des atomes de carbone, c'est aussi le mode que nous trouvions dans notre modèle élémentaire de vibration (voir partie 3.1.2). Comme lors de notre étude analytique, nous remarquons la part importante que représente cette contribution dans le

Mode	Fréq, (cm ⁻¹)	LDA (meV)		TB (meV)	
		Couplage Non écranté	Écranté	Couplage Non écranté	Écranté
A _{1g} (1)	1012	56,3	0	42,4	0
A _{1g} (2)	3104	1,3	0	1,4	0
A _{2g}	1313	0	0	0	0
E _{2g} (1)	602	5,8	5,8	3,3	3,3
	616	5,9	5,9	2,5	2,5
E _{2g} (2)	1132	44,8	44,8	43,3	43,3
	1140	40,4	40,4	39,9	39,3
E _{2g} (3)	1624	84,0	84,0	82,0	82,0
	1625	85,2	85,2	82,4	82,4
E _{2g} (4)	3081	2,2	2,2	0,9	0,9
	3082	2,3	2,3	0,9	0,9
Total (meV)		328	271	299	255
ω _{log} (cm ⁻¹)		1339	1391	1358	1420

Table 3.2 - Contribution au couplage électron-phonon intramoléculaire des différents modes de vibration de la molécule de benzène.

couplage total.

Le mode de symétrie A_{2g} ne donne curieusement aucun couplage alors qu'il figure dans la liste des modes permis par les considérations de symétrie. L'examen du déplacement des atomes dans ce mode (donné Figure 3.4) nous apprend qu'il s'agit d'un déplacement relatif des atomes d'une espèce par rapport à l'autre. Ainsi, les six atomes de carbone subissent une rotation d'ensemble dans un sens et il en est de même des six hydrogènes mais dans l'autre sens. Là encore, le mouvement des atomes concernés par les états π est comme nul, tout comme la contribution de ce mode au couplage. Ce type de déplacement explique qu'on ne retrouve pas ce mode dans un décompte des seuls modes de vibrations permis à un cycle de six carbones. Les modes de symétrie E_{2g} qui donnent le couplage le plus important sont les analogues des modes H_g responsables du couplage dans les C₆₀.

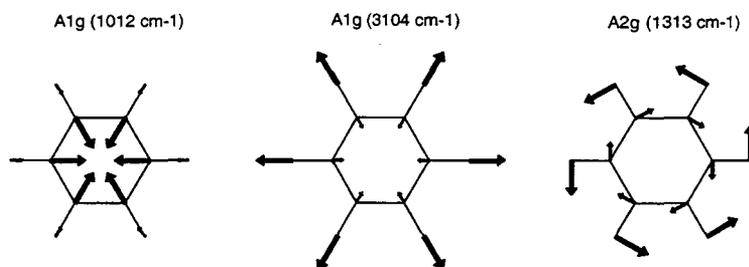


Figure 3.4 - Illustration du déplacement des atomes du cycle dans les trois modes non dégénérés qui ont une symétrie compatible avec celle du LUMO du benzène.

Un couplage total fort

Notons enfin l'importance du couplage électron-phonon pour cette petite molécule de benzène: les résultats numériques confirment l'estimation que nous faisons à la suite du calcul analytique, le couplage électron-phonon intramoléculaire est trois fois plus important pour l'hexagone de A. KEKULÉ que pour l'icosaèdre de H. KROTO. Ce résultat peut faire réfléchir les plus sceptiques, puisqu'en supposant valable le modèle de supraconductivité et une densité d'états comparable, ce facteur risque de laisser sa trace jusque dans le calcul

d'une éventuelle température critique. Afin de déterminer la densité d'état au niveau de FERMÍ, autre paramètre clé de notre modèle (voir partie 0.3.1), abordons sans plus tarder l'étude des propriétés du benzène à l'état solide.

3.1.3 Le benzène, c'est aussi un cristal moléculaire

Pour aller jusqu'au bout de notre comparaison C_{60} - benzène, il nous faut nous pencher sur le cristal moléculaire de benzène. Après une rapide présentation de la maille cristalline du benzène, nous aborderons le calcul de la densité d'états électroniques, qui nous intéresse directement pour caractériser une hypothétique supraconductivité des plus vieux aromatiques.

Données cristallines et généralités

La maille

Tout comme les fullerènes, les interactions faibles qui existent entre molécules de benzène vont engendrer une structure cristalline à condition toutefois que la température soit suffisamment basse. Un cristal de benzène est stable jusque $5,5^{\circ}\text{C}$ et la structure cristalline connue depuis 1928 [7] est alors orthorhombique (Groupe d'espace $Pbca$) de paramètre $a=7,460\text{\AA}$, $b=9,666\text{\AA}$ et $c=7,034\text{\AA}$ à -3°C [8] ($a=7,292\text{\AA}$, $b=9,471\text{\AA}$ et $c=6,742\text{\AA}$ à -195°C). Cette découverte de la maille et du groupe d'espace fut l'occasion de confirmer l'existence d'un centre de symétrie à la molécule dans l'état cristallin. Il faut savoir qu'à cette époque, l'étude des propriétés cristallines était aussi un moyen de connaître les dimensions de la molécule. Les études directes de la constitution du squelette de la molécule n'étaient pas possibles et seules les informations provenant des spectres de vibration infrarouge et RAMAN pouvaient renseigner sur l'arrangement des atomes dans la molécule. Or, il s'avère que les premiers spectres interdisaient l'existence de ce centre de symétrie, ce résultat était en contradiction avec les expériences de COX. Il fallut attendre 1936-1938 pour qu'on se rendît compte que la condensation de la vapeur de benzène avait perturbé les spectres d'absorption et les nouvelles mesures confirmèrent la symétrie D_{6h} de la molécule annoncée par Cox.

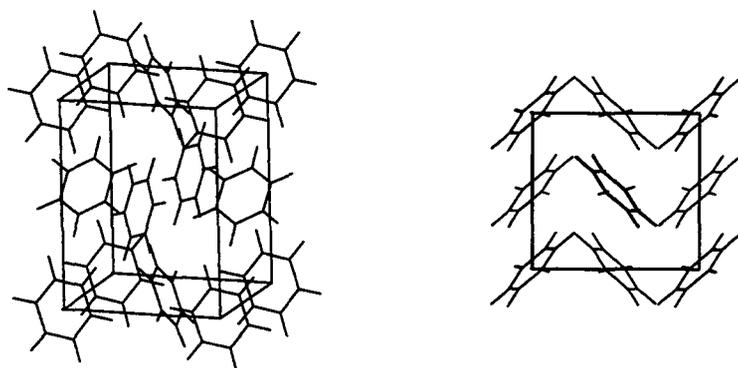


Figure 3.5 - Dessin de la maille cristalline du benzène. Notons sur la figure de droite représentant la vue de dessus les paires premières voisines en T .

La disposition des molécules dans la maille ne fut extraite des données cristallogra-

phiques que vers 1932, toujours par le même COX [9]. La figure 3.5 donne la disposition des molécules dans la maille qui en contient l'équivalent de quatre entières. Chaque molécule possède douze voisines et curieusement, les cycles plus proches voisins sont perpendiculaires, disposés en T et non parallèlement comme on aurait pu s'y attendre. L'emploi d'un modèle de type LENNARD-JONES prévoit une disposition parallèle des cycles; seule la prise en compte des effets quadripolaires permet de retrouver la disposition en T de la maille. Ces difficultés expliquent que des gens travaillaient encore au développement d'un modèle d'interaction faible dans la maille du benzène en 1988 [10].

Calcul de la densité d'états

La maille du benzène est simple comparée à celle du cryptant IHIC, les 4 molécules de 12 atomes qu'elle contient font sourire face aux 18 de 86 atomes que contenait celle du premier pseudo-fullerène. Toutefois, les difficultés inhérentes à l'application d'un modèle de bandes à un cristal moléculaire restent aussi importantes dans les deux cas (voir à ce sujet la discussion page 92). En particulier, d'une technique à l'autre les densités d'états peuvent varier d'un facteur deux. C'est pourquoi nous nous attachons à l'établissement d'une échelle comparative entre C_{60} , IHIC et benzène. Pour ce faire, nous employons les mêmes techniques, dans les mêmes conditions, bien que ces 48 atomes auraient pu permettre des études *ab initio* de la structure électronique du solide. Ces conditions identiques sont rappelons-le l'utilisation d'une méthode de Liaisons Fortes (TB) admettant deux paramétrisations possibles, l'une exponentielle provenant de SATPATHY [11] et l'autre suivant une loi puissance extraite de l'article de SCHLÜTER et al.[12]. Se replacer dans les mêmes conditions impose également de travailler avec la maille du solide non dopé (notre ignorance des sites d'accueil pour les alcalins dans la cellule unité de IHIC nous y avait contraints). La relative petitesse de la maille s'accompagne, pour un même rayon de coupure, d'un nombre plus important de points spéciaux dans l'espace réciproque (une coupure à 30Å dans l'espace réel donne 18 points \vec{k} pour le cristal de benzène contre 14 pour le fullerite et 6 pour IHIC). La bande qui nous intéresse est celle engendrée par le LUMO de la molécule, le niveau E_{1g} de dégénérescence deux. Seul ce niveau nous intéresse, le suivant (LUMO+1) étant à plus de 1,5 eV du premier en LDA et la faiblesse de l'interaction entre molécules nous assure qu'il ne saurait y avoir un recouvrement des bandes correspondantes. L'allure de cette densité d'états pour chacune des deux paramétrisations est donnée Figure 3.6. Les niveaux discrets (8×18 pts \vec{k}) ont été élargis par une gaussienne de largeur 20 meV (même largeur que pour la figure 2.22 donnant la densité d'états du cristal de IHIC). Sur la figure 3.6 nous avons également fait figurer l'occupation de la bande en fonction de l'énergie qui permet de positionner le niveau de FERMI pour différents dopages. Plusieurs densités peuvent être obtenues selon le nombre d'électrons qui sont placés sur chaque molécule. Dans notre modèle simple de bandes rigides, seuls les dopages à un, deux ou trois électrons sont susceptibles de générer des états conducteurs. Regroupons dans un même tableau 3.3 les valeurs de densités d'états obtenues avec l'une ou l'autre paramétrisation :

Une méthode comparative

Une densité d'états plus faible que dans un fullerite

Rappelons que notre étude n'a d'autre objectif que d'établir une échelle comparative des valeurs de densités d'états calculées à l'aide d'un même modèle utilisé dans des conditions similaires. C'est pourquoi, les nombres de la table 3.3 doivent être comparés à 14 (resp.18) /eV/spin/ C_{60} , valeurs obtenues pour un cristal de C_{60} dopé avec 3 électrons par molécule avec le même calcul TB. Pour l'une et l'autre lois et pour chacun des do-

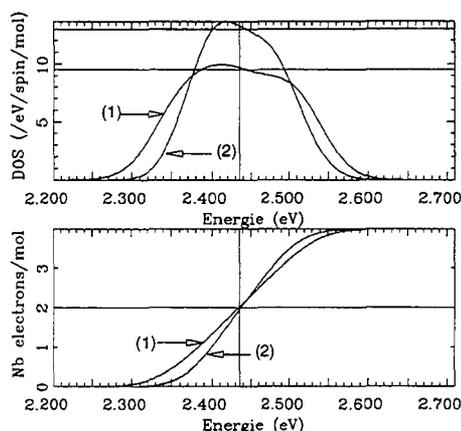


Figure 3.6 - Densité d'états électroniques et son intégrale pour la bande π^* du cristal de benzène engendrée par le LUMO de la molécule. Les deux courbes ont été calculées en Liaisons Fortes avec deux jeux de paramètres différents : (1) Loi puissance - (2) Loi exponentielle.

Nombre d'électrons	DOS (1) (/eV/spin/mol)	DOS (2) (/eV/spin/mol)
1	9,3	12,7
2	9,7	13,3
3	8,8	11,5

Table 3.3 - Densités d'états TB d'un cristal de benzène obtenues pour différents dopages et deux dépendances des paramètres TB : (1) Loi puissance - (2) Loi exponentielle.

pages possibles des molécules de benzène, la densité d'états du solide correspondant est plus faible que celle du fullerite. Cette différence trouve son origine dans la dégénérescence des LUMOs respectifs : 2 pour C_6H_6 et 3 pour C_{60} . Le rapport des densités d'états benzène/ C_{60} , calculé pour chacun des résultats, avoisine précisément $2/3$, le rapport des dégénérescences. En d'autres termes, l'interaction entre molécules n'est finalement pas très différente d'un cristal moléculaire à l'autre et seul le nombre de niveaux à l'origine de la bande peut modifier la valeur de la densité d'états.

3.1.4 Le dopage du benzène

Deux points distincts

À propos du dopage, deux directions de recherche sont importantes. Premièrement le dopage est-il possible? Autrement dit est-il possible d'apporter des électrons supplémentaires dans la structure électronique du benzène (c'est-à-dire la molécule possède-t-elle une affinité électronique suffisante pour peupler son LUMO par dopage?). Ou bien encore est-il possible d'en extraire du HOMO pour réaliser un dopage par trous? Deuxièmement, si nous devons introduire des dopants dans la maille, quels sites seraient susceptibles de les accueillir, combien et de quelle nature pourraient être les dopants? Ces deux interrogations très différentes sont examinées ici successivement.

La réduction de la molécule de benzène

Dopage moléculaire ou réduction

Ce premier paragraphe traite des possibilités de transfert électronique entre une molécule de benzène et un atome alcalin, on parle de *réduction*. Il s'avère que la molécule de benzène capture beaucoup moins facilement les électrons que ne le font les fullerènes. En fait nous devrions reprendre notre comparaison dans le sens chronologique, c'est la

molécule de C_{60} qui présente une affinité électronique bien plus élevée que les autres molécules aromatiques. Ce point a été révélé expérimentalement par HADDON [13].

Sur le plan théorique, le théorème de *Koopman* précise que l'affinité électronique se mesure par la position du LUMO par rapport au niveau du vide. La comparaison des valeurs des énergies des LUMO prévu par DMOL pour les trois molécules, C_{60} , IHIC et C_6H_6 que nous donnions (2.3.2) illustre la différence existant entre benzène et C_{60} : -1,62 eV pour la première contre -5,26 eV pour C_{60} . Cette différence nous donne une première indication sur les difficultés que nous risquons de rencontrer dans le dopage de la molécule.

Calcul ab initio

Pour aller au-delà de cette première idée, nous avons procédé de la même manière qu'avec IHIC en effectuant des calculs ab initio sur des systèmes molécule+alcalin. Partant d'un cycle nous plaçons un atome alcalin de différente nature (Na à Cs) le long de l'axe d'ordre six et nous laissons le système relaxer. La distance de départ est fixée à 3Å. La géométrie finale ne diffère de l'initiale que par la position de l'alcalin : selon sa nature, il recule plus ou moins du cycle qui lui reste inchangé. La table 3.4 regroupe les résultats obtenus pour chacune des espèces :

Alcalin	Distance au centre	Nature du HOMO	Charge sur l'alcalin (Mulliken)
Na	5,63	s sur Na	-
K	5,65	s sur K	-
Rb	3,66	π sur C_6H_6	+0,02
Cs	3,64	π sur C_6H_6	+0,16

Table 3.4 - Résultat de l'interaction entre un alcalin et un cycle benzénique calculée en LDA.

Ces résultats se regroupent en deux catégories : la première correspondant aux premiers alcalins (Na et K) se caractérise par un positionnement de l'alcalin loin du cycle (distance supérieure à 5Å). Le HOMO de l'ensemble est alors la fonction s de l'alcalin. En d'autres termes, le système s'est séparé en deux sous-systèmes n'interagissant pas, l'énergie du dernier état occupé de l'ensemble est le niveau s de l'alcalin qui garde jalousement son électron. Au contraire, avec le rubidium et le césium, l'atome trouve une position d'équilibre à environ 3,5Å du cycle et l'électron est transféré : le HOMO est alors un état composé d'orbitales p_z du cycle. Cette différence de comportement se relie à l'augmentation de la taille et par conséquent de la générosité de l'alcalin lorsque l'on passe du sodium au césium. Rappelons que le même calcul, effectué sur un complexe construit autour d'un C_{60} , démontre la grande affinité du fullerène puisque chaque espèce alcaline cède son électron à la cage. La charge (calculée selon MULLIKEN) portée par l'alcalin est voisine de +1, ce qui signifie que dans ce cas l'atome est quasiment totalement ionisé contrairement à ce qui se produit pour le benzène. Ces résultats confirment d'abord la plus grande difficulté à réduire la molécule de benzène par rapport au cas du C_{60} . Ils montrent également que tout espoir n'est pas perdu dans la mesure où les espèces les plus généreuses parviennent malgré cela à céder leur électron à la molécule et à ses états π . La différence de dégénérescence du LUMO entre les deux molécules nous rassure : la molécule de C_{60} accepte jusqu'à 6 électrons et son LUMO trois fois dégénéré peut être rempli à moitié sans la moindre difficulté. Dans le cas du benzène, le LUMO n'est dégénéré que deux fois et le transfert de deux électrons suffit à son demi-remplissage. L'analogue du fulleride A_3C_{60} est donc un cristal de benzène dopé (oserions-nous parler de « benzénide »?) de formule $A_2C_6H_6$ (où

Conclusion

A=Rb,Cs d'après ce qui précède) puisque tous deux possèdent alors une bande π remplie à moitié.

La place des dopants dans la maille de benzène

Examinons à présent la seconde de nos interrogations : quelle peut être la place des dopants dans la maille cristalline du benzène ? L'examen de la cellule unité fait rapidement apparaître des sites interstitiels susceptibles d'accueillir des dopants : ce sont le centre de la maille et le milieu de chacune de ses arêtes, comme l'illustre la figure 3.7. La taille

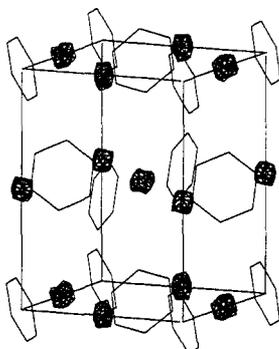


Figure 3.7 - Résultat du programme de recherche des espaces vides dans la maille du benzène. Ces espaces sont ici représentés par la courbe de niveau joignant les points où une sphère ayant un diamètre de 1,2Å pourrait être insérée.

La place
disponible

maximale de la sphère que l'on pourrait y placer est comprise entre 1,34Å pour le centre et 1,39Å pour les milieux des arêtes. Sans dilatation de la maille, ce sont les ions potassium qui constitueraient l'espèce alcaline la mieux adaptée aux espaces vacants de la maille. Cet atome n'a pourtant pas très envie de céder un électron à la structure et l'utilisation des deux autres types d'alcalins risque d'induire des dilatations de la maille cristalline tout comme dans le cas des fullerides.

Quelle phase
dopée ?

Chacun des dopants ainsi disposé serait partagé entre quatre mailles. Des douze sites équivalents, il nous reste par conséquent trois dopants par maille auxquels il convient d'ajouter l'atome placé au centre de la maille, soit au total quatre dopants par maille, ou encore un dopant par molécule. Dans le cas où le transfert électronique serait parfait, la bande provenant du LUMO deux fois dégénéré serait alors remplie au quart de sa capacité. En utilisant la table des rayons ioniques (Table 2.1 page 70) des deux alcalins qui pourraient donner leur électron au cycle (Rb et Cs), nous pouvons estimer la dilatation nécessaire à la réalisation d'un tel benzénide. Pour placer un ion Rb^+ (resp. Cs^+) entre deux cycles, il faut accroître la maille de 2,4% (resp. 4,5%). Si le premier pourcentage reste crédible, le second assurément trop élevé signifie qu'une transition structurale accompagnera probablement l'arrivée de dopants césium dans la maille du benzène. Pour réaliser une situation tout à fait comparable au cas des K_3C_{60} , il faudrait que la bande de conduction fut à moitié remplie, ce qu'il serait possible d'obtenir avec d'autres dopants, capables de donner chacun deux électrons. Nous inspirant une nouvelle fois de ce qui a été fait pour les fullerides, suggérons l'emploi d'*alcalino-terreux*. Les rayons des ions de ces espèces de la deuxième colonne figurent également dans la Table 2.1. L'examen de cette liste nous amène à choisir le Strontium (rayon 1,27Å) ou le Barium (rayon 1,43Å). Tous deux pourraient facilement occuper les sites vacants de la maille du benzène, pour le second, ce serait au prix d'une légère dilatation (1,33%). Le demi remplissage suppose

Condition pour
avoir une bande
1/2 remplie

encore un transfert des deux électrons des alcalino-terreux vers les cycles de la maille, point qui resterait à vérifier.

Des preuves expérimentales démontrant la faisabilité du dopage

À l'appui de ces spéculations nous rapportons des résultats expérimentaux attestant plus ou moins clairement de la possibilité de doper du benzène. Côté alcalins et dopage par électrons, il a été rendu compte [14] de la possibilité de réduction du cycle par l'emploi de césium. Récemment des études similaires ont été entreprises par Marc DE BACKER [15] qui est parvenu à réaliser une poudre noirâtre composée de benzène à l'état solide et de césium. Ajoutons que l'apparition d'un signal paramagnétique en RPE atteste de la présence d'électrons célibataires dans la précieuse poudre et nous laisse croire à la réalisation d'un dopage. Plutôt que de tenter un dopage par électrons, ne pourrions-nous pas imaginer un dopage par trous, retirant des électrons au HOMO des cycles de la maille? Une nouvelle fois il nous faut remonter l'histoire puisque c'est en 1889 qu'on trouve la trace des premières manifestations de transfert d'électrons entre benzène et iode. Cette année là, BECKMAN rend compte du changement de couleur provoqué par l'iode lorsqu'elle est mise dans une solution incolore de benzène. Il faudra attendre le milieu de notre siècle et les mesures d'absorption pour découvrir la bande responsable de cette coloration. Cette expérience devient l'illustration de la théorie des composés à transfert de charge de MULLIKEN qui relie cette nouvelle bande d'absorption à la transition entre deux superpositions d'états, l'un composé de deux molécules ionisées (un électron du benzène ayant été capturé par l'iode) et l'autre, des deux molécules neutres [16]. Si la solution se colore, c'est qu'un complexe s'est formé par transfert de charge entre le cycle et la molécule d'iode. Sans avoir pour autant réalisé un échantillon de benzène dopé à trous, les bases et la faisabilité d'un tel défi nous semblent posées.

Dopage par trous?

Conclusion

L'étude théorique que nous avons menée et ces faits expérimentaux nous encouragent à croire en la possibilité de réaliser des échantillons de cristaux de benzène dopés, par électrons ou même par trous. L'ensemble de ces résultats attestent également que leur réalisation est plus délicate que ne l'était celle de fullerides.

3.1.5 De la supraconductivité du benzène

Face aux résultats précédents, une première remarque s'impose. Celle-ci résulte d'une comparaison des deux termes clés de la supraconductivité ($N(E_F)$ et V) entre C_{60} et C_6H_6 . Le couplage électron-phonon (V) du benzène domine largement celui du fullerène et la densité d'états du solide correspondant n'est que légèrement inférieure. Poussons la comparaison jusqu'au bout et reportons ces valeurs dans la formule de MCMILLAN pour obtenir la température critique.

Des effets de la répulsion coulombienne

Un dernier paramètre apparaît dans cette formule, le pseudopotentiel μ^* . Dans la table 3.5, les valeurs de température critique sont calculées pour deux valeurs différentes de μ^* . La comparaison peut se faire à même valeur, comme dans le cas de IHIC, et dans ce cas la grande différence entre les valeurs de λ se reporte sur T_c . Si dans la comparaison de IHIC et C_{60} la même valeur de μ^* se justifiait, il n'en est peut-être pas de même pour le benzène. Le paramètre μ mesure en effet la répulsion coulombienne entre deux électrons

Table 3.5 - Comparaison des températures critiques entre un cristal de benzène dopé, un « ben-zénide », et un cristal de C₆₀ dopé, un fulleride.

	Benzène	C ₆₀	
V	271	45	(meV)
$N(E_F)$	9,3	14	(/eV/spin/mol)
λ	2,52	0,63	
ω_{log}	1391	950	(cm ⁻¹)
T_c	319	35	K ($\mu^* = 0,1$)
T_c	262	9	K ($\mu^* = 0,2$)
T_c	200	0,4	K ($\mu^* = 0,3$)
T_c	140	0	K ($\mu^* = 0,4$)

d'une même molécule et la différence de taille entre les deux molécules suggère une valeur bien plus élevée de μ . Remarquons néanmoins que $\mu^* = 0,5$ donne encore une température critique importante. Le vrai problème pourrait concerner l'existence de la phase métallique des solides dopés. Une forte répulsion coulombienne est en effet favorable à un état isolant de MOTT plutôt qu'à un état conducteur.

Est-ce seulement possible ?

Face à ces valeurs de T_c , deux attitudes sont possibles : d'une part, admettre que les hypothèses à la base de ces calculs suffisent à établir les conditions nécessaires à l'observation de supraconductivité dans les cristaux moléculaires. Dans ce cas, nous pouvons nous demander pourquoi personne n'a encore relevé la moindre trace de supraconductivité dans des composés aussi simples. D'abord, il faut rappeler qu'un tel résultat nécessite un dopage lequel est beaucoup moins naturel et simple que la réalisation du cristal moléculaire lui-même. Une des raisons à cette difficulté est la plus faible affinité électronique du benzène comparée au C₆₀. Ajoutons que le demi-remplissage de la bande de conduction, qui pourrait être un critère déterminant pour éviter des transitions conducteur/isolant, ne peut être obtenu simplement avec du benzène et des alcalins. L'étude précédente a révélé que cette condition pourrait être vérifiée en utilisant des alcalino-terreux. Une autre raison simple, c'est le fait qu'à température ambiante le benzène est liquide, ce qui diminue fortement la probabilité d'une réelle découverte, par hasard. Ensuite, il y a cet argument qui revient souvent et qui consiste à dire que les scientifiques découvrent les propriétés qu'ils recherchent. À notre connaissance personne n'a jamais cherché à réaliser un cristal de benzène supraconducteur. Et pourtant, un grand nombre de connaissances avaient été acquises : les molécules aromatiques avaient été réduites en solution [17] et parfois même sous forme solide [18]; la structure cristalline connue depuis longtemps (découverte par COX en 1928). On pourrait aussi ajouter que des effets JAHN-TELLER avaient été recherchés dans les ions C₆H₆⁺ et C₆H₆⁻. Nul n'ignorait donc le fort couplage existant entre états électroniques et vibrationnels.

Le modèle est dépassé ?

La seconde attitude consiste à utiliser cette conclusion de notre raisonnement pour en déduire que certaines hypothèses doivent être revues ou que d'autres doivent être introduites dans notre modèle de supraconductivité. Nous avons insisté sur le nombre de points communs qui existent entre C₆₀ et C₆H₆. Si la supraconductivité de la première ne se généralise pas à la seconde, c'est peut-être que des facteurs non moléculaires ou d'autres plus cachés interviennent. Poussons encore plus loin notre raisonnement aux conclusions étonnantes et explorons cette fois toute une famille de molécules aromatiques.

3.2 D'autres molécules

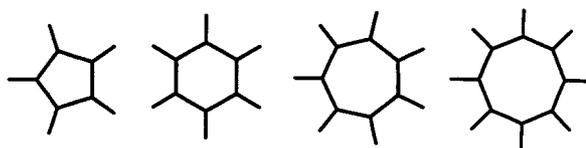
3.2.1 Introduction: présentation de la famille des molécules

Devant le succès de l'extension de notre modèle, poursuivons notre généralisation formelle à une plus large famille de molécules. Une seule véritable condition nous est imposée, étudier des molécules *aromatiques* afin que des états délocalisés existent le long de la molécule et puissent engendrer des phases conductrices à l'état solide. Avec ce seul critère de sélection, le nombre de candidates est si grand que nous avons dû nous contenter d'un échantillon « représentatif » de la population. Chacun des élus possède un lien plus ou moins prononcé avec la molécule de benzène, notre nouveau point de départ, extrêmement fécond. C'est ce lien que nous soulignons pour présenter les molécules choisies, les unes après les autres.

Les $C_N H_N$

Tout d'abord, il y a les **polyènes monocycliques** de formule générale $C_N H_N$. Ce sont des généralisations d'ordre n de la molécule de benzène vue ici comme une chaîne linéaire refermée sur elle-même. L'aspect le plus intéressant de cette famille, réside dans la possibilité de généraliser très simplement le calcul analytique de l'interaction électron-phonon que nous avons donné pour le benzène.

Figure 3.8 - Quelques polyènes cycliques, de gauche à droite, le C_5H_5 , C_6H_6 , C_7H_7 et C_8H_8 .



Les polyacènes

Une autre famille de molécules aromatiques admettant le benzène pour point de départ est celle des **polyacènes**. Depuis le naphthalène jusqu'au tétracène, ces molécules se composent de cycles benzéniques accolés (2 pour le premier jusqu'à 4 pour le dernier, à l'image de la figure (3.9)). Nous verrons qu'une limitation importante de ces molécules à propos de notre modèle de supraconductivité vient d'une brisure de symétrie qui s'accompagne d'une levée de dégénérescence du LUMO. Ainsi, très vite ces molécules ne possèdent plus d'états ayant une dégénérescence supérieure à 1. L'écrantage risque alors d'annuler complètement le couplage électron-phonon intramoléculaire. Nous poursuivons néanmoins le calcul de sorte que nous ayons une loi de dépendance des couplages avec la taille des molécules.

Plus symétriques

Pour pallier cette difficulté d'abaissement de symétrie, nous nous sommes également intéressés à des molécules aromatiques planes de plus haute symétrie. La première, le *coronène*, construite autour d'un anneau benzénique central et de six autres accolés sur chacun des côtés du premier, conserve la symétrie du benzène (Groupe ponctuel D_{6h}). Le *triphénylène* est une autre molécule à base de cycles benzéniques, mais qui sont dans ce cas séparés et arrangés de sorte que l'ensemble présente une symétrie d'ordre trois

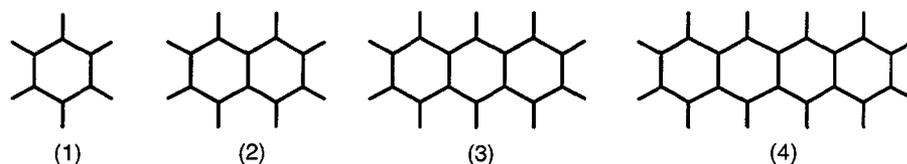


Figure 3.9 - En accolant un cycle benzénique à un autre, on construit un polyacène. Partant du benzène (1), on obtient ainsi successivement le naphthalène (2), l'anthracène (3) et le tétracène (4).

Le graphite

(voir figure (3.10)). L'agrandissement de la taille d'une molécule plane composée de cycles benzéniques nous amène progressivement vers un plan infini composé d'hexagones de carbone, c'est-à-dire du graphite. C'est pourquoi nous essayerons de relier le couplage électron-phonon d'une feuille de graphène à la valeur qu'on obtient pour des molécules dont la structure carbonée pourrait être extraite de ce plan.

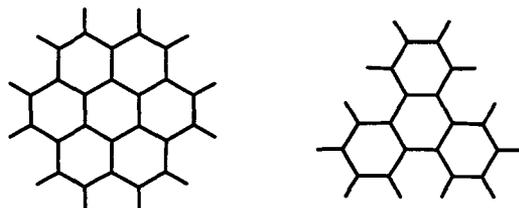
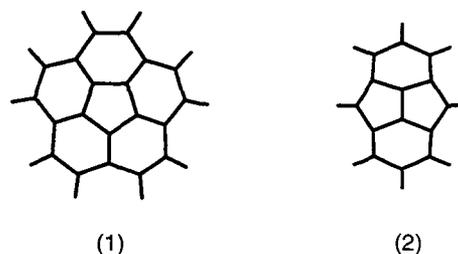


Figure 3.10 - D'autres molécules extraites de la feuille de graphène mais ayant une haute symétrie. La molécule de gauche, le coronène possède la symétrie du benzène; celle de droite, le triphénylène, a pour groupe ponctuel D_{3h} .

Les courbées

Nous introduirons ensuite des molécules à géométrie légèrement différente puisque possédant une *courbure* plus ou moins prononcée : partant d'un coronène (ou d'un pyrène), nous pouvons très facilement obtenir une molécule voisine mais à courbure non nulle, le *coranulène* (respectivement le *pyracyclène*) qui n'est rien d'autre qu'une calotte sphérique hydrogénée, qui sert de chapeau au C_{60} . Nous examinerons aussi les quelques représentants de la famille nombreuse de KROTO qui sont de plus petite taille que C_{60} : le C_{20} uniquement composé de pentagones (nous l'évoquions déjà au premier chapitre, paragraphe (1.2.3)) et le C_{28} , autre polyèdre régulier de carbone.

Figure 3.11 - L'introduction de cycles 5 dans une molécule carbonée se traduit par la perte de la géométrie plane. Le coronène devient le coranulène ou calotte (1) et le pyrène devient le pyracyclène (2).



Hétéroatomes

Enfin, lassés par tant de carbone nous examinerons l'effet des *hétéroatomes* sur la valeur du couplage. Nous nous souvenons ici que notre premier pseudo-fullerène qu'était IHIC contenait des atomes d'azote dans son système aromatique (pour mémoire 2.1.2). Pour faire un lien entre cette famille et ce premier exemple, nous nous pencherons sur le cas de molécules azotées et simples, telle la *pyridine*, également proche parent du benzène,

comme le démontre la confrontation des deux structures atomiques de la figure 3.12.

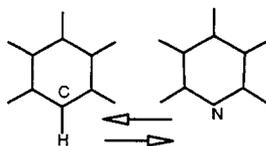


Figure 3.12 - La pyridine vue comme un benzène dont un des groupements C-H serait remplacé par un azote N.

Les hypothèses pour la suite

Le contexte de ce calcul est le suivant. Supposons qu'il soit possible de réaliser un cristal moléculaire conducteur avec l'une ou l'autre des molécules de cette famille, que donnerait la généralisation du modèle des fullerènes? Les deux calculs que nous avons déjà présentés (IHIC et benzène) montrent très clairement la grande difficulté qu'on rencontre à vouloir prévoir de manière précise les densités d'états électroniques des solides moléculaires. Ces difficultés peuvent être *conceptuelles*, tant la notion de bandes dans un solide où les états conservent leur caractère moléculaire est controversée, comme *techniques* avec l'absence de méthodes efficaces pour décrire les liaisons faibles qu'on trouve dans ces structures ou encore *pratiques* puisqu'il faut choisir une position au niveau de FERMİ alors que nos informations sur le dopage et ses effets sont minces. Par conséquent, nous introduisons une hypothèse forte réduisant le calcul de $N(E_F)$ à une simple estimation. Les cristaux moléculaires ont en commun une cohésion basée sur des liaisons relativement faibles et nous supposons que l'élargissement est identique d'un cristal à l'autre. Dans ces conditions, seule la dégénérescence du niveau moléculaire à l'origine de cette bande pourra modifier la densité d'états électroniques. Dans ce cadre-là, la densité d'états du fulleride est 3/2 fois supérieure à celle d'un cristal dopé de benzène. Le reste de l'étude se focalise donc sur l'étude de V , le couplage électron-phonon intramoléculaire.

3.2.2 D'abord les proches parents, C_NH_N

Les polyènes C_NH_N ont marqué l'histoire de la chimie théorique et en particulier celle de la théorie des orbitales moléculaires [19] en établissant des critères de stabilité de ces molécules [20]. Il serait faux de croire que cette famille est de taille modeste, puisque dès 1959 on parvenait à synthétiser celui qu'on pourrait appeler le seizième élément (en considérant C_3H_3 comme le premier), le $C_{18}H_{18}$ [21]. À l'exception de quelques-unes, toutes ces molécules sont planes ou presque, ce qui permet de les traiter comme des chaînes linéaires refermées sur elles-mêmes.

Des chaînes linéaires refermées sur elles-mêmes

Structure électronique

Le modèle de chaîne linéaire du paragraphe (3.1.2) peut leur être appliqué, simplement en imposant d'autres conditions de cyclicité. Les états propres s'écrivent alors comme des fonctions de BLOCH d'une chaîne linéaire à un atome par maille et une fonction par atome, notée $|n\rangle$ et de paramètre cristallin a .

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{ikna} |n\rangle \quad (3.32)$$

L'expression est exactement la même que (3.1), seuls le facteur de normalisation et l'indice de sommation ressentent la différence de taille entre les deux situations. Le nombre d'onde k qui apparaît dans cette expression porte la marque de la répétition des fonctions tous les N atomes :

$$k = \frac{2p\pi}{Na} \text{ où } p \in \{0, \dots, N-1\} \quad (3.33)$$

Les énergies sont données en utilisant ces valeurs permises pour k dans la même équation (3.3). Cette discrétisation d'une même courbe continue $E(k) = E_0 \cos ka$, la relation de dispersion pour la chaîne linéaire, est illustrée sur la figure 3.13.

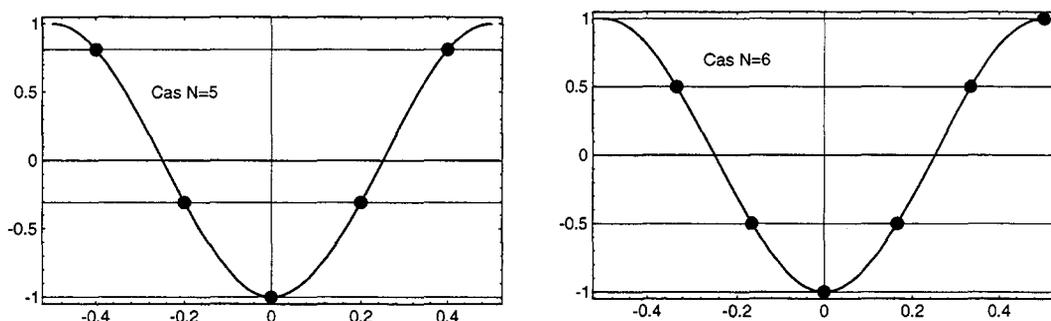


Figure 3.13 - Niveaux HÜCKEL d'un C_NH_N selon la parité de N .

La succession des niveaux

Pour décrire les différentes énergies du polyène C_NH_N , commençons par le premier état, une fois dégénéré, correspondant à la première valeur de $p = 0$ dans l'Eq.(3.33). Viennent ensuite toute une série de niveaux de dégénérescence 2, $p = \pm n$. Selon la parité de N , le dernier niveau est de dégénérescence un ou deux (les deux situations sont décrites sur la figure 3.13). Cette distinction se retrouve sur la bande du solide à une dimension : la différence entre les C_NH_N se fait sur la quantification des valeurs de k . Le premier niveau est toujours non dégénéré car il s'agit du bas de la bande en $k = 0$; la dégénérescence 2 pour la suite vient de la symétrie de la bande (sa parité dans l'espace des k); enfin, la dégénérescence du dernier niveau dépend de l'existence d'un entier p tel que :

$$\frac{2p\pi}{Na} = \frac{\pi}{a} \quad (3.34)$$

Autrement dit, la quantification passe-t-elle ou non par un **bord de zone**? Dans ce cas en effet, seule une des extrémités de la zone est conservée et la dégénérescence est 1.

HOMO-LUMO

Penchons-nous sur l'occupation de ces niveaux et retournons sur les traces de LONGUET-HIGGINS dans son étude de la stabilité relative des C_NH_N . La molécule possède N atomes ayant chacun un électron à caser dans les états π soit un total de N . Étant donné la description précédente, le HOMO et le LUMO sont nécessairement 2 fois dégénérés. Le premier niveau contient 2 électrons, ensuite chaque niveau rempli contient 4 électrons. La fin du remplissage se situe sur le niveau de valeur de p égale à $N - 2$ modulo 4. Le dernier niveau plein (i.e. rempli de 4 électrons), qui n'est pas nécessairement le HOMO, est donné par

$$E\left(\frac{N-2}{4}\right) \text{ où } E \text{ désigne la partie entière.} \quad (3.35)$$

La règle de HÜCKEL

Beaucoup de C_NH_N possèdent, dans ce modèle simple, un HOMO non rempli ce qui

n'est pas conforme à un des tout premiers principes de stabilité des édifices moléculaires. Plus précisément, le HOMO et le dernier niveau complètement occupé coïncident lorsque la valeur donnée par (3.35) égale $(N - 2)/4$. Autrement dit lorsque $N - 2$ vaut 0 modulo 4, c'est-à-dire s'écrit comme un multiple de quatre, nous retrouvons ainsi la **règle de Hückel** :

$$N = 2 + 4 \cdot n \text{ où } n \in \mathbb{N} \quad (3.36)$$

Le benzène est le premier $C_N H_N$ à vérifier cette condition, $6 = 2 + 4 \times 1$, le suivant est $C_{10} H_{10}$, etc. Ce point nous offre l'occasion d'énoncer un nouveau parallèle entre benzène et C_{60} : cette dernière apparaissait comme étant le plus petit fullerène stable tout comme le $C_6 H_6$ est le plus petit des polyènes stables.

Que dire des premiers $C_N H_N$?

Que dire alors des autres? Par exemple pouvons-nous nous attendre à rencontrer un $C_5 H_5$ dans la nature ou bien faut-il y renoncer? Il est plus probable qu'il n'aura qu'un seul rêve, celui de l'halogène, acquérir un électron supplémentaire pour stabiliser ses orbitales moléculaires. Cette extraordinaire stabilité de l'ion $C_5 H_5^-$, expliquée très simplement par ce modèle, est connue de longue date sur le plan expérimental. Au contraire, l'observation du cation ($C_5 H_5^+$) est extrêmement délicate. Une discussion similaire pourrait être tenue à propos du **cation** et de l'**anion** de $C_7 H_7$ puisque la molécule neutre possède un niveau occupé par un seul électron. Là encore ce résultat concorde avec les observations expérimentales.

Effet JAHN-TELLER

Ajoutons encore un mot à propos de ces molécules : elles ont, dans l'état neutre, un HOMO partiellement rempli dont la dégénérescence orbitale est supérieure à un. Nous reconnaissons là les ingrédients nécessaires à l'apparition d'un effet JAHN-TELLER. Ces molécules ont d'ailleurs fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales et théoriques autour de cet effet JAHN-TELLER. Cette remarque nous ramène vers notre sujet initial, le couplage électron-phonon dans les $C_N H_N$. Identifions tout d'abord le niveau qui deviendra la bande métallique du solide dopé. Il peut toujours être considéré comme celui qui suit le dernier complètement rempli. En effet, si le HOMO était ce dernier, à l'image du benzène, le dopage assurerait le remplissage partiel du suivant, c'est-à-dire le LUMO. Dans le cas d'une molécule à remplissage partiel de l'état fondamental, le HOMO est partiellement rempli et le dopage n'est même plus nécessaire. On peut encore imaginer un dopage par trous réalisant un dépeuplement d'un niveau plein. Ainsi, le niveau qui nous intéresse pourrait être le HOMO des molécules stables. Reprenant les notations précédentes et à l'image de la formule (3.33), nous repérons les niveaux par la valeur de l'entier p . La table 3.6 contient les molécules susceptibles d'être amenées dans un état de charge tel que le niveau p devienne celui engendrant la bande de conduction d'un solide pour le moment fictif.

État pour le calcul du couplage

Les vibrations dans un modèle simple

Suivant le cheminement de la partie 3.1.2, nous abordons maintenant l'étude des vibrations des $C_N H_N$. Là encore c'est le modèle simplifié qui est adopté et reprenant les notations employées pour le benzène, nous désignons le déplacement de chaque atome n par le vecteur \vec{u}_n , la direction de la liaison entre les atomes n et $n + 1$ par \vec{r}_n . L'allongement de cette liaison est désigné par d_n et s'exprime en fonction des quantités précédentes à l'aide de la formule (3.5). La résolution qui suit ces définitions est inchangée, seule la

Table 3.6 - Correspondance entre le dernier état occupé (p) et polyènes (N). Certaines molécules apparaissent plusieurs fois, ce qui signifie qu'il est possible de modifier l'état LUMO en dopant ou bien avec des électrons ou bien avec des trous ou encore sans le moindre secours extérieur puisque possédant des niveaux non remplis.

p	Dopage	N
1		3,4,5
	t ⁺	6
2	e ⁻	5,6
		7,8,9
	t ⁺	10
3	e ⁻	9,10
		11,12,13
	t ⁺	14
4	e ⁻	13,14
		15,16,17
	t ⁺	18

valeur de l'angle θ dans l'expression (3.8) est à remplacer par $2\pi/N$, angle entre deux liaisons consécutives du cycle. Les pulsations solutions des équations sont :

$$\omega(q)^2 = \frac{2K}{M} \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) \cos(q \cdot a) \right) \quad (3.37)$$

Les transformées de FOURIER des élongations d_n se notent $d(q)$, le nombre d'onde q appartenant à la première zone de BRILLOUIN de ce solide unidimensionnel doit vérifier la condition (3.33). Nous aboutissons ainsi à une expression similaire à l'équation (3.13) du module des déplacements :

$$|d(q)| = \sqrt{2 \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) \cos(q \cdot a) \right)} \quad (3.38)$$

et surtout la relation entre $d(q)$ et $\omega(q)$:
$$\omega^2(q) = \frac{K}{M} |d(q)|^2 \quad (3.39)$$

Le couplage électron-phonon analytique

Vient ensuite le calcul de l'élément de matrice du couplage électron-phonon ($I_{k,k'}(q)$) entre deux états $|k\rangle$ et $|k'\rangle$ par l'intermédiaire du phonon q . La dégénérescence du niveau qui nous préoccupe est toujours 2 de sorte que l'expression (3.14) est inchangée. Le développement de la partie 3.1.2 effectué dans les mêmes hypothèses (dépendance exponentielle des paramètres liaisons fortes) nous amène ainsi à l'expression suivante pour $|I_{k,k'}(q)|^2$:

$$|I_{k,k'}(q)|^2 = \frac{1}{N} \left(\frac{3\beta}{a} \right)^2 |d(k - k')|^2 4 \cos^2 \left(\frac{(k + k')a}{2} \right) \delta_{k-k',q} \quad (3.40)$$

Nous employons ensuite l'égalité (3.39) pour donner une expression simple au rapport $\frac{|I_{k,k'}(q)|^2}{4M\omega^2(q)}$ qui intervient dans l'expression du couplage V_q :

$$\frac{|I_{k,k'}(q)|^2}{4M\omega^2(q)} = \frac{1}{NK} \left(\frac{3\beta}{a} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{(k + k')a}{2} \right) \delta_{k-k',q} \quad (3.41)$$

Traisons alors le couplage diagonal, c'est-à-dire $k = k'$ et $q = 0$ conformément à la conservation des nombres d'onde exprimée ici par le symbole de Kronecker. Il reste dans ce cas :

$$\frac{|I_{k,k}(0)|^2}{4M\omega^2(0)} = \frac{9}{NK} \left(\frac{\beta}{a} \right)^2 \cos^2(ka) \quad (3.42)$$

Le couplage non diagonal, ou croisé entre $|k\rangle$ et $|k'\rangle$ s'obtient en se souvenant que les deux états dégénérés possèdent des nombres d'onde opposés (symétrie sur la figure 3.13). Le nombre d'onde de la vibration qui réalise ce couplage vaut : $q = k - k' = 2k$. Le couplage résultant vaut :

$$\frac{|I_{k,k'}(2k)|^2}{4M\omega^2(2k)} = \frac{9}{NK} \left(\frac{\beta}{a}\right)^2 \quad (3.43)$$

Expression finale

Le couplage total s'obtient en sommant la contribution de tous les modes, ce qui revient à compter deux fois chacun des termes précédents. Si l'on introduit la notation provenant de la quantification des nombres d'onde il nous reste :

$$V = \frac{1}{N} \frac{18}{K} \left(\frac{\beta}{a}\right)^2 \left(1 + \cos^2 \frac{2p\pi}{N}\right) \quad (3.44)$$

L'entier p désigne ici le numéro de l'état dont on cherche le couplage. Il est lié de manière non bijective avec le nombre de carbones du cycle N , comme l'indique la table 3.6.

Deux contributions différentes

Dans l'expression de V , nous avons volontairement séparé le terme non diagonal du terme diagonal. Remarquons que la somme des deux termes est bornée ce qui rend le couplage total globalement dépendant de l'inverse du nombre N . Plus le nombre d'atomes est grand et plus faible sera le couplage de la molécule correspondante. Notons également que seul le terme diagonal dépend de N autrement que par un facteur $\frac{1}{N}$, par l'intermédiaire du $\cos^2 \frac{2p\pi}{N}$. Sans cette contribution, le couplage devient une fonction exacte de $\frac{1}{N}$ ou encore le produit $N \cdot V$ est une constante.

Pour chaque valeur de N , soit encore pour chaque molécule, plusieurs valeurs de p (i.e. niveau partiellement occupé engendrant la bande métallique du solide) sont possibles. La correspondance non univoque constitue la table 3.6. Ainsi, plusieurs couplages peuvent être calculés pour une même molécule et il n'y a aucune raison pour que ces valeurs soient identiques. Les courbes $V = f(N)$ sont représentées pour différentes valeurs de p sur la figure 3.14.

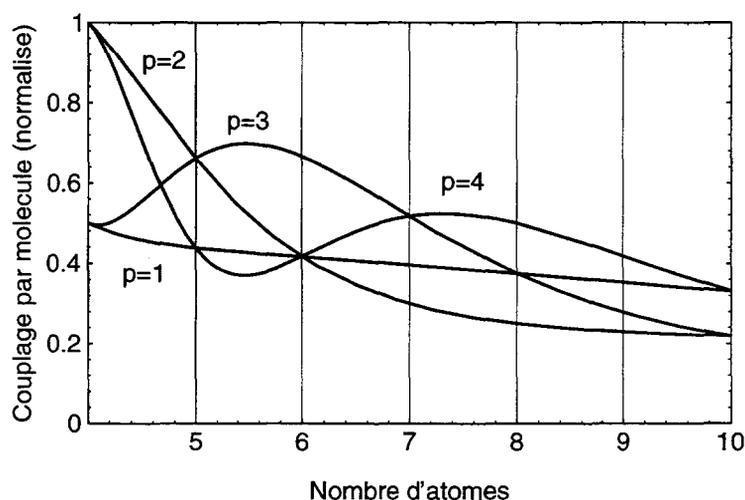


Figure 3.14 - Evolution de la valeur du couplage électron-phonon par molécule des différents $C_N H_N$. Les différentes courbes correspondent aux différents niveaux mis en jeu.

Différence HOMO-LUMO

L'égalité du couplage du niveau HOMO ($p = 1$) et LUMO ($p = 2$) du benzène se

retrouve dans l'intersection des deux courbes en $N = 6$. Ce caractère apparaît sur cette figure comme exceptionnel : les C_NH_N voisins du benzène ne semblent pas produire une telle intersection. Il faut attendre le $C_{10}H_{10}$, puis le $C_{14}H_{14}$ pour retrouver l'égalité des valeurs. Ce point rejoint les propos que nous tenions, lorsque nous constatons l'égalité des couplages théoriques du benzène : toute molécule vérifiant le critère de HÜCKEL possède des orbitales moléculaires conjuguées pour lesquelles le couplage calculé est identique; l'énoncé de cette règle (3.36) nous permet de retrouver ces mêmes C_NH_N : C_6H_6 , $C_{10}H_{10}$, $C_{14}H_{14}$, ... Pour les autres au contraire, une différence entre les couplages HOMO-LUMO est permise. Ainsi dans le cas du C_8H_8 , pour $p = 2$, l'égalité $\frac{2p\pi}{N} = \frac{\pi}{2}$ entraîne l'annulation de la contribution symétrique ce qui rend le couplage du HOMO plus faible que celui du LUMO ($\frac{2p\pi}{N}$ vaut alors $\frac{6\pi}{8} = \frac{3\pi}{4}$ et $\cos \frac{3\pi}{4} \neq 0$). Ajoutons que ce genre de différence n'existe pas pour les valeurs écrantées du couplage (où l'on néglige le terme diagonal pour les raisons invoquées au paragraphe 1.5.1) puisqu'il n'est alors plus fonction de p .

Le couplage électron-phonon numérique

Les techniques employées

Les couplages pour les premiers polyènes ($n = 5, 6, 7, 8$) ont été estimés numériquement. La recherche des modes de vibrations s'est faite selon deux procédés : à l'aide d'un champ de force (CVFF, Discover 96.0/4.0.0 introduit en 0.1.3) et en *ab initio* avec DMOL (voir le paragraphe 0.1.1), employé dans les mêmes conditions que pour le benzène. Dans l'un et l'autre cas, les vibrations ont été calculées sur une géométrie optimisée avec le même programme : ainsi, d'une technique à l'autre il se peut que les longueurs de liaisons soient différentes. Une nouvelle fois TB et LDA sont confrontés dans l'estimation de la partie électronique du couplage. Pour distinguer les multiples combinaisons que nous pouvons former avec ces différentes techniques nous convenons de désigner un calcul de couplage électron-phonon par les abréviations des deux calculs disposées de la manière suivante : électronique/vibratoire. Pour les molécules qui ne vérifient pas la règle de Hückel (elles possèdent alors un HOMO non rempli), la convergence du calcul self-consistent *ab initio* est assurée en modifiant l'état de charge de la molécule de sorte que notre radical C_NH_N se transforme en une molécule ayant un HOMO rempli.

Les résultats

Voici rassemblés les différents couplages électron-phonon calculés pour différentes molécules et pour chacune d'elles pour différents états :

N	p	V LDA/LDA (meV)		V TB/LDA (meV)		V TB/CVFF (meV)	
		Non écranté	Écranté	Non écranté	Écranté	Non écranté	Écranté
5	1	368	367	332	312	435	402
	2	8	???	459	324	557	337
6	1	277	257	299	255	271	240
	2	328	271	299	255	271	240
7	1	279	229	290	229	245	198
	2	326	320	241	234	201	195
8	1	210	129	271	201	319	239
8	2	200	188	157	157	235	235
8	3	424	358	267	201	319	239

Table 3.7 - Couplage numérique des différents C_NH_N .

Les champs de force sont valables

Le seul résultat de la table 3.7 qui nous soit familier est le couplage du benzène (cas $N = 6$). Les résultats obtenus en champ de force montrent des valeurs du couplage

tout à fait comparables à celles obtenues en LDA, ce qui justifie a posteriori l'intérêt que représente ici cette autre source de vibrations.

Il est également intéressant d'utiliser les valeurs de la table 3.7 pour tester la justesse de l'expression analytique (3.44). Nous avons établi qu'à longueur de liaison et à constante de force constantes, la partie écrantée du couplage est indépendante de p , le niveau sur lequel le couplage est calculé, et proportionnelle à $1/N$, le nombre de carbone du C_NH_N . Par conséquent, nous devons pouvoir vérifier ces deux points sur chacune des trois colonnes écrantées de la table 3.7. Examinons-les, les unes après les autres.

TB/CVFF

La combinaison TB/CVFF affiche de manière très nette l'indépendance vis-à-vis de p requise par la loi analytique. Par contre, des anomalies apparaissent dans l'évolution des valeurs écrantées avec l'augmentation de N : par exemple, le couplage écranté de $N = 8$ (240 meV) est plus élevée que celui du cas $N = 7$ (200 meV). La raison de cette irrégularité se trouve dans la géométrie des molécules optimisées à l'aide du champ de force : ni les longueurs de liaisons, ni les constantes de force ne sont constantes quand N varie. La table 3.8 reproduit ces valeurs pour les deux techniques utilisées dans l'optimisation et le calcul des fréquences (CVFF et LDA). On y constate que ces deux paramètres diffèrent grande-

N	Longueur C-C (Å)	K (eV/Å ²)	Longueur C-C (Å)	K (eV/Å ²)
5	1,437	22,4	1,408	42,1
6	1,400	58,2	1,390	45,3
7	1,417	50,6	1,390	44,0
8	1,357	45,6	1,401	43,6
Calcul	CVFF		LDA	

Table 3.8 - Longueurs de liaisons et constantes de force obtenues pour les C_NH_N en utilisant deux techniques très différentes : un champ de force à gauche (CVFF) et l'approximation de la densité locale à droite (LDA). La valeur de la constante de force a été extraite de la pulsation du mode de respiration et de l'expression (3.37).

ment pour C_7H_7 et C_8H_8 . En prenant en compte ces variations dans la loi analytique, on parvient à retrouver la progression numérique TB/CVFF.

TB/LDA

La même table 3.8 démontre la constance des valeurs de a et K pour le calcul LDA. Ce qui précède explique pourquoi les valeurs écrantées du couplage TB/LDA respectent avec une beaucoup plus grande précision l'évolution en $1/N$ de la loi analytique. Malgré cela, nous ne retrouvons pas la même régularité dans la comparaison des couplages écrantés calculés pour un même C_NH_N sur deux niveaux différents. Cette nouvelle irrégularité ne peut venir que du changement du calcul de fréquence puisque cette constance existait en TB/CVFF. Nous savons que DMOL n'utilise pas les symétries de la molécule dans le calcul des vibrations, ce qui peut générer des modes non parfaitement symétrisés (cf. 0.1.1), au contraire de Discover chargé du calcul CVFF. Il résulte un mélange des modes de vibrations et plusieurs modes possèdent une composante symétrique. On retrouverait cette différence entre les deux façons de calculer les vibrations en dressant la liste des modes de vibrations et de leur contribution au couplage. Dans le cas CVFF, l'écrantage fait disparaître la contribution de certains modes et laissent inchangées les autres, tandis qu'en LDA beaucoup de modes perdent une part de leur contribution. Étant donné que le couplage est une somme tenant compte de la fréquence du mode, ce mélange influence la

valeur finale des couplages.

LDA/LDA

Pour les résultats LDA/LDA, les choses se compliquent. Notons d'abord que les couplages écrantés calculés sur une même molécule ne montrent pas la constance attendue dans le modèle analytique. Autre difficulté présente dans le tableau (3.7), le couplage pour C_5H_5 sur le niveau $p=2$. En LDA, le LUMO de cette molécule ne possède pas le caractère π requis pour cette étude. Ainsi les couplages LDA/LDA de C_5H_5 sur le niveau $p=2$ n'ont pu être calculés. L'excellent accord que nous relevons sur le cas du benzène nous incite à attribuer cette distinction aux difficultés que posent les calculs avec charge non nulle en LDA. Ainsi, il semble qu'aucune contribution du mode de respiration de la molécule de C_5H_5 ne puisse être obtenue en LDA.

Le calcul idéal ?

Retenons de ces divers résultats, des considérations générales sur le calcul des couplages électron-phonon. Les modes de vibrations LDA ainsi que les géométries sont sans aucun doute meilleurs que celles obtenues à l'aide d'un champ de force, mais l'absence d'une symétrisation des déplacements induit quelques erreurs dans le calcul du couplage. Une difficulté de ce genre justifie la disparité des nombreux résultats de couplage électron-phonon de la molécule de C_{60} que l'on trouve dans la littérature. Ajoutons que si la partie électronique n'avait pas souffert de l'état de charge de la molécule, la combinaison idéale serait une utilisation des modes symétrisés CVFF sur une géométrie LDA, dans un calcul électronique également LDA.

3.2.3 Le graphite en morceaux plus ou moins grands

Les polyacènes et le pyrène, les représentants de D_{2h}

Un point commun, la symétrie

Si les polyènes monocycliques (les C_NH_N en clair) ont en commun une description en terme de chaîne linéaire refermée sur elle-même, les polyacènes ont au contraire le même groupe de symétrie, D_{2h} . Ce groupe ponctuel présente l'inconvénient majeur de ne posséder aucune représentation irréductible de dimension supérieure à 1. Par conséquent, les états électroniques des polyacènes sont tous non dégénérés (sauf dégénérescence accidentelle). Ce sera en particulier le cas du LUMO de chacun d'entre eux. Ainsi, le couplage électron-phonon sur ce niveau ne fera intervenir que des vibrations symétriques et l'écrantage se chargera de réduire fortement toute contribution du couplage électron-phonon à une éventuelle supraconductivité des polyacènes².

Pourquoi les conserver ?

Nous serions donc tentés de conclure que cette famille ne convient pas à notre étude. Pourtant, nous poursuivons le calcul du couplage (par conséquent non écranté) guidés par plusieurs idées : d'abord, il est intéressant d'étudier la valeur non écrantée du couplage sur l'ensemble de la famille de molécules qui nous préoccupe. Nous recherchons des lois traduisant l'évolution de cette valeur avec différents paramètres moléculaires et augmenter la taille de l'échantillon représentatif ne fait qu'augmenter la généralité des conclusions. Ensuite si l'on parvenait à s'abstraire de l'écrantage, le couplage que nous calculons pourrait très bien intervenir au même titre que l'écranté habituel et ces résultats pourraient alors

2. Le produit d'une représentation irréductible unidimensionnelle par elle-même donne la représentation de plus haute symétrie (ici notée A_{1g}).

devenir des plus intéressants. Enfin, nous pouvons imaginer des molécules ressemblant à IHIC, c'est-à-dire comportant plusieurs branches identiques lesquelles pourraient contenir un polyacène, tout comme IHIC contient un cycle benzénique. Dans ce cas, nous aurions une molécule à plus haute symétrie ayant un LUMO de dégénérescence supérieure à un. Le calcul développé pour IHIC pourrait être reproduit, le couplage de la molécule totale s'exprime en fonction du couplage de la branche qui serait le couplage non écranté du polyacène.

Des molécules stables

La stabilité des polyacènes s'explique très simplement à partir de la règle de Hückel (voir Eq.3.36). Partant d'un benzène ayant six carbones, chaque fois que nous créons un nouveau polyacène nous ajoutons quatre carbones. La règle de Hückel satisfaite au départ avec l'anneau de KEKULÉ continue d'être respectée puisque nous ajoutons le nombre 4 à chaque étape. Elle englobe donc la stabilité de tous les polyacènes.

Les états π

Quelle que soit leur taille, ces molécules sont aromatiques ce qui signifie qu'elles possèdent des états délocalisés le long de leur squelette. L'état deux fois dégénéré qui constituait le LUMO du benzène est séparé en deux autres et cette séparation augmente avec le nombre de cycles accolés. Ainsi, seul le naphthalène possède deux niveaux vides séparés de moins de 1 eV. Il est donc le seul que nous pourrions traiter comme ayant deux niveaux quasi-dégénérés. La théorie des groupes appliquée à D_{2h} permet de déterminer les symétries permises pour les états π de la molécule. En faisant cela, nous marchons une nouvelle fois dans les traces de HÜCKEL puisqu'il est le premier à avoir appliqué sa méthode au naphthalène [22]. Connaître précisément cette symétrie n'est pas primordial puisque la non-dégénérescence des LUMOs signifie que seules les vibrations pleinement symétriques sont actives dans le couplage. La même théorie des groupes peut nous aider à dénombrer ces modes d'un polyacène quelconque. Ce calcul, identique à celui que nous avons donné pour le benzène en 3.31, aboutit à la conclusion qu'il existe $\frac{N}{2}$ modes de symétrie A_1 dans un polyacène à N carbones.

Les résultats numériques

Nous en savons assez pour affronter sereinement les résultats de l'étude numérique que nous avons menée sur le naphthalène, l'anthracène et le tétracène. Chacune de ces molécules a été optimisée dans les mêmes conditions que la molécule de benzène. La qualité de l'optimisation se juge à la comparaison des longueurs de liaisons avec les valeurs expérimentales : pour chaque polyacène nous avons noté un bon accord avec les valeurs expérimentales extraites de la Réf. [19].

Les états situés le plus près du gap HOMO-LUMO sont des états π , délocalisés sur l'ensemble des carbones de la molécule. Pour les trois polyacènes retenus, le nombre de carbones concernés par ces fonctions d'onde, l'énergie et la symétrie de leur HOMO, LUMO, la séparation en énergie de ces deux états ainsi que la séparation entre le LUMO et l'état suivant (LUMO+1) sont donnés dans la table 3.9. Le nombre croissant d'atomes concernés par le HOMO et le LUMO démontre cet effet de délocalisation. Notons que ce nombre coïncide avec celui des carbones de chaque molécule, ces fonctions s'étalent sur l'ensemble de la structure carbonée du polyacène. Il en résulte une diminution progressive de la séparation entre états occupés et vides, conformément aux principes généraux de Mécanique Quantique. Enfin, la séparation entre les deux premiers états vides dépasse rapidement l'électron-volt au-delà du naphthalène ce qui nous interdit de considérer le LUMO des autres

Polyacène	Nb at.	HOMO(eV)	LUMO(eV)	HOMO-LUMO(eV)	LUMO-LUMO+1(eV)
Naphtalène	10	-5,74 (A_u)	-2,48 (B_{1g})	3,27	0,72
Anthracène	14	-5,28 (B_{1g})	-3,04 (B_{3u})	2,24	1,19
Tétracène	16	-4,98 (A_u)	-3,41 (B_{1g})	1,57	1,40

Table 3.9 - Quelques informations sur les états électroniques de polyacènes au voisinage de la séparation HOMO-LUMO. De gauche à droite, on trouve le nombre d'atomes concernés par l'état du LUMO, les énergies du HOMO et du LUMO, leur séparation ainsi que l'énergie séparant le LUMO du niveau suivant.

comme dégénéré.

Une limitation pratique, les fréquences

Nous avons ensuite calculé les fréquences de vibration des molécules. La nécessité d'entreprendre un tel calcul explique le fait que nous ne soyons pas allés au-delà du tétracène. Le nombre d'atomes devient rapidement handicapant (la recherche des fréquences de vibration du tétracène a nécessité 11673 minutes soit environ 200 heures sur une machine de type RISC 6000, modèle IBM 375).

Molécule	Couplage LDA (meV)	Couplage TB (meV)
Naphtalène (LUMO 2 fois dég)	221	190
Naphtalène	225	186
Anthracène	166	117
Tétracène	130	85
Pyène	197	127

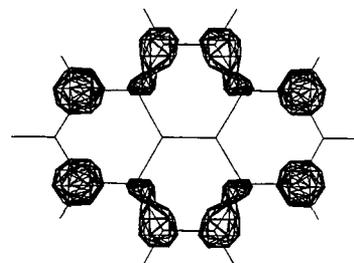
Table 3.10 - Couplages électron-phonon de quelques fragments de graphite ayant tous la même symétrie D_{2h} . Les deux colonnes correspondent respectivement au calcul LDA/LDA et TB/LDA.

Les couplages électron-phonon, calculés suivant deux combinaisons, TB/LDA et LDA/LDA, sont rassemblés dans la table 3.10. L'accord entre les deux techniques est une nouvelle fois très bon. Notons qu'un examen plus détaillé des contributions fait apparaître des différences locales entre les deux modes de calcul, même si la valeur finale du couplage n'en est que peu affectée. LDA et TB favorisent des modes différents : en LDA ce sont les modes de basse fréquence qui dominent tandis qu'en des liaisons fortes (TB) ce sont les modes de plus haute fréquence.

Le pyène

Dans le tableau 3.10, la dernière ligne est occupée par une autre molécule, le pyène, qui n'est pas à proprement parler un polyacène mais qui partage avec ces derniers la symétrie D_{2h} et l'origine graphitique. Les mêmes considérations à propos de la dégénérescence du LUMO peuvent être tenues puisque le groupe ponctuel est le même. Le nombre de modes et la symétrie des états électroniques sont par contre légèrement différents. On retrouve cette différence sur l'étalement des fonctions d'onde des premiers états occupés et vides. Ainsi, comme l'illustre la figure (3.15), seuls 12 des 16 carbones participent au LUMO. Cette différence se retrouve sur la différence d'énergie HOMO-LUMO : la molécule comprend 16 carbones, soit autant que celle de tétracène; pourtant, le gap du pyène vaut 2,5eV contre 1,57eV pour le tétracène. L'effet que nous observons sur cette molécule a priori semblable aux « vrais polyacènes » peut être rattaché au fait que le changement de géométrie jugé insignifiant brise la règle de Hückel.

Figure 3.15 - Dessin du LUMO du pyrène. Il est à noter que seuls 12 des 16 carbones participent à cet état.



Des fragments plus symétriques, le triphénylène et le coronène

L'inconvénient majeur de la famille précédente est, nous l'avons dit, l'inexistence d'états à dégénérescence multiple. Pour éviter cette brisure de symétrie tout en conservant des squelettes extractables du plan de graphène, nous avons choisi le coronène qui possède la même symétrie que le benzène et le triphénylène de symétrie D_{3h} .

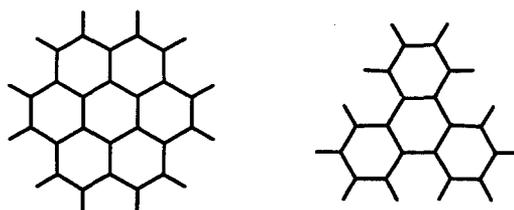


Figure 3.16 - Coronène, symétrie D_{6h} et Triphénylène, symétrie D_{3h} .

Le coronène

La molécule de coronène, une nouvelle fois représentée sur la figure 3.16, est une sorte de benzène à deux couches : autour d'un premier cycle à six carbones sont accolés six autres cycles identiques. Cette construction en « six » respecte les opérations de symétrie de l'anneau de KEKULÉ et le groupe ponctuel du coronène est donc D_{6h} . Le LUMO est de symétrie E_{1g} de dégénérescence deux et la théorie des groupes prévoit un couplage aux modes A_{1g} , A_{2g} et E_{2g} . On notera qu'ils sont identiques aux modes qui couplent les LUMOs du benzène bien que leurs états soient de symétries différentes. En reproduisant le calcul réalisé pour le benzène, on parvient à décomposer les modes de vibrations en la somme : $6 A_{1g} + 5 A_{2g} + 12 E_{2g}$, soit 23 modes susceptibles de coupler les états du LUMO.

Le triphénylène

Le triphénylène peut également se construire à partir d'un cycle central autour duquel on en placerait d'autres (Figure 3.16). Seuls trois des six côtés du cycle central reçoivent un cycle voisin ce qui abaisse la symétrie de six à trois et le groupe ponctuel résultant est D_{3h} . Cet abaissement de la symétrie ne modifie pas la dégénérescence du LUMO qui reste égale à deux.

Le couplage

Le calcul numérique désormais habituel a été appliqué à ces deux molécules. Pour chacune d'elles, le LUMO est étalé sur l'ensemble des carbones de leur squelette. Les résultats des couplages écrantés et non écrantés, calculés avec les combinaisons LDA/LDA et TB/LDA, sont donnés dans la table 3.11. L'accord entre les deux parts électroniques reste remarquable. Notons que la molécule de coronène bien que de même symétrie que le benzène, ayant un LUMO de même dégénérescence possède un couplage bien plus faible

Molécule	État	Couplage LDA (meV)		Couplage TB (meV)	
		Non écranté	Écranté	Non écranté	Écranté
Coronène	LUMO (dég.2)	103	85	93	78
Triphénylène	LUMO (dég.2)	131	98	130	99

Table 3.11 - Couplage de deux fragments graphitiques de haute symétrie, le coronène et le triphénylène.

que celui-ci. Un calcul identique reproduit sur le HOMO conduit aux mêmes valeurs : comme le benzène, la conjugaison des orbitales impose l'égalité des couplages (ce point est démontré dans l'annexe B).

Le graphite, une molécule plane géante

Pourquoi le graphite ?

Comme le titre de ce paragraphe l'indique, c'est sous l'aspect cas limite de molécule que nous présentons un calcul de couplage électron-phonon dans le graphène. L'intérêt de cette étude est multiple. D'une part ce problème se traite analytiquement, à la manière du développement que nous avons donné pour le benzène ou les polyènes cycliques. Ensuite, nous venons d'étudier le couplage dans des morceaux de graphite hydrogénés plus ou moins importants et nous pouvons nous demander s'il existe un lien entre ces valeurs et celle de la structure limite. C'est aussi un élément important dans la supraconductivité des GIC dont nous avons parlé dans le chapitre consacré aux C_{60} (cf. 1.3.3). Enfin, ce résultat est intéressant pour établir une comparaison des couplages dans des géométries très différentes, qu'elles soient planes à l'image de ce plan ou courbées comme le sont les fullerènes.

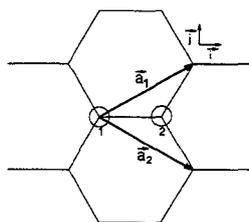
Structure électronique du graphène

Si l'étude de la structure électronique des polyènes pouvait se faire sans avoir recours à une théorie des systèmes périodiques, il n'en est plus de même ici où nous avons cette fois affaire à un véritable cristal. La maille du graphène, repérée par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , contient deux atomes, occupant les positions $(0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. En convenant d'appeler a la distance entre atomes plus proches voisins, nous pouvons écrire les vecteurs du réseau dans une base orthonormée (\vec{i}, \vec{j}) :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad \text{et} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (3.45)$$

La maille et ses deux vecteurs sont représentés sur la figure 3.17. Cette figure comporte

Figure 3.17 - Maille cristalline d'un plan de graphite ou graphène.



également une représentation des deux vecteurs du réseau réciproque, \vec{a}_1^* et \vec{a}_2^* , qui s'obtiennent simplement à partir de l'expression des vecteurs de l'espace direct :

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad \text{et} \quad \vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (3.46)$$

Chaque atome de carbone du plan engage trois liaisons covalentes avec ses voisins immédiats, ce que nous décrivons par une hybridation sp^2 . À l'image du benzène, il nous

reste alors une orbitale pendante, perpendiculaire au plan et dont le faible recouvrement d'un atome à l'autre va engendrer des états π . Les états électroniques correspondant aux liaisons covalentes ne nous préoccupent guère du fait de la grande différence d'énergie qui existe entre les deux types de liaison (voir partie 0.2.2). Nous avons donc à construire les états cristallins engendrés par ce réseau comprenant deux atomes par maille et une fonction par atome. Chaque maille, repérée par le vecteur \vec{R} , possède deux fonctions respectivement désignées par : $|\vec{R}, 1 \rangle$ et $|\vec{R}, 2 \rangle$. Une nouvelle fois nous appliquons la méthode des liaisons fortes qui nous invite à écrire les états de BLOCH \vec{k} sous la forme :

$$|\vec{k} \rangle = \sum_{\tau, \vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} (c_{\tau}(\vec{k}) \cdot |\vec{R}, \tau \rangle) \quad (3.47)$$

Si $E_{\vec{k}}$ désigne l'énergie de cet état, nous déterminons les fonctions et les énergies propres en projetant l'opérateur $(H - E_{\vec{k}} \cdot Id)$ sur chacun des états $|\vec{R}, 1 \rangle$ et $|\vec{R}, 2 \rangle$. Les sommes qui apparaissent alors sont limitées aux premiers voisins, les recouvrements sont supposés nuls et les intégrales de transfert sont toutes prises égales à β . Plaçant l'origine des énergies à la valeur du champ cristallin plus l'énergie atomique, nous obtenons la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & \beta f \\ \beta f^* & 0 \end{pmatrix} \text{ où } f(\vec{k}) = 1 + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} \quad (3.48)$$

Les valeurs propres de cette matrice nous donnent l'expression des deux bandes d'énergie :

$$E_{\vec{k}} = \pm \beta |f(\vec{k})| = \pm \beta \sqrt{3 + 2(\cos \vec{k}\vec{a}_1 + \cos \vec{k}\vec{a}_2 + \cos \vec{k}(\vec{a}_2 - \vec{a}_1))} \quad (3.49)$$

Chaque atome de carbone apporte un électron avec son orbitale pendante si bien que la première bande est pleine et la seconde vide. Le niveau de FERMI se retrouve précisément à $E_{\vec{k}} = 0$. Cette condition définit la surface de FERMI qui est tout à fait particulière puisqu'elle n'est composée que de six points discrets désignés par K_i , i variant de 1 à 6. Ces points sont disposés aux sommets de l'hexagone régulier représenté sur la figure 3.18. Cette géométrie particulière impose à la densité d'états au niveau de Fermi d'être nulle : les deux bandes se touchent mais seulement en quelques points discrets ce qui fait du graphite un semi-métal. Pour obtenir un effet supraconducteur, il faut d'abord rendre la structure conductrice, c'est-à-dire augmenter cette densité d'états en apportant des donneurs d'électrons. On obtient alors un GIC c'est-à-dire un échantillon de graphite dans lequel ont été insérés des atomes étrangers dont la mission est de céder un ou plusieurs électrons à la bande π initialement vide. Ces électrons viennent se loger dans des poches situées autour de chacun des points K_i .

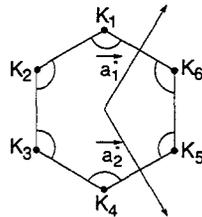


Figure 3.18 - Surface de Fermi du graphite (points K_i) et du plan dopé (poches autour des K_i).

Notre calcul s'attache à estimer le couplage électron-phonon existant entre ces états de poche et les phonons de la feuille de graphène. Le détail de son déroulement est donné en annexe A.

Les vibrations du graphène

Penchons nous à présent sur le problème des vibrations du graphite qui se quantifient en véritables phonons et non plus en vibrations moléculaires. Nous utilisons un modèle de forces radiales semblable à celui emprunté lors de l'étude du benzène (voir paragraphe 3.1.2). Chaque paire d'atomes premiers voisins est assimilée à un ressort de raideur K . L'énergie potentielle E_{pot} associée à l'ensemble de ces ressorts s'écrit comme une somme de termes en $\frac{1}{2}Kx^2$ où x désignerait l'élongation dudit ressort. Seuls les déplacements du plan nous intéressent si bien que les modes de phonons proviennent de la diagonalisation de la *matrice dynamique* de dimension 4×4 . Les quatre relations de dispersion décrites par ce modèle de phonons, comprennent deux branches acoustiques (numérotées par la suite 1 et 2) et deux branches optiques (numérotées par la suite 3 et 4) :

$$\omega^2(\vec{q}) = \frac{K}{M} \left\{ 0, \frac{3}{2} - \frac{|f(\vec{q})|}{2}, \frac{3}{2} + \frac{|f(\vec{q})|}{2}, 3 \right\} \quad (3.50)$$

La fonction f qui apparaît ici est celle de la matrice électronique (3.48). Une bande de chaque espèce est plate, signe des insuffisances de notre modèle rudimentaire de vibrations.

Le calcul du couplage

Le fait que la feuille de graphène que nous traitons ici ne soit plus un cristal moléculaire nous oblige à reprendre l'expression originale du paramètre λ de notre modèle de supraconductivité. En particulier, originale signifiant antérieure à la factorisation (0.29). λ contient une somme sur tous les modes ($\nu\vec{q}$) et sur la surface de Fermi, du carré du couplage entre deux de ses états, \vec{k} et $\vec{k} + \vec{q}$:

$$\lambda = \frac{1}{N(E_F)} \sum_{\nu\vec{q}} \frac{1}{M\omega_{\nu}^2(\vec{q})} \sum_k |H_{k,k+\vec{q}}^{\nu\vec{q}}|^2 \delta(E_k - E_F) \delta(E_{k+\vec{q}} - E_F) \quad (3.51)$$

L'élément de matrice élevé au carré dans l'expression précédente mesure le couplage électron-phonon entre les états \vec{k} et \vec{k}' par l'intermédiaire du phonon $\nu\vec{q}$. La décomposition de ces états en états de BLOCH permet de ramener ce terme à un autre similaire mais ne concernant que les fonctions atomiques. En négligeant les intégrales à plus de deux centres et en introduisant une dépendance exponentielle des éléments de matrice (la même que dans le modèle du benzène ou des C_NH_N) il est possible de calculer ce couplage entre un état de la poche de \vec{K}_1 vers un autre de l'une des six autres poches. Le résultat obtenu pour des états particuliers d'une poche est ensuite moyenné sur l'ensemble des états qu'elle contient (ces résultats sont rassemblés dans la table A.5 de l'annexe). Ces termes moyennés ne dépendent plus explicitement de \vec{k} et \vec{k}' de sorte que dans l'expression (3.51) donnant λ apparaissent des sommes sur la surface de Fermi qui se simplifient en densités d'états :

$$\sum_{\vec{k} \in \vec{K}_1} \delta(E_k - E_F) = \frac{N(E_F)}{6} \quad (3.52)$$

Il en résulte une nouvelle expression pour λ :

$$\lambda = \frac{N(E_F)}{6} \left\{ \frac{|H_{\vec{K}_1, \vec{K}_1}|^2}{M\omega^2} + \frac{|H_{\vec{K}_1, \vec{K}_2}|^2}{M\omega^2} + \frac{|H_{\vec{K}_1, \vec{K}_3}|^2}{M\omega^2} + \frac{|H_{\vec{K}_1, \vec{K}_4}|^2}{M\omega^2} + \frac{|H_{\vec{K}_1, \vec{K}_5}|^2}{M\omega^2} + \frac{|H_{\vec{K}_1, \vec{K}_6}|^2}{M\omega^2} \right\} \quad (3.53)$$

Valeur finale du couplage

En utilisant les résultats de la table (A.5), nous obtenons la valeur finale de λ :

$$\lambda = \frac{N(E_F)}{N} \frac{9}{4K} \left(\frac{3\beta}{a} \right)^2 \quad (3.54)$$

Nous remarquons que λ est un produit entre un terme de densité d'états par atome et un autre qu'on appelle V , pour retrouver une expression similaire à celle que nous avons employée dans le cas des cristaux moléculaires. Ainsi, ce terme V comparable au couplage électron-phonon que nous calculions pour les molécules s'écrit :

$$V = \frac{81}{4K} \left(\frac{\beta}{a} \right)^2 \quad (3.55)$$

Coincidence ?

Ce couplage électron-phonon tout comme la densité d'états sont ici exprimés par atome. Il faut donc qu'il soit comparé à une valeur exprimé par atome. Considérons le cas du benzène et multiplions la valeur de l'expression (3.28) par 6, le nombre d'atomes π de ce cycle. Les deux couplages analytiques font alors respectivement apparaître les rapports 81/4 et 90/4. Ajoutons que la valeur écrantée du couplage du benzène exprimé par atome comprend le terme 18=72/4. Nous voyons ainsi que le couplage d'un plan de graphite, a priori sans rapport avec le benzène donne une valeur très proche en terme de couplage par atome. Ce que nous venons de faire peut être reproduit avec les autres C_NH_N dont on sait que le couplage écranté est directement fonction de $1/N$. Ainsi, il semble que le couplage électron-phonon exprimé par atome soit identique pour toutes les espèces planes.

Estimation

Estimons sa grandeur en empruntant les valeurs utilisées pour le benzène (paragraphe 3.1.2). Avec $a=1,42 \text{ \AA}$, $\beta=2,3 \text{ eV}$ et $K=45 \text{ eV/\AA}^2$ nous obtenons $V = 1180 \text{ meV}$. Ce résultat peut être comparé au produit $60 \cdot V_{C60} = 3000 \text{ meV}$ qui donne le couplage par atome d'un cristal de C_{60} . C'est à cette différence de couplage qu'a été attribuée la différence de température critique qui distingue les GIC des fullerides [12].

3.2.4 Les molécules à géométrie courbe

À l'origine, la différence GIC- C_{60}

Jusque là notre étude s'est penchée sur les molécules dont le squelette pouvait être extrait d'une feuille de graphite. La première conséquence de cette origine commune, c'est le caractère plat de leur géométrie. Les C_NH_N , qui échappaient à cette catégorie, avaient également une géométrie plane. Dès la parution des premiers articles consacrés à la supraconductivité des fullerides, les auteurs auguraient que la grande différence de température critique qu'on observe entre les GIC et les fullerides devait trouver son origine dans la courbure que possède la molécule de C_{60} [12]. Afin de confirmer cette vision, nous avons donc enrichi notre collection de spécimens à géométrie plus ou moins courbée parmi lesquels on trouve quelques fullerènes, le C_{20} et le C_{28} . Cette partie s'intéresse également aux molécules qui peuvent être obtenues à partir d'autres plates dont la géométrie aurait été modifiée en remplaçant un cycle à six atomes par un autre à cinq. C'est le cas du *coranulène* qui s'obtiendrait de la sorte en prenant pour point de départ un coronène ou encore du *pyracyclène* dont le lien de parenté avec le pyrène est visible sur la figure 3.11.

Les petits fullerènes...*Le C₂₀*

Le C₂₀ est le plus petit polyèdre régulier que l'on puisse construire à l'aide de pentagones et d'hexagones : il ne comporte que les 12 pentagones requis par le théorème d'EULER pour assurer la fermeture de la surface (cf. partie 1.2.1). La symétrie de ce dodécaèdre parfait est celle du C₆₀, c'est-à-dire I_h . Expérimentalement, la seule espèce à vingt carbones, à ce jour identifiée, est un anneau bidimensionnel [23]. Cette forme polyédrale que nous lui attribuons n'est donc qu'hypothétique, comme l'est la structure de type calotte que certains ont proposée [24]. Nombreux sont ceux qui ont cherché à établir numériquement la stabilité relative de ces différents agrégats composés de 20 carbones. Un calcul de HÜCKEL appliqué à cette molécule prévoit un HOMO partiellement occupé : le dernier niveau occupé possède une dégénérescence 4 pour 2 électrons [25]. Ce résultat ne doit pas nous surprendre : reprenons l'analogie que nous développons au paragraphe 3.2.2 entre benzène et C₆₀. Le benzène est le premier polyène (en procédant par ordre croissant de nombre de carbones) à posséder un HOMO rempli, fait corrélé à sa grande stabilité. De même, le C₆₀ est le premier fullerène stable à l'état neutre et le premier à posséder un HOMO rempli. si bien que ceux ayant un nombre plus faible de carbones ne sauraient avoir un HOMO complet. L'analogie nous dicte encore d'arranger cet état incomplet du HOMO en modifiant la charge de la molécule, tout comme nous l'avons fait pour les C_NH_N. Ainsi, les calculs ont été effectués sur le C₂₀⁺².

Le C₂₈

Le C₂₈ comporte quelques hexagones supplémentaires qui abaissent la symétrie de l'ensemble à T_d . Lui aussi est instable à l'état neutre, son HOMO est de dégénérescence 3 et n'est occupé que par 4 électrons. C'est donc la forme C₂₈²⁻ que nous avons conservée pour les calculs numériques.

Pourquoi ces deux-là ?

Quel intérêt avons-nous à calculer le couplage électron-phonon de ces deux espèces instables ? Le premier point est bien sûr l'aspect fondamental de notre étude, toutes les molécules sont bonnes pour établir des lois aussi générales que possible. Ensuite, si les espèces moléculaires sont instables il n'est pas évident qu'il soit impossible de réaliser des cristaux, nous rejoignons en ce sens la discussion sur les polyènes cycliques (cf. 3.2.2). L'incomplétude du remplissage de ses orbitales moléculaires pourrait amener ce fullerène à se lier chimiquement avec ses homologues : s'associer pour partager les électrons manquants, l'idée de la *covalence* n'est pas loin... Ajoutons enfin qu'il a été démontré expérimentalement que ces agrégats peuvent être stabilisés par l'encapsulation d'espèces plus ou moins exotiques : le C₂₈ par exemple est capable d'emprisonner du Zirconium ce qui se traduit numériquement par l'obtention d'une espèce à HOMO plein [26]. Les molécules, stabilisées de cette façon, retrouveraient des interactions faibles entre elles et, pourquoi pas, se lieraient en un cristal moléculaire fort semblable aux fullerides.

Structure électronique

Dans un premier temps nous nous penchons sur la structure électronique des deux fullerènes nains. Ceci nous permettra d'identifier les états sur lesquels nous calculerons ensuite le couplage électron-phonon. La figure 3.19 reproduit les niveaux établis par DMOL sur les deux structures, C₂₀ et C₂₈, calculées dans les états de charge respectifs de +2 et -2.

Le C₂₀²⁺ possède un HOMO de symétrie H_g (5 fois dégénéré) et son LUMO appartient

à la représentation G_u de dimension 4. Nous avons calculé le couplage électron-phonon sur ces deux niveaux, imaginant qu'il soit possible de construire un cristal dans lequel l'un ou l'autre pourrait être partiellement occupé. Le C_{28}^{2-} a un HOMO de symétrie T_2 , de dégénérescence 3, le premier niveau vide, de symétrie A_1 est situé très près du HOMO. Ne retenant que les niveaux à dégénérescence multiple, nous n'avons conservé que le HOMO et le LUMO+1, de symétrie E et dégénéré deux fois. Les difficultés rencontrées avec

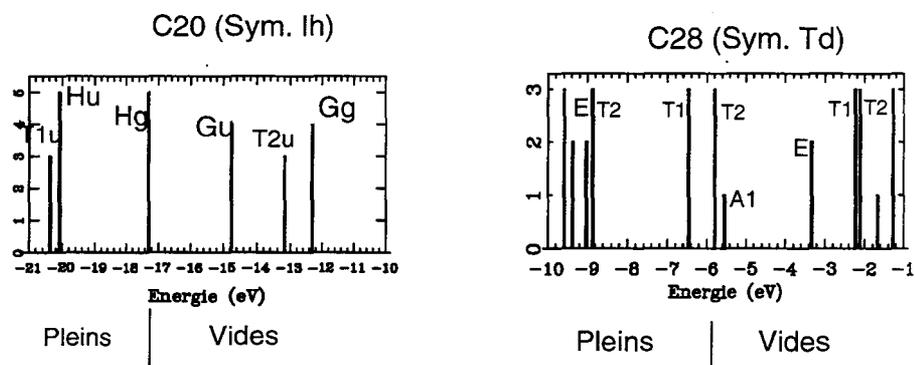


Figure 3.19 - Densités d'états du C_{20} et du C_{28} calculées en LDA. La séparation pleins-vides, matérialisée par un trait vertical, ne coïncide avec le HOMO des deux molécules que lorsqu'elles sont ionisées (respectivement C_{20}^{2+} et C_{28}^{2-}).

Difficultés avec
les états de
charge

les calculs LDA complets des $C_N H_N$ chargés nous ont amenés à n'effectuer les calculs du couplage électron-phonon qu'en liaisons fortes. Les modes de vibrations proviennent de deux sources : LDA et champ de force (cff91 de Discover 96.0). Le champ de force choisi est celui qui permettait d'optimiser les deux polyèdres sans briser leur symétrie. Les résultats sont consignés dans la table 3.12. Il est à noter que les valeurs écrantées du couplage ne

Molécule	Niveau	V TB/CFF91 (meV)	V TB/LDA (meV)
C_{20}	G_u	147	183
	T_{2u}	184	216
C_{28}	T_2	86	80
	E	220	205

Table 3.12. - Couplage électron-phonon en liaisons fortes des fullerènes nains, C_{20} et C_{28} . Les vibrations proviennent ou bien du champ de force CFF91 de Discover, ou bien d'un calcul LDA.

Pas de différence
écrané-non
écrané

figurent pas dans le tableau 3.12 pour la simple raison que dans ces deux cas particuliers elles coïncident exactement avec les valeurs non écrantées. En d'autres termes, le couplage via les modes de vibrations symétriques est nul pour les deux fullerènes et pour chacun des niveaux retenu.

La comparaison courbé-plan est intéressante

Si en soi les étrangetés que constituent les fullerènes nains sont intéressantes, elles n'apportent que peu d'informations sur l'effet de la courbure. Pour aller plus avant dans cette connaissance, analysons les modifications du couplage électron-phonon provoquées par le remplacement d'un cycle à 6 carbones par un cycle à 5 dans un fragment graphitique. Pour cela, nous avons calculé le couplage de la **calotte sphérique**, officiellement connue

sous le nom de **coranulène** et celui du **pyracyclène** qui correspondent respectivement à des déformations d'un coronène et d'un pyrène.

L'effet cycle 5

L'apparition de ce cycle 5 fait perdre à la molécule sa géométrie plane et avec elle l'hybridation sp^2 de ses carbones. C'est ainsi qu'apparaît un pourcentage plus ou moins élevé d'orbitale s dans les états π . Cette légère modification des fonctions d'onde affecte le couplage électron-phonon de deux façons : d'une part les règles de sélection parfaitement vérifiées avec des états construits autour de fonctions p_z ne le sont plus que moyennement, ce qui autorise de nouveaux modes à participer au couplage; d'autre part, le calcul du couplage en liaisons fortes n'employait qu'une seule intégrale de transfert (un seul β dans le langage du paragraphe 3.2.2). Le mélange des fonctions atomiques signifie également l'intervention de plusieurs de ces termes et en particulier des interactions ss et $sp\sigma$. À l'appui de ces intuitions viennent les résultats numériques rassemblés dans la Table 3.13. Afin de donner une valeur comparative à ces données, nous avons rappelé pour chacune des espèces courbées les valeurs obtenues dans les mêmes conditions pour les molécules planes correspondantes.

Calotte			Coronène		
Calcul	Niveau	V (meV)	Calcul	Niveau	V (meV)
TB/LDA	HOMO	110	TB/LDA	HOMO	93
	LUMO	130		LUMO	93
LDA/LDA	HOMO	128	LDA/LDA	HOMO	103
	LUMO	146		LUMO	
Pyracyclène			Pyrène		
Calcul	Niveau	V (meV)	Calcul	Niveau	V (meV)
TB/LDA	HOMO	217	TB/LDA	HOMO	123
	LUMO	4.1		LUMO	123
LDA/LDA	HOMO	222	LDA/LDA	HOMO	113
	LUMO	126		LUMO	197

Table 3.13 - Couplage électron-phonon d'espèces à courbure non nulle comparé à l'espèce plane voisine : calotte contre coronène et pyracyclène contre pyrène.

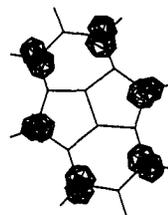
Un effet des plus étranges sur le pyracyclène

On observe une certaine particularité pour le couplage du pyracyclène sur le niveau LUMO : le couplage calculé en TB/LDA semble être particulièrement faible. Cet étrange résultat est propre à la méthode de calcul Liaisons Fortes (TB) et la représentation de la fonction d'onde suffit à en déterminer l'origine. L'introduction d'un cycle à cinq atomes élimine un certain nombre d'atomes mis en jeu dans le premier état non occupé. Or, il s'avère que parmi les atomes conservés aucune paire n'est constituée d'atomes premiers voisins. Or, le calcul TB repose sur des interactions entre orbitales atomiques premières voisines, les paramètres ayant été ajustés dans ces conditions. Nous avons là une illustration des limitations de cette façon de procéder. Le calcul *ab initio* n'imposant aucune coupure de la sorte aboutit à une valeur de couplage beaucoup plus raisonnable et démontre par là même l'importance d'une prise en compte d'interactions à plus longue portée.

Des couplages plus élevés

En dehors de cette irrégularité, les deux techniques de calcul donnent un couplage légèrement plus élevé pour les espèces courbées comparativement à leurs homologues planes. Ce point confirme l'idée que le couplage serait renforcé par la déformation de la géomé-

Figure 3.20 - Fonction d'onde du LUMO du pyracyclène qu'on croirait construit pour ébranler le pouvoir des liaisons fortes ! Si deux atomes sont premiers voisins, le coefficient de la fonction d'onde est nul pour l'un des deux. Par conséquent, le calcul du couplage en TB est quasiment nul.



trie. Afin de mieux cerner les raisons précises qui produisent un tel état de fait, nous nous sommes consacrés à une famille de molécules artificielles, dont la géométrie est ajustable continûment entre une planéité parfaite et un angle de pyramidalisation supérieur à celui d'un C_{60} .

Je veux comprendre !

Partant d'un naphthalène (deux cycles benzéniques accolés), nous avons construit une famille de molécules en modifiant progressivement l'angle que forment les deux cycles qui le composent. Ainsi, nous avons un ensemble de molécules à géométrie variable. En plus de l'intérêt fondamental pour la compréhension des effets de la pyramidalisation, l'étude de cette famille est en lien étroit avec une forme carbonée récente, les *tubules ou nanotubes*. En effet, le passage graphène tubule ressemble à s'y méprendre à la pyramidalisation de notre naphthalène. Ainsi, cette étude en cache une autre, celle du couplage électron-phonon dans les nanotubes de carbone.

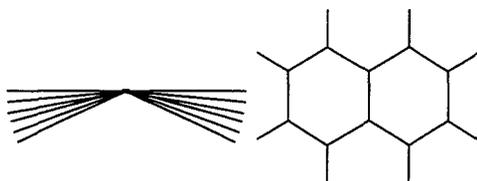


Figure 3.21 - Deux vues de quelques naphthalènes pliés. Celle de gauche montre comment se produit la déformation.

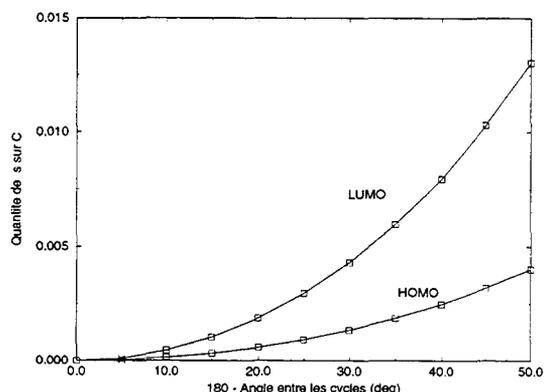
L'effet sur les fonctions d'onde

Chaque naphthalène «plié» est repéré par l'angle θ formé par les deux plans des cycles benzéniques. La famille couvre le domaine $\theta = 0$ jusque $\theta=50^\circ$. Le premier point qui nous a intéressés est l'évolution du pourcentage de fonction s introduit dans les états π voisins du gap HOMO-LUMO. Dans le cadre des liaisons fortes, nous avons analysé la densité d'états partielle des HOMO et LUMO en orbitales s des atomes de carbone. Les résultats, représentés sur la figure 3.22, montrent nettement l'augmentation de la contribution s aux états π du naphthalène.

L'effet sur le couplage

Nous avons ensuite procédé au calcul du couplage électron-phonon de chacun de ces naphthalènes pliés en utilisant la combinaison TB/CVFF. Deux raisons majeures consignent l'ab initio au placard : il nous faut calculer les vibrations d'un nombre important de molécules et leur géométrie artificiellement imposée ne correspond donc pas à un minimum LDA. La table 3.14 regroupe pour chaque exemplaire la valeur obtenue pour le couplage, ainsi que le nombre de modes apportant une contribution considérée comme non négligeable (supérieure à 1 meV). Il apparaît alors clairement une augmentation du couplage

Figure 3.22 - Évolution du pourcentage de fonction s contenue dans le HOMO et le LUMO d'un naphthalène plié en fonction de l'angle de déformation.



et du nombre de modes avec la diminution de l'angle que forment les deux cycles.

Angle entre cycles (°)	Couplage (meV)	Nb modes
180	151	6
170	153	8
160	159	8
150	167	11
140	172	11
130	183	11

Table 3.14 - Couplage et nombre de modes y participant des différents naphthalènes pliés.

Diminution des contributions planes

Un examen plus détaillé des modes nous apprend que la contribution des cinq modes qui couplent les états du naphthalène « plat » diminue au fur et à mesure du pliage. L'origine de cet effet réside dans la modification de la fonction d'onde : ces couplages concernent des fonctions π initiales construites sur des orbitales p_z . La modification de la géométrie introduit, nous l'avons vu, un pourcentage croissant d'autres orbitales atomiques dans les fonctions d'onde. La conservation de la norme de cette fonction impose une diminution de la part consacrée aux p_z et avec elle du couplage de ces états. Consécutivement de nouveaux modes interviennent dans le couplage, en particulier ceux dont le déplacement normal est perpendiculaire au plan.

Conclusion

Ainsi, l'augmentation constatée du couplage total résulte d'une compétition entre la diminution des contributions normales et une augmentation du nombre et de l'intensité de contributions anormales (cette intensité augmente d'autant plus que les interactions ss et $sp\sigma$ dominant largement les termes $p\pi p\pi$, voir 0.2.2).

3.2.5 Le rôle des hétéroatomes

La dernière espèce de molécules que nous ayons examinée comprend des représentantes dont la composition n'est plus uniquement basée sur le carbone ou l'hydrogène mais contient également de l'azote. La première que nous ayons rencontrée est la branche de IHIC. Nous nous étions alors penchés sur l'influence d'un azote dans le système π d'une molécule carbonée. Nous examinons ici l'effet de ce ou ces intrus, tellement rares qu'on le ou les baptise **hétéroatome**, sur le couplage électron-phonon. L'objet de notre

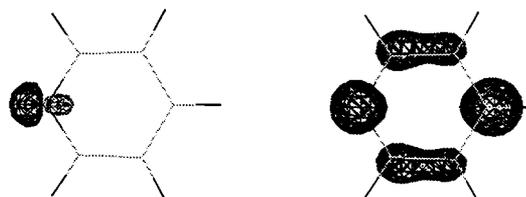
étude est une soeur jumelle du benzène, la **pyridine**, dans laquelle un azote remplace un groupement C-H du cycle de KEKULÉ.

Des raisons de s'inquiéter

À première vue, la molécule est insensible au changement, puisqu'elle conserve sa géométrie plane. Nous savons pourtant que la substitution a des conséquences importantes sur la structure électronique de la molécule. En particulier, le HOMO devrait changer de nature pour devenir un état fortement localisé sur l'atome d'azote (un état de Lone Pair). La brisure de symétrie introduite par le changement d'espèce risque également de modifier les coefficients de la fonctions d'onde des états π , qui, nous le savons également, existent encore (on passe de D_{6h} à C_{2v}). Enfin, carbone et azote possèdent des masses atomiques différentes et nous nous attendons à une modification des fréquences de vibration. Bref, beaucoup des paramètres clés du couplage électron-phonon sont sensibles à ce remplacement et cette étude n'a d'autre but que de mesurer l'effet qui pourrait en résulter.

Nous avons procédé à une optimisation de la géométrie et à un calcul des fréquences harmoniques de vibrations dans les mêmes conditions que pour la molécule de benzène. L'analyse des états électroniques révèle un HOMO qui n'est pas sans nous rappeler celui de la branche de IHIC : un état fortement localisé sur l'azote et dont la fonction d'onde ressemble à une orbitale hybridée. Bien que le changement de symétrie lève la dégénérescence 2 du LUMO, celui-ci conserve son caractère délocalisé et sa nature combinaison linéaire d'orbitales p_z . Les deux fonctions d'onde sont données figure 3.23. Ajoutons que la levée de dégénérescence est faible, environ 0,3 eV en LDA. Le calcul du couplage électron-

Figure 3.23 - Un HOMO très différent de celui du benzène, un LUMO comparable, c'est la pyridine.



Finalement, c'est presque pareil

Pourquoi ?

phonon entre ces deux états considérés comme quasi-dégénérés aboutit à une valeur très voisine de celle du cycle de KEKULÉ pour les combinaisons LDA/LDA et TB/LDA. À l'image du LUMO de la figure 3.23, l'azote se comporte comme un carbone pour les états π si bien que la symétrie de la pyridine concernant ces états est finalement très voisine de celle d'un cycle benzénique. En particulier, les deux premiers états inoccupés ont des fonctions d'onde très voisines de celle du benzène (l'une d'elle est même inchangée). De même, une analyse des modes de vibrations ne révèle pas de changement flagrant ni dans les déplacements normaux, ni dans les fréquences de vibration. La combinaison de ces deux points rend le remplacement d'un CH par un N quasiment transparent en terme de couplage électron-phonon.

Molécule	État	LDA (meV)		TB (meV)	
		Couplage Non écranté	Couplage Écranté	Couplage Non écranté	Couplage Écranté
Benzène	LUMO (dég.2)	328	271	299	255
Pyridine	LUMO (dég.2)	334	273	301	254

Table 3.15 - Comparaison des couplages électron-phonon d'un cycle benzénique et d'une pyridine.

En résumé...

Conservons l'idée que la présence d'un hétéroatome n'a pas modifié le couplage du cycle sur les premiers états vides; par contre, le HOMO a complètement changé de nature puisqu'il est devenu un état fortement localisé sur l'azote, de type Lone Pair.

3.3 Quelques lois semblent gouverner le couplage intramoléculaire

Nous avons pu calculer le couplage intramoléculaire pour un grand nombre de composés n'ayant pour point commun que l'aromaticité. Au-delà d'un simple inventaire de molécules et de leur couplage nous souhaiterions organiser l'ensemble de ces résultats en extrayant les paramètres clés qui gouvernent la valeur du couplage électron-phonon intramoléculaire.

3.3.1 Les effets du nombre d'atomes

Commençons par regrouper au sein d'un même tableau (Table 3.16) l'ensemble des résultats précédents. La première constatation que nous pouvons faire c'est l'idée que le

Molécule	Nb at. (π)	État (dég.)	$V_{LDA/LDA}$ (meV)		$V_{TB/LDA}$ (meV)	
			Non Écranté	Écranté	Non Écranté	Écranté
C ₅ H ₅	10 (5)	LUMO(2)	368	367	332	312
C ₆ H ₆	12 (6)	LUMO(2)	328	271	299	255
C ₇ H ₇	14 (7)	HOMO(2)	326	320	241	234
C ₈ H ₈	16 (8)	HOMO(2)	200	188	157	157
Pyridine	11 (6)	LUMO(2)	333	273	301	254
Naphtalène	18 (10)	LUMO(1)	221	0	190	0
Anthracène	24 (14)	LUMO(1)	166	0	117	0
Tétracène	30 (18)	LUMO(1)	130	0	85	0
Pyrène	26 (12)	LUMO(1)	197	0	127	0
Coronène	36 (24)	LUMO(2)	103	85	93	78
Triphénylène	30 (18)	LUMO(2)	131	98	130	99
Calotte	30 (20)	LUMO(2)	146	146	130	130
Pyracyclène	22 (14)	HOMO(1)	222	0	217	0
C ₂₀	20 (20)	HOMO(G_u 4)	—	—	183	183
C ₂₈	28 (28)	HOMO(T_2 3)	—	—	80	80
C ₆₀	60 (60)	LUMO(3)	52	47	49	44
Branche	30 (10)	LUMO (1)	251	0	217	0

Table 3.16 - Compilation de tous les calculs de couplages électron-phonon que nous avons fait en LDA/LDA et en TB/LDA.

Premier constat,
le rôle du nombre
d'atomes

nombre d'atomes joue un rôle primordial dans la valeur du couplage. Le meilleur exemple est peut-être la confrontation de nos deux molécules préférées, le benzène et le C₆₀. La première possède cinq fois moins d'atomes que la seconde mais son couplage (non écranté) est 5 à 6 fois plus important.

Retour aux
C_NH_N

Cette tendance peut être précisée si l'on revient à l'étude formelle que nous avons pu faire des polyènes (3.2.2). En effet, l'expression du couplage intramoléculaire pour chacune des molécules de C_NH_N s'écrivait :

$$V = \frac{1}{N} \frac{18}{K} \left(\frac{\beta}{a} \right)^2 \left(1 + \cos^2 \frac{2p\pi}{N} \right) \quad (3.56)$$

Rappelons que les deux termes qui apparaissent dans cette expression correspondent respectivement aux contributions des modes non symétriques et symétriques. La partie non diagonale (et donc non écrantée) est directement fonction du nombre d'atome de carbone N qui est lui même directement relié au nombre d'atomes total (un hydrogène par carbone soit $2N$ atomes au total). La partie symétrique (et donc totalement écrantée) introduit une fluctuation autour de cette décroissance hyperbolique. La figure 3.24 montre que cette loi semble généralisable à toute notre famille de molécules, bien que la régularité de nos résultats numériques soit loin d'être aussi parfaite que ce résultat sur les polyènes.

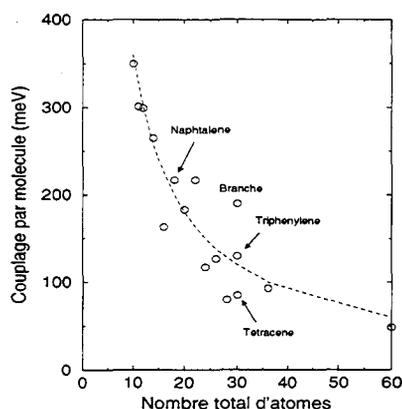


Figure 3.24 - Représentation du couplage électron-phonon V de toutes les molécules étudiées en fonction de leur nombre total d'atome (N_{tot}). Ces valeurs proviennent d'un calcul TB/LDA. Le trait discontinu donne une variation inversement proportionnelle à N_{tot} pour guider l'oeil.

Des exceptions

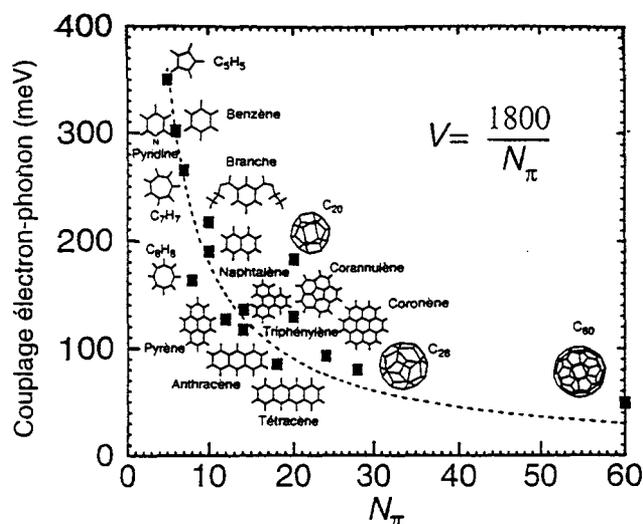
Même si cette dépendance semble bien marquée, certains points semblent donner lieu à quelques écarts notables. C'est le cas de la branche de IHIC dont la valeur du couplage se situe très au-dessus de la courbe moyenne d'évolution. Nous pouvons comparer la valeur de son couplage à celui d'une molécule ayant également 30 atomes, le triphénylène ou le tétracène (ces points sont mis en évidence sur la figure 3.24). Ces deux dernières ont des valeurs voisines (et même égales en LDA), deux fois plus faibles que le couplage de la branche dans les mêmes conditions. L'explication qui se cache derrière ce point de détail est fondamentale. Une différence majeure distingue la branche de ces deux compagnons à 30 atomes, c'est le nombre d'atomes réellement mis en jeu dans les états délocalisés. En effet, dans le triphénylène ou dans le tétracène 18 des 30 atomes sont des carbones intervenant de manière non négligeable dans les états π . Au contraire, nous avons vu que dans la branche seuls 10 atomes constituent le système π (voir partie 2.2.2). Et le nombre d'atomes qui intervient ici n'est bien entendu pas le nombre total d'atomes mais plutôt le nombre total d'atomes intervenant dans les états dont on calcule le couplage. Dans ces conditions, la branche ne doit pas être comparée au triphénylène ou au tétracène mais à une molécule ayant 10 atomes engagés dans les états π . C'est le cas du naphthalène qui a 18 atomes au total dont 10 carbones. Les valeurs voisines du couplage pour la branche et le naphthalène confirme la distinction que nous faisons entre nombre d'atomes total et nombre d'atomes efficaces en terme de couplage. Devant l'importance de cette dernière quantité, nous lui attribuons une appellation propre, désormais il s'agit du **nombre d'atomes π** de la molécule. L'expression analytique du couplage des polyènes fait naturellement apparaître ce nombre π puisqu'elle est écrite en décomposant les états sur une base de N fonctions, N étant le nombre de carbones ici confondu avec le nombre d'atomes π .

Le vrai nombre d'atomes, N_π

Un argument simple pour comprendre

L'origine de l'intervention de cette quantité N_π dans le couplage peut se comprendre aisément en reprenant le calcul à la base. V est une somme sur tous les modes p des carrés

Figure 3.25 - Représentation du couplage électron-phonon en fonction du nombre d'atomes π , c'est-à-dire les atomes jouant un rôle dans l'état sur lequel on calcule le couplage.



des éléments de la matrice de couplage électron-phonon. Les deux états électroniques étalés sur N_π atomes sont normés à la molécule, ce qui signifie qu'ils s'écrivent comme une somme pondérée par un facteur $1/\sqrt{N_\pi}$. L'élément de matrice de couplage électron-phonon s'écrit comme un élément de matrice de l'opérateur $\vec{u} \cdot \vec{\nabla}_u H$ entre les deux états électroniques. Il est par conséquent grossièrement proportionnel à $1/N_\pi$. En effectuant la somme sur l'ensemble des modes des N_π atomes de ces termes élevés au carré, il reste bien un facteur $1/N_\pi$.

Une première loi

Cette nouvelle quantité produit une courbe (Figure 3.25) dont la grande régularité confirme le caractère judicieux de ce nouveau paramètre. Ceci nous amène à énoncer une première loi concernant les couplages électron-phonon intramoléculaires :

Règle 1 *Le couplage intramoléculaire exprimé par molécule est fonction inverse du nombre d'atomes π que comprend la molécule.*

Différence
benzène- C_{60}

Cette loi nous permet de comprendre la grande différence qui peut exister entre nos deux molécules fétiches, le benzène et le C_{60} . Seuls les 6 carbones de la première participent aux états du LUMO tandis que les 60 atomes du fullerène supportent les trois premiers états vides. Pourtant le facteur 10 qui sépare leurs nombres d'atomes π ne se retrouve pas exactement sur les valeurs des couplages. Simple hasard numérique ou signe de paramètres cachés?

3.3.2 Les effets de courbure

Le nombre d'atomes π est le facteur qui domine le couplage électron-phonon exprimé par molécule. Néanmoins, que dire de deux molécules qui auraient le même nombre d'atomes π ? Autre manière de poser cette question, existe-t-il quelque facteur qui intervienne dans la valeur du couplage par atome? L'étude que nous avons faite des naphthalènes courbés (paragraphe 3.2.4) apporte un élément de réponse à ces questions : pour un même nombre d'atomes, des augmentations du couplage peuvent être obtenues en modifiant la géométrie de la molécule. Nous savons que ce pliage n'induit aucun changement de N_π , seule la

D'autres illustrations

nature des orbitales atomiques participant au couplage est modifiée. L'origine de l'effet a été attribuée à une compétition entre une diminution de la contribution de certains modes et une augmentation du nombre de modes participant au couplage. Ce point se retrouve également dans la comparaison du coronène et du coranulène, ces deux molécules de constitution très voisines, ayant des nombre d'atomes π voisins (coronène 24, coranulène 20). Le couplage de la molécule plane (TB 93 meV, LDA 103 meV) est inférieur à celui de la molécule courbée (TB 130 meV, LDA 146 meV) d'une quantité trop importante pour être attribuée à la faible différence d'atomes π mis en jeu. La différence de géométrie est cette fois produite par l'introduction d'un cycle à cinq atomes.

Deuxième loi

Résumons ces divers effets de changements de géométrie en énonçant une deuxième loi :

Règle 2 *La géométrie de la molécule fixe la valeur du couplage électron-phonon par atome. Plus cette géométrie est courbe, plus cette valeur est grande.*

Un effet fin

Il convient de noter que cet effet de courbure peut être dissimulé derrière la dépendance en fonction du nombre d'atomes π . Une molécule de benzène, bien que plane, reste plus favorable qu'un C_{60} tant leurs nombres d'atomes π diffèrent. Ajoutons que malgré cela des manifestations de ce second paramètre existent : que l'on pense à la différence graphite- C_{60} . On pourrait également le retrouver dans l'hypothétique supraconductivité des nanotubes de carbone. La comparaison naphthalène-naphthalène replié se transpose en effet au cas d'une feuille de graphène et d'un tubule. Rappelons qu'un tubule est une feuille de graphite repliée sur elle-même. Uniquement composée d'hexagones, elle ressemble étonnement à nos naphthalènes pliés. Les nanotubes doivent donc présenter un couplage électron-phonon plus élevé que le graphite et il est permis d'espérer en la découverte d'une phase supraconductrice dans les cristaux de tubules dopés (de tels cristaux ont déjà été réalisés [27]). La faiblesse de l'effet de courbure se retrouve dans les résultats de COHEN et al. [28] qui ont calculé le gain que représente cette courbure dans la valeur de la température critique.

Supraconductivité des nanotubes de carbone

3.3.3 De l'importance de la nature des atomes

Le fait que la branche de IHIC se place convenablement dans le diagramme $V \cdot N_\pi$ en fonction du nombre d'atomes π ainsi que la très forte similarité dans les valeurs des couplages pour le benzène et la pyridine suffit à nous montrer le faible rôle que semble jouer l'hétéroatome d'azote dans ces cycles. À l'image de l'analyse que nous avons donnée du cas pyridine, nous savons que le LUMO de la branche est peu perturbé par la substitution $CH \rightarrow N$. L'azote qui prend la place d'un carbone suit le mouvement de délocalisation et participe aux états π . Certes le coefficient de la fonction d'onde s'en ressent légèrement mais il n'y a pas de disparition d'un atome dans l'état ce qui aurait pu créer une différence significative étant donné la dépendance explicite du couplage avec le nombre d'atomes mis en jeu dans les états délocalisés. Ces deux exemples suffisent à nous convaincre du faible

Troisième loi

rôle joué par l'azote, ce que nous résumons par l'énoncé suivant :

Règle 3 *Cette étude montre que l'effet du remplacement d'un groupement CH par un hétéroatome N est sans réelle conséquence sur les valeurs du couplage.*

La modification ainsi introduite est en tout cas négligeable devant les effets de courbure et de nombre d'atomes π qui constituent les deux facteurs clés de notre paramètre V .

*Une différence
ayant des
conséquences
pour la
réalisation*

Rappelons toutefois qu'une différence majeure se retrouvera sur la nature du HOMO de la molécule (cf. 0.2.3) puisque dans le cas d'une molécule à atome d'azote cet état sera de type Lone Pair, c'est-à-dire fortement localisé sur l'azote. Cette différence peut nous intéresser dans la mesure où nous signalions l'égale possibilité avec le benzène d'utiliser le HOMO ou le LUMO comme niveau engendrant la bande métallique. Dans le cas d'un hétérocycle, il n'est plus question d'interchanger les deux états puisqu'un seul répond au critère d'aromaticité.

Conclusion

Nous venons d'établir trois grandes règles qui gouvernent le couplage électron-phonon des cristaux moléculaires, calculé dans l'hypothèse d'un couplage aux seuls modes intramoléculaires. L'effet le plus remarquable est celui du nombre d'atomes mis en jeu dans les états π à l'origine de la bande de conduction du solide dopé. Nous avons baptisé cette quantité N_π et montré que le couplage est proportionnel à $1/N_\pi$. La courbure dont on a beaucoup invoqué les effets à propos de la différence de température critique entre C_{60} et GIC ne joue qu'un faible rôle comparé à N_π . Enfin, la molécule peut comporter quelques atomes d'azote dans son système π sans provoquer de variation sensible du couplage. Il nous reste à utiliser ces résultats pour imaginer le pseudo-fullerène idéal, celui qui engendrera ou plutôt engendrerait le cristal moléculaire dopé supraconducteur à plus haute température critique.

Bibliographie

- [1] B.L. CRAWFORD et F.A. MILLER, *J. Chem. Phys.* **17**, 249 (1949).
- [2] A.D. MCLACHLAN, *Mol. Phys.* **2**, 271 (1959); ou encore L. SALEM, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W.A. Benjamin, Inc., Advanced Book Program (1966), pages 36-37.
- [3] J. ANDZELM et E. WIMMER, *J. Chem. Phys.* **96**, 1280 (1992).
- [4] N.C. HANDY, P.E. MASLEN, R.D. AMOS, J.S. ANDREWS, C.W. MURRAY et G.J. LAMING, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 506 (1992).
- [5] H. GUONG et M. KARPLUS, *J. chem. Phys.* **89**, 4235 (1988).
- [6] L. GOODWIN, *J. Phys. C* **3**, 3869 (1991).
- [7] E.G. COX, *Nature*, **122**, 401 (1928). E.G. COX, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 159 (1958).
- [8] E.G. COX et J.A.S. SMITH, *Nature* **173**, 75 (1954).
- [9] E.G. COX, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A135**, 491 (1932).
- [10] S. YASHONATH, S.L. PRICE et I.R. McDONALD, *Molecular Physics* **64**, 361 (1988).
- [11] S. SATPATHY, V.P. ANTROPOV, O.K. ANDERSEN, O. JEPSEN, O. GUNNARSSON et A.I. LIECHTENSTEIN, *Phys. Rev. B* **46**, 1773 (1992).
- [12] M. SCHLÜTER, M. LANNOO, M.F. NEEDELS, G.A. BARAFF et D. TOMANEK, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1473.
- [13] R.C. HADDON *Science* **261**, 1545 (1993).
- [14] J. DE PORTIS, *C. R. Acad. Sci.* **222**, 398 (1946); J. DE PORTIS, *Proc. Intl. Cong. Pure Appl. Chem.* **11**, 867 (1947); K. CLUSIUS et H. MOLLET, *Helv. Chim. Acta* **39**, 363 (1956); E. GROVENSTEIN, T.H. LONGFIELDS et D.E. QUEST, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2800 (1977).
- [15] M. DEBACKER, communication privée
- [16] Une série de trois articles contiennent les résultats des recherches de R.S. MULLIKEN : *J. Chem. Phys.* **19**, 514 (1951); *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952); *J. Phys. Chem.* **56**, 801 (1952).
- [17] D.E. PAUL, D. LIPKIN et S.I. WEISSMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 116 (1955). On lit en particulier dans la note (20) qu'un changement de couleur se produit lorsque benzène et sodium sont mis en présence. La présence d'un signal paramagnétique confirme l'existence d'un transfert de charge.
- [18] W.A. HOLMES-WALKER et A.R. UBBELOHDE, *J. Chem. Soc.*, 720 (1954); J.P.V. GRACEY et A.R. UBBELOHDE, *J. Chem. Soc.*, 4089 (1955).
- [19] L. SALEM, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W.A. Benjamin, Inc., Advanced Book Program (1966).
- [20] H.C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Chem. Soc.*, 157 (1957)

- [21] F. SONDHEIMER et R. WOLOWSKY, *Tetrahedron Letters* **3**, 3 (1959).
- [22] E. HÜCKEL, *Z. Physik* **76**, 636 (1932).
- [23] G. VON HELDEN, N.G. GOTTS et M.T. BOWERS, *Nature* **363**, 60 (1993); J. Hunter, J. Fye, M.F. Jarrold, *Science* **260**, 784 (1993).
- [24] G.E. SCUSERIA, *Science* **271**, 942 (1996).
- [25] P.W. FOWLER et J. WOOLRICH, *Chem. Phys. Letters* **127**, 78 (1986).
- [26] M.R. PEDERSON et N. LAOUINI, *Phys. Rev. B* **48**, 2733 (1993).
- [27] R.S. LEE, H.J. KIM, J.E. FISCHER, A. THESS et R.E. SMALLEY, *Nature* **388**, 255 (1997).
- [28] L.X. BENEDICT, V.H. CRESPI, S.G. LOUIE et M.L. COHEN, *Phys. Rev. B* **52**, 14935 (1995).

Conclusion

*Le point sur
notre
cheminement*

Débutons cette partie finale par un bref retour sur la démarche qui a été la nôtre tout au long de ces pages. D'un bilan sur la supraconductivité des composés à base de C_{60} , nous avons extrait la description théorique reconnue aujourd'hui comme la mieux adaptée au phénomène, le modèle BCS étendu avec couplage électron-phonon. La notion de « pseudo-fullerène » a alors été introduite pour décrire les molécules que nous estimions semblables à celle de C_{60} , du moins suffisamment ressemblantes pour espérer en obtenir des cristaux moléculaires dopés supraconducteurs. Notre travail s'est ensuite axé sur l'étude d'un premier exemple de « pseudo-fullerène », baptisé IHIC, une grosse molécule cryptant ayant certains points communs avec l'icosaèdre tronqué de H. KROTO. Le choix de cette molécule comme premier candidat aurait pu nous décourager. La lourdeur du nouveau fardeau transforma rapidement la route large et bien éclairée qui mène des propriétés moléculaires à la supraconductivité, en un chemin de montagne des plus escarpés, le long duquel chaque étape importante de notre modèle dissimulait un précipice des plus profonds. À notre arrivée, nous jurâmes de ne plus jamais nous laisser entraîner dans pareil parcours : désormais, seules les molécules les plus simples seraient autorisées à nous accompagner sur la route d'une éventuelle supraconductivité moléculaire. Le goût de l'aventure revint avec le benzène et ses 12 atomes : l'application du même modèle à la plus simple et la plus connue des molécules aromatiques aboutit à une conclusion étonnante, la molécule de benzène semblait très nettement favorable à la supraconductivité moléculaire. Partagés entre la curiosité et la suspicion, nous appliquâmes ce même modèle à toute une famille de composés afin de creuser cette piste. Il en ressortit quelques grandes règles gouvernant l'une des quantités clés du modèle, le couplage électron-phonon intramoléculaire. Le résultat essentiel est la dépendance en $1/N_\pi$ du couplage exprimé par molécule où N_π désigne le nombre d'atomes impliqués dans les états π de la molécule. À cette première dépendance, s'ajoute un effet provoqué par la courbure de la molécule qui tend à augmenter la valeur du couplage par atome. Autrement dit, deux molécules de géométries différentes mais ayant même nombre d'atomes π n'auront pas même couplage, la plus courbée des deux ayant la plus forte valeur.

*Ce qu'il nous
reste à faire*

Une nouvelle fois, deux aspects guident notre réflexion dans cette discussion finale. Il nous reste d'abord à franchir l'ultime étape de notre périple, dont l'objet est la transformation de ces lois générales en pseudo-fullerène idéal. Depuis la molécule jusqu'au dopage, quelles idées de réalisations de nouveaux supraconducteurs moléculaires pouvons-nous proposer pour tester la validité de nos prédictions? Le second point de vue concerne un corollaire à notre étude, l'extrême popularité de la supraconductivité moléculaire. Il semble en effet que toute molécule ayant une symétrie suffisante et capable de recevoir

ou de donner des électrons est candidate à la supraconductivité. Cette conclusion semble aller à l'encontre des observations expérimentales, ce qui pose plusieurs problèmes : est-elle juste et alors comment justifier du fait qu'aussi peu de cristaux moléculaires soient à l'heure actuelle reconnus comme supraconducteurs? Existe-t-il une ou plusieurs conditions supplémentaires ignorées dans le modèle? S'agit-il au contraire d'un artefact résultant de l'utilisation intensive d'un modèle dont on a dépassé les limites depuis longtemps? Faut-il revoir le modèle et dans ce cas quel mécanisme proposer pour rendre compte de la supraconductivité?

4.1 Le modèle jusqu'au bout : quel est le pseudo-fullerène idéal ?

*Des prédictions
aussi réalistes
que possibles*

Les règles établies au chapitre 3 concernent le couplage électron-phonon des cristaux moléculaires. En dépit de son importance, ce seul paramètre ne saurait suffire à décider du candidat idéal à la pseudo-fullerénité. Le modèle que nous suivons fidèlement tout au long de cette partie contient lui-même d'autres facteurs jouant un rôle dans la température critique de l'hypothétique supraconducteur (densité d'états au niveau de FERMI, pseudo-potential coulombien). De même, bien que d'ordre très différent, les considérations touchant à la réalisation des échantillons doivent entrer dans notre détermination du meilleur des candidats. Rappelons en effet que la phase supraconductrice n'existe que dans des échantillons cristallins dopés. Il faut donc pouvoir s'assurer que chacune des opérations nécessaires à l'obtention d'un tel échantillon sont réalisables.

Nous progressons en suivant les étapes d'une réalisation fictive. D'abord, l'unité de base, la molécule : est-elle ou non synthétisable? Possède-t-elle un cristal moléculaire? Ensuite, nous examinons les possibilités de dopage en adoptant une nouvelle fois l'angle moléculaire, qui relie cette possibilité à l'affinité électronique des différentes molécules. Enfin, il reste les effets des corrélations dans ces phases dopées, sont-elles ou non conductrices? Le franchissement de ces étapes, nous conduit à un échantillon conducteur dont nous aimerions connaître la propension à devenir supraconducteur : comment faut-il le choisir pour que sa température critique soit aussi élevée que possible?

4.1.1 L'existence des cristaux moléculaires

Pour avoir un cristal moléculaire, l'esprit cartésien qui habite la plupart d'entre nous, nous amène à penser qu'il faut d'abord des molécules. Que dire de l'existence des différentes molécules que nous avons étudiées? Plutôt que de reprendre la classification du chapitre 3, rangeons-les en deux grandes catégories, les **stables** et les **instables**.

*Pour les stables
tout va bien*

Le premier groupe contient des spécimens connus depuis très longtemps : c'est le cas du benzène, des polyacènes, du pyrène, du coronène et du triphénylène. D'autres sont le résultat d'une synthèse plus récente (c'est le cas du coranulène dont la synthèse date de 1966). Toutes ces molécules existent et sont même disponibles dans le commerce. Autre point remarquable les concernant, toutes possèdent une phase cristalline connue. Nous avons déjà évoqué les travaux de COX sur la structure cristalline du benzène (partie

3.1.3). À sa suite nombre d'études ont concerné les systèmes cristallins des molécules aromatiques connues. La plupart d'entre elles sont données dans l'article de AKAMATU [1]. Cette première étape de la réalisation ne pose donc pas la moindre difficulté à la plupart des espèces sur lesquelles nous nous sommes penchés.

*Les instables :
tout n'est peut
être pas perdu*

L'autre catégorie regroupe au contraire des molécules dont le HOMO est incomplet dans l'état neutre. C'est le cas des polyènes (C_NH_N) ne vérifiant pas la règle de Hückel (il s'agit de l'équation (3.36)) ou encore des fullerènes « nains » (C_{20} et C_{28}). Il est par exemple nettement plus facile d'isoler l'anion $C_5H_5^-$ ou encore le cation $C_7H_7^+$ que les deux formes neutres correspondantes. La molécule n'existant pas, que dire du cristal construit autour d'elle-même?

*La molécule et le
cristal pour le
même prix*

Pourtant, il serait un peu hâtif d'exclure ces composés. En effet, dès le XIX^e, on a mis en évidence l'existence d'un cristal ionique de formule $C_7H_7^+Br^-$ [2] démontrant l'existence d'une structure cristalline à base de polyène instable. Le caractère ionique de ce cristal signifie que des transferts de charge ont permis de stabiliser les molécules : au contraire de notre processus habituel, le dopage a précédé la cristallisation. Si l'on admet très simplement qu'un électron a été transféré à la molécule, son HOMO est rempli et le cristal est isolant. Nous entrevoyons une potentialité supplémentaire de ces spécimens instables : si l'on parvenait à cristalliser les molécules sans qu'il soit nécessaire de recourir à un remplissage complet des HOMOs, nous aurions formation d'un cristal dont une des bandes serait partiellement remplie. Autrement dit, nous aurions réalisé un cristal dopé en une seule étape. Notons néanmoins qu'à l'image d'un atome ayant une valence incomplète, une molécule qui n'aurait pas son HOMO rempli rechercherait dans l'association avec ses congénères des relations de type **covalence** afin qu'un partage d'électrons puisse mettre fin à cette instabilité. Le caractère moléculaire du cristal ainsi formé serait perdu au profit d'une phase polymérisée comme peuvent l'être certains A_1C_{60} [3]. Malgré cela, par leur faible séparation en énergie comparée aux états σ (et notamment les états concernés par ces nouvelles liaisons covalentes), les états π devraient engendrer des bandes d'états délocalisés de faible largeur. Il est même possible que des phases produisent des bandes partiellement remplies sans l'intervention d'aucun donneur ou accepteur d'électron [4]. La grande délicatesse que requiert le dopage renforce l'intérêt que présentent ces espèces instables qui cristallisent en solides conducteurs.

*Retour de la
covalence*

4.1.2 Du dopage de ces cristaux

En plus d'être stables et cristallisables, les cristaux moléculaires doivent pouvoir être rendus conducteurs. Rappelons que tous ces composés carbonés sont caractérisés par une séparation HOMO-LUMO suffisante pour faire des molécules de plus grande taille, des semi-conducteurs et des autres des isolants. L'obtention d'une bande de conduction peut se faire en introduisant des donneurs d'électrons du type alcalin ou des accepteurs tels que l'iode, qui réaliseraient un dopage par trous.

Affinité électronique

*Affinité
électronique*

Plusieurs fois nous avons relié l'affinité électronique d'une molécule à la position en

énergie du LUMO (voir par exemple 2.3.2) : plus le LUMO est bas par rapport au vide et plus on peut espérer y amener des électrons supplémentaires, en particulier des électrons provenant du niveau s d'un alcalin. Que dire de l'affinité électronique de notre famille de molécules?

Les résultats de Solà et al.

SOLÀ et al. dans un article récent [5] s'intéressent à l'anormale réactivité des fullerènes et pour ce faire, étudient de manière systématique l'affinité d'une famille de molécules aromatiques très semblable à la nôtre. Leur étude est construite autour des résultats d'un même code semi-empirique (AM1) choisi pour la bonne qualité des valeurs prévues pour la position du HOMO (qui est lui-même relié au potentiel d'ionisation). De l'analyse de leurs résultats, il ressort que *l'affinité augmente avec la taille de la molécule et avec sa pyramidalisation*. L'effet de taille est particulièrement flagrant sur la famille des polyacènes : les auteurs expliquent que cet accroissement du nombre d'atomes multiplie progressivement les plans nodaux, ce qui destabilise le HOMO et stabilise le LUMO (i.e. son énergie diminue, et l'affinité augmente). Il en résulte une diminution de la séparation vides-pleins et on retrouve là un résultat bien connu de Mécanique Quantique. Au contraire, la pyramidalisation, la courbure ou encore le nombre de cycles pentagonaux affectent les deux quantités (HOMO et LUMO) de la même façon en diminuant leur énergie.

Nos propres résultats LDA concordent

Ces résultats numériques sont en bon accord avec nos propres valeurs LDA qui montrent les mêmes tendances : du benzène au tétracène, le LUMO s'enfonce progressivement ; la comparaison de molécules semblables mais différant par la présence ou non de cycles cinq (tels coronène-coranulène, pyrène-pyracyclène) démontre l'effet grandissant que peut jouer la courbure sur l'affinité. Retenons qu'affinité et couplage électron-phonon évoluent de manière opposée avec la taille de l'entité. Au contraire la pyramidalisation joue en faveur des deux quantités. Les grosses molécules courbées sont donc nettement plus faciles à réduire que les petites planes.

Affinité et couplage ont des évolutions contraires

Autres résultats pour relativiser

Pour relativiser cette échelle grossière, rappelons que l'étude que nous avons menée sur le benzène (partie 3.1.4) montre que sur l'une de nos plus petites molécules le dopage reste envisageable. La limitation que semble introduire l'affinité électronique semble donc être très relative. En particulier, des molécules de taille moyenne comme le coronène ou le triphénylène peuvent être réduites plusieurs fois comme le démontrent les résultats expérimentaux de WEISSMAN [6]. De même, l'étude de la réduction du coranulène, calotte sphérique extraite du C_{60} , a montré une possibilité d'obtenir la forme quatre fois réduite en solution [7]. Ajoutons qu'au-delà de ces réductions des molécules, des dopages de films cristallins ou de poudres ont également été observés dans bon nombre de matériaux moléculaires : les travaux de UBBELOHDE [8] démontrent la possibilité d'augmenter considérablement la conduction de films d'anthracène. Plus récemment, divers films minces de polyacènes à quatre, cinq et six cycles (tétracène, pentacène et hexacène) ont été dopés selon le procédé des fullerènes et ont révélé un comportement de semi-conducteur dopé de type n (non dopés, ils sont isolants) [9].

Dopage par trous

Dopage par trous

Terminons en rappelant qu'une autre piste pour engendrer une bande partiellement remplie dans un cristal moléculaire consiste à enlever des électrons plutôt que d'en apporter

(voir discussion du paragraphe 3.1.4). L'iode en tant qu'halogène est avide d'électrons et sa mise en présence avec bon nombre de composés aromatiques entraîne l'apparition de bandes d'absorption qui témoignent d'un transfert de charge. Un tel transfert de charge a été observé sur le benzène depuis très longtemps [10]. Les films de pentacène évoqués ci-dessus ont également été dopés à l'iode et ont affiché des augmentations très importantes de leur conductivité [11]. Cette possibilité de « dopage par trous » ne concerne cependant pas les molécules dont le HOMO ne possède pas le caractère π , en particulier toutes celles qui possèdent des états de Lone Pair induits par la présence d'azote (ce point est examiné dans le chapitre introductif, paragraphe 0.2.3).

Conductivité des phases dopées

Doper, c'est bien, conduire c'est mieux ! Jusqu'à présent, nous avons toujours supposé que la présence de donneurs (ou d'accepteurs) capables de réduire (ou d'oxyder) les molécules suffirait à rendre leurs cristaux moléculaires conducteurs. Le passage au solide introduit néanmoins ses propres complications. En particulier, les fortes corrélations électroniques sur la molécule peuvent entrer en compétition avec la facteur de délocalisation responsable de la formation des bandes. Le cadre théorique d'une telle description est la théorie de MOTT-HUBBARD qui s'attache à décrire les transitions métal-isolant induites par ces effets de corrélation. Nous avons déjà évoqué les implications possibles de ce modèle dans la conductivité des fullerides A_3C_{60} et la non-conductivité des A_1C_{60} (voir 1.5.2). Plus la molécule est faible, plus le terme de corrélation est élevé. En effet, la taille réduite de la molécule impose aux deux électrons d'être relativement proches si bien que l'énergie coulombienne s'en ressent. Le benzène, nous l'avons dit au paragraphe 3.1.5, risque de ne pas présenter cet état conducteur tant ce terme de corrélation doit dominer le terme cinétique de délocalisation.

Effet de taille

4.1.3 Donnez-moi un nom !

Faisons alors le bilan des conditions optimales pour obtenir un cristal moléculaire supraconducteur. La condition de départ est le choix d'une molécule aromatique, ayant une symétrie suffisante pour posséder des niveaux à dégénérescence multiple. On rappelle que cette dernière condition permet d'éviter le phénomène d'écrantage du couplage électron-phonon (l'écrantage est introduit en 1.5.1). Ce point élimine d'emblée les polyacènes, le pyrène et le pyracyclène.

Les impératifs du couplage

À propos du couplage électron-phonon, notre première loi nous dicte de choisir une molécule aromatique avec un système π à faible nombre d'atomes. La seconde précise qu'à nombre d'atomes π constant, la molécule ayant la plus forte « courbure » est préférable. Malheureusement, ces deux conditions sont souvent incompatibles pour des tailles trop réduites. L'importance du nombre d'atomes sur le couplage, nous suggérerait de choisir une petite molécule plane plutôt qu'une molécule moyenne courbée. Néanmoins, les fortes corrélations électroniques sur les molécules de faible taille nous incitent à opter pour des molécules plus imposantes. Ajoutons que ce choix facilite également la réalisation

Corrélations et affinité même combat

d'échantillons dopés puisque l'affinité se comporte également à l'inverse du couplage.

Et la densité d'états ?

Il faut également une densité d'états élevée ce qui suppose un cristal avec des interactions faibles. La taille de la molécule semble ici ne jouer aucun rôle particulier en dépit du fait que plus l'unité de base moléculaire est de taille réduite plus le cristal ressemble à un cristal atomique. Il n'y a cependant aucune impossibilité à avoir des cristaux atomiques à liaisons faibles (l'exemple des gaz rares suffit à nous convaincre). En reprenant l'hypothèse sous-jacente à notre généralisation du chapitre 3, nous l'estimons par un élargissement identique d'un niveau moléculaire dont la dégénérescence diffère d'une espèce à l'autre (voir la différence C₆₀-benzène). Les plus fortes densités d'états sont alors favorisées par d'importantes dégénérescences de l'état appelé à former la bande de conduction du solide dopé.

Des candidates

Du compromis de ces exigences variées il ressort que parmi les membres de notre famille, des candidates potentielles se trouvent dans la gamme moyenne tels le triphénylène, le coronène ou mieux encore le coranulène (effet de courbure en plus). Elles possèdent toutes trois un niveau LUMO de dégénérescence 2. Leur couplage écranté reste deux à trois fois plus élevé que dans la molécule de C₆₀. La perte engendrée par la différence de dégénérescence est donc compensée.

Une autre voie dans cette quête du pseudo-fullerène idéal nous ramène au sujet de notre second chapitre, IHIC. L'utilisation de molécules ressemblant à IHIC peut en effet être un avantage dans la mesure où ces grosses entités ne comprennent qu'un nombre relativement restreint d'atomes jouant un rôle dans les états délocalisés. La forte séparation résultant de cet arrangement de grosses entités s'allie à la dégénérescence trois du LUMO pour donner une forte densité d'états au niveau de FERMİ dans le solide dopé. Côté couplage, la situation est favorisée par un nombre d'atomes π plus faible que le nombre d'atomes total (30 contre 86). Cette situation pourrait encore être améliorée en limitant le système π aux seuls cycles benzéniques (on aurait alors $N_{\pi}=18$). Nous voyons ainsi que sous l'angle des lois que nous avons établies ici, cette molécule ne constitue pas un aussi mauvais choix que sa complexité peut laisser augurer.

4.2 Réalisme du modèle utilisé

Retour à la thèse

Cette dernière partie a pour objectif de faire le point sur la validité du modèle retenu ici pour rendre compte de la supraconductivité moléculaire. Les résultats de la partie précédente semblent indiquer que la supraconductivité serait une propriété très commune de cette famille de cristaux moléculaires. Le calcul du couplage électron-phonon dans l'hypothèse d'un couplage purement intramoléculaire montre en effet que toutes les molécules ayant des niveaux électroniques dégénérés seraient susceptibles d'engendrer des cristaux moléculaires supraconducteurs pourvu qu'on prenne la peine de les rendre conducteurs. Cette même étude précise que les entités de faible taille partent avec un certain avantage dans la course à la température critique la plus élevée. L'archétype de ces molécules, celle qui nous suit depuis le début de ce mémoire, c'est le benzène. Peut-on choisir une molécule organique plus simple et surtout plus connue que celle là? Ce même

modèle conduit à prévoir un comportement supraconducteur du solide cristallin dopé de benzène (voir partie 3.1.5).

4.2.1 Difficultés de réalisation

*Une nouvelle
raison de croire
au modèle*

La meilleure confirmation de nos prédictions serait évidemment de nature expérimentale. L'un des problèmes majeurs rencontrés jusqu'à présent est que l'obtention de ces échantillons semble être extrêmement délicate. De l'examen des paramètres intervenant dans la réalisation d'échantillons de cristaux moléculaires dopés, il ressort que la difficulté majeure est assurément le dopage. D'une part il n'est pas évident qu'un transfert de charge se produira entre la molécule et un dopant. D'autre part, le transfert ayant eu lieu, rien ne prouve que l'état sera conducteur tant les corrélations peuvent jouer en défaveur de l'effet de délocalisation. Si la supraconductivité était aussi fréquente que le laissent prévoir nos calculs, des découvertes par hasard auraient dû se produire. Ce constat explique également que ce soit à l'occasion de la découverte des C_{60} que la supraconductivité moléculaire est apparue : cette grosse molécule est avide d'électrons et la phase A_3C_{60} est conductrice. Nous pourrions résumer en disant que ce sont ces deux conditions qui ont fait des échantillons de K_3C_{60} des supraconducteurs et non la valeur de son couplage qui est plus faible que beaucoup d'autres molécules.

4.2.2 Des raisons d'espérer

Nous avons discuté dans l'introduction l'importance du travail de LITTLE, dont l'article principal se penche sur le cas d'espèces plus organiques que moléculaires, c'est à dire de molécules ayant une certaine complexité. Rappelons que cette complexité était imposée par le modèle puisqu'il requérait un double système π , les électrons du premier se couplant via ceux du second. Il est permis de penser que ces travaux ont stimulé les recherches sur des molécules volumineuses (en particulier les polymères) et ont très bien pu masquer la supraconductivité éventuelle de cristaux bien plus simples. Dans cet ordre d'idées, rien ne permettait de prévoir les valeurs élevées obtenues pour la température critique des A_3C_{60} .

La justesse du modèle BCS avec couplage électron-phonon dans ces systèmes semble bien étayée comme le confirment des travaux récents qui ont pour objet d'y apporter diverses corrections. Il nous paraît donc raisonnable de penser que son extension à d'autres familles de molécules aromatiques puisse s'effectuer avec succès, au moins dans certains cas. Les tendances devraient alors obéir aux règles que nous avons discutées ainsi qu'à d'autres qui restent à établir. Seule une recherche expérimentale approfondie, basée sur une meilleure qualité des cristaux dopés, permettra de mieux identifier les meilleurs candidats.

Bibliographie

- [1] H. INOKUCHI et H. AKAMATU, *Solid State Physics* **12**, 93 (1961).
- [2] Découverte de DOERING et KNOX en 1891, sur un produit synthétisé de longue date mais non encore identifié. On trouvera une revue complète dans: W.E. DOERING, *Theoretical Organic Chemistry*, (Kekulé Symposium, Butterworth, London (1959), en particulier page 35.
- [3] P.W. STEPHENS, G. BORTEL, G. FAIGEL, M. TEGZE, A. JNOSSY, S. PEKKER, G. OSZLANYI et L. FORR, *Nature* **370**, 636 (1994).
- [4] G.B. ADAMS, O.F. SANKEY et J.B. PAGE, *Chemical Physics* **176**, 61 (1993).
- [5] M. SOLÀ, J. MESTRES et M. DURAN, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10752 (1995).
- [6] S.I. WEISSMAN, T.R. TUTTLE, JR, et E. DE BOER, *J. Phys. Chem.* **61**, 28 (1957); E. DE BOER et S.I. WEISSMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4549 (1958); G. ZILBER, V. ROZENSHTEIN, P.C. CHENG, L. T. SCOTT, M. RABINOVITZ et H. LEVANON, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10720 (1995).
- [7] M. BAUMGARTEN, M. RABINOVITZ et L.T. SCOTT, *J. of the Am. Chem. Soc.* **117**, 6254 (1995); G. CHEN, R.G. COOKS et L.T. SCOTT, *J. of the Am. Soc. for Mass Spectr.* **7**, 619 (1996).
- [8] W.A. HOLMES-WALKER et A.R. UBBELOHDE, *J. Chem. Soc.*, 720 (1954); J.P.V. GRACEY et A.R. UBBELOHDE, *J. Chem. Soc.*, 4089 (1955).
- [9] T. MINAKATA, M. OZAKI et H. IMAI, *J. Appl. Phys.* **74**, 1079 (1993).
- [10] E. BECKMANN, *Z. Phys. Chem.* **5**, 76 (1889).
- [11] T. MINAKATA, I. NAGOYA et M. OZAKI, *J. Appl. Phys.* **69**, 7354 (1991); T.Minakata, H. Imai et M. Ozaki, *J. Appl. Phys.*, **72**, 4178 (1992).

Annexe A

Calcul du couplage électron-phonon dans le graphène

Nous donnons dans cette annexe le détail du calcul analytique du couplage électron-phonon dans la feuille de graphène. L'organisation de ce calcul est simple : dans un premier temps nous revenons sur la structure électronique dont l'essentiel a été dit dans le chapitre 3. Ensuite, nous détaillons l'obtention de la matrice dynamique dans un modèle simple de vibration. Nous calculons également les déplacements normaux pour les modes de phonons qui vont nous intéresser par la suite. Vient ensuite le couplage électron-phonon à proprement parler.

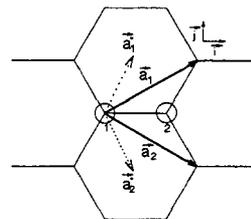
A.1 Structure électronique du graphène

Si l'étude de la structure électronique des polyènes pouvait se faire sans avoir recours à une théorie des systèmes périodiques, il n'en est plus de même dans ce cas-ci qui concerne un véritable cristal. La maille du graphène, repérée par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , contient deux atomes, occupant les positions $(0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ dans cette base-là. En convenant d'appeler a la distance entre atomes plus proches voisins, nous pouvons écrire les vecteurs du réseau dans une base orthonormée (\vec{i}, \vec{j}) :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad \text{et} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (\text{A.1})$$

La maille et ses deux vecteurs sont représentés sur la figure suivante :

Figure A.1 - Maille cristalline d'un plan de graphite ou graphène.



La figure comporte également une représentation des deux vecteurs du réseau réciproque, \vec{a}_1^* et \vec{a}_2^* , qui s'obtiennent simplement à partir de l'expression des vecteurs de

l'espace direct :

$$\vec{a}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad \text{et} \quad \vec{a}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (\text{A.2})$$

Chaque atome de carbone du plan engage trois liaisons covalentes avec ses voisins immédiats, ce que nous décrivons en ayant recours à une hybridation sp^2 . À l'image du benzène, il nous reste alors une orbitale pendante, perpendiculaire au plan et dont le faible recouvrement d'un atome à l'autre va engendrer des états π . Les états électroniques correspondant aux liaisons covalentes ne nous préoccupent guère du fait de la grande différence d'énergie qui existe entre les deux types de liaisons (voir partie 0.2.2). Nous avons donc à construire les états cristallins engendrés par ce réseau comprenant deux atomes par maille et une fonction par atome. Chaque maille, repérée par le vecteur \vec{R} , possède deux fonctions, désignées par : $|\vec{R}, 1\rangle$ et $|\vec{R}, 2\rangle$. Une nouvelle fois nous appliquons la méthode des Liaisons Fortes qui nous invite à écrire les fonctions propres \vec{k} sous la forme d'une somme de BLOCH :

$$|\vec{k}\rangle = \sum_{\tau, \vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} (c_\tau(\vec{k}) \cdot |\vec{R}, \tau\rangle) \quad (\text{A.3})$$

Liaisons Fortes

Énergies

où \vec{R} parcourt l'ensemble des mailles et τ représente les deux atomes 1,2. Si $E_{\vec{k}}$ désigne l'énergie de cet état, nous déterminons les fonctions et les énergies propres en projetant l'opérateur $(H - E_{\vec{k}} \cdot Id)$ sur chacun des états $|\vec{R}, 1\rangle$ et $|\vec{R}, 2\rangle$. Les sommes qui apparaissent alors sont limitées aux premiers voisins, les recouvrements sont supposés nuls et les intégrales de transfert sont toutes prises égales à β . Plaçant l'origine des énergies à la valeur du champ cristallin plus l'énergie atomique, nous obtenons la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & \beta f \\ \beta f^* & 0 \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad f(\vec{k}) = 1 + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} \quad (\text{A.4})$$

Les valeurs propres de cette matrice nous donnent l'expression des deux bandes d'énergie :

$$E_{\vec{k}} = \pm \beta |f(\vec{k})| = \pm \beta \sqrt{3 + 2 (\cos \vec{k}\vec{a}_1 + \cos \vec{k}\vec{a}_2 + \cos \vec{k}(\vec{a}_2 - \vec{a}_1))} \quad (\text{A.5})$$

Occupation des bandes

Chaque atome de carbone apporte un électron avec son orbitale pendante si bien que la première bande est pleine et la seconde vide. Le niveau de FERMÍ se retrouve précisément à $E_{\vec{k}} = 0$. Cette condition définit la surface de FERMÍ qui est celle des points \vec{k} de coordonnées (k_1, k_2) dans la base réciproque $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*)$ vérifiant :

$$k_1 = \frac{n}{3} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{2n}{3} - n' \quad \text{où} \quad (n, n') \quad \text{est un couple d'entiers, différent de} \quad (0, 0). \quad (\text{A.6})$$

En imposant de surcroît à \vec{k} d'être inclus dans la première zone de BRILLOUIN, il ne nous reste que six points possibles :

$$\begin{aligned} K_1 &= \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\right) & K_2 &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}\right) & K_3 &= \left(-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}\right) \\ K_4 &= \left(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) & K_5 &= \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right) & K_6 &= \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

La surface de FERMÍ est tout à fait particulière puisqu'elle n'est composée que de ces six points, disposés en un hexagone régulier. Il en résulte une densité d'états au niveau de FERMÍ nulle : les deux bandes se touchent uniquement en ces quelques points discrets ce

Dopage

qui fait du graphite un semi-métal. Pour obtenir un effet supraconducteur, il faut d'abord rendre la structure conductrice, c'est-à-dire augmenter cette densité d'états en apportant des donneurs d'électrons. Dans un GIC, on obtient un tel résultat en insérant dans la structure graphitique des alcalins qui vont céder leur électron s à la bande π^* . Ceux-ci viennent se loger dans des poches situées autour de chacun des points K_i .

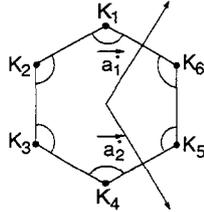


Figure A.2 - Surface de Fermi du graphène (points K_i) et du plan dopé (poches autour des K_i).

Les fonctions d'onde électroniques

Le calcul que nous nous proposons de faire requiert la connaissance des coefficients des fonctions d'onde occupées par les électrons de la surface de FERMI. Il nous faut donc connaître les fonctions caractéristiques de ces poches situées autour des points \vec{K}_i . Ce sont les vecteurs propres de la matrice du hamiltonien (A.4) caractérisés par une énergie positive (ce sont des états anti-liants). Les coefficients c_τ ($\tau = 1, 2$) de l'état \vec{k} s'écrivent d'une manière générale :

$$c_1(\vec{k}) = -\frac{f(\vec{k})}{|f|\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad c_2(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.8})$$

Nous nous intéressons plus précisément à un état d'une poche située autour d'un vecteur \vec{K}_i . Pour le désigner, introduisons le déplacement $\vec{\delta} = (\delta x; \delta y)$ (dans la base (\vec{i}, \vec{j})) qui s'ajoute au vecteur \vec{K}_i . Ce déplacement est faible devant la norme du vecteur \vec{K}_i . Pour chacun des six points \vec{K}_i , exprimons le *facteur de phase* contenu dans l'expression de c_1 :

$$f(\vec{K}_1 + \vec{\delta}) = 1 + e^{-\frac{2i\pi}{3}} e^{-i\vec{\delta}\vec{a}_1} + e^{\frac{2i\pi}{3}} e^{-i\vec{\delta}\vec{a}_2} \quad (\text{A.9})$$

La faiblesse du déplacement δ devant la norme de \vec{K}_i nous autorise à développer l'expression au premier ordre et il reste :

$$f(\vec{K}_1 + \vec{\delta}) = \frac{3a}{2} i (\delta x + i\delta y) = \frac{3a}{2} i \delta e^{i\Phi} \quad \text{où} \quad \delta x + i\delta y = \delta e^{i\Phi} \quad (\text{A.10})$$

En appliquant cette simplification à chacun des vecteurs de la surface de FERMI initiale, nous obtenons les six coefficients c_1 reproduits dans la Table A.1.

Table A.1 - Coefficients de la fonction d'onde d'un état de la bande π^* appartenant à l'une des six poches d'états du niveau de Fermi du solide dopé.

Point \vec{K}	$c_1(\vec{K} + \vec{\delta})$
\vec{K}_1	$-ie^{i\Phi}/\sqrt{2}$
\vec{K}_2	$-ie^{-i\Phi}/\sqrt{2}$
\vec{K}_3	$ie^{i\Phi}/\sqrt{2}$
\vec{K}_4	$-ie^{-i\Phi}/\sqrt{2}$
\vec{K}_5	$-ie^{i\Phi}/\sqrt{2}$
\vec{K}_6	$-ie^{-i\Phi}/\sqrt{2}$

Les fonctions d'onde des poches nous sont donc connues (on rappelle que nous avons choisi de fixer c_2 à la même valeur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ par souci de simplicité.

A.2 Les phonons du plan

*Un modèle pas
tout à fait
inconnu*

Penchons nous maintenant sur le problème des vibrations du graphite qui se quantifient en véritables phonons et non plus en vibrations moléculaires. Nous utilisons un modèle de forces radiales semblable à celui emprunté lors de l'étude du benzène (voir paragraphe 3.1.2). Chaque paire d'atomes premiers voisins est assimilée à un ressort de raideur K . Convenons d'appeler $\vec{u}_{\vec{R},1}$ (respectivement $\vec{u}_{\vec{R},2}$) le déplacement de l'atome de type 1 (respectivement 2) dans la maille \vec{R} . La maille est telle qu'un type atome n'admet pour plus proches voisins que trois atomes de l'autre type. Par conséquent, une paire d'atomes premiers voisins mélange toujours les deux types d'atomes. L'énergie potentielle associée à l'ensemble de ces ressorts s'écrit comme une somme de termes en $\frac{1}{2}Kx^2$ où x désignerait l'élongation dudit ressort. Les paires sur lesquelles nous devons sommer ces termes se répartissent en trois groupes distincts. D'abord, les deux atomes de la même maille qui constituent une liaison dont la direction est celle du premier vecteur de base \vec{i} (les notations sont celles de la figure (A.1)). Il nous faut donc sommer sur toutes les mailles l'énergie suivante :

$$E = \frac{1}{2}K \sum_{\vec{R}} [\vec{i} \cdot (\vec{u}_{\vec{R},2} - \vec{u}_{\vec{R},1})]^2 \quad (\text{A.11})$$

Viennent ensuite les paires correspondant à l'atome de type 1 dans la maille \vec{R} et à l'atome 2 dans la maille $\vec{R} - \vec{a}_2$. La direction est cette fois : $\frac{1}{2}(-\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j})$. Enfin, le dernier voisin de cet atome 1 est l'atome 2 de la maille $\vec{R} - \vec{a}_1$ et leur liaison pointe dans la direction : $\frac{1}{2}(-\vec{i} - \sqrt{3}\vec{j})$. Ces deux termes donnent les deux contributions suivantes à l'énergie potentielle de l'ensemble :

$$E = \frac{1}{2}K \sum_{\vec{R}} \frac{1}{4} [(-\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j}) \cdot (\vec{u}_{\vec{R}-\vec{a}_2,2} - \vec{u}_{\vec{R},1})]^2 \quad (\text{A.12})$$

$$E = \frac{1}{2}K \sum_{\vec{R}} \frac{1}{4} [(-\vec{i} - \sqrt{3}\vec{j}) \cdot (\vec{u}_{\vec{R}-\vec{a}_2,2} - \vec{u}_{\vec{R},1})]^2 \quad (\text{A.13})$$

*La matrice
dynamique*

Et l'énergie potentielle est la somme de ces trois termes : $E_{pot} = (\text{A.11}) + (\text{A.12}) + (\text{A.13})$. Les modes de phonons se calculent en établissant la *matrice dynamique* dont les valeurs et vecteurs propres donnent respectivement les pulsations et les déplacements normaux. Ne considérant que des déplacements dans le plan et ayant une maille à deux atomes, nous savons que la matrice dynamique est de dimension 4×4 . Choisissons quelques conventions en considérant que les deux premiers indices désignent les composantes x et y de l'atome 1, les deux suivantes celles de l'atome 2. Le terme général de la matrice sera $D_{ij}(\vec{q})$. Chacun d'eux s'écrit comme une somme sur les mailles de dérivées secondes de l'énergie potentielle E_{pot} . Ainsi, le terme (1,1), D_{11} , est donné par la relation :

$$D_{11}(\vec{q}) = \frac{1}{M} \sum_{\vec{R}} \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial u_{\vec{R},1,x} \partial u_{\vec{R},1,x}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \quad (\text{A.14})$$

Sans présenter de difficultés conceptuelles particulières, ce calcul est néanmoins lourd comme l'illustre cette dernière égalité. En conséquence, nous donnons simplement l'expression de la matrice dynamique obtenue en appliquant la formule précédente à l'expression

de l'énergie potentielle :

$$\left(\frac{K}{M}\right) \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & -(1+A) & B \\ 0 & 3/2 & B & -3A \\ -(1+A^*) & B^* & 3/2 & 0 \\ B^* & -3A^* & 0 & 3/2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

où les quantités $A = \frac{1}{4}(e^{-i\vec{q}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{q}\vec{a}_2})$ et $B = \frac{\sqrt{3}}{4}(e^{-i\vec{q}\vec{a}_2} - e^{-i\vec{q}\vec{a}_1})$.

La diagonalisation de la matrice dynamique nous donne les quatre relations de dispersion décrites par notre modèle de phonons, deux branches acoustiques (numérotées par la suite 1 et 2) et deux branches optiques (numérotées par la suite 3 et 4). Voici le résultat de la diagonalisation formelle de cette matrice :

Les pulsations propres

$$\omega^2(\vec{q}) = \frac{K}{M} \left\{ 0, \frac{3}{2} - \frac{|f(\vec{q})|}{2}, \frac{3}{2} + \frac{|f(\vec{q})|}{2}, 3 \right\} \quad (\text{A.16})$$

La fonction f qui apparaît ici est celle de la matrice électronique (A.4). Une bande de chaque espèce est plate, signe des insuffisances de notre modèle rudimentaire de vibrations.

Quelques modes particuliers

Cherchons maintenant les modes de phonons correspondant à quelques valeurs particulières du vecteur d'onde \vec{q} . Les phonons vont coupler les états électroniques entre eux en respectant la conservation totale du vecteur d'onde. Or, nous savons que les états électroniques au niveau de FERMÍ sont tous caractérisés par un \vec{K}_i . Prenons l'exemple de l'état de vecteur d'onde \vec{K}_1 et regardons quel vecteur d'onde lui permettrait d'être couplé aux cinq autres états du niveau de FERMÍ :

Table A.2 - Possibilité de couplage d'un état situé près de \vec{K}_1 avec un autre état de la surface de Fermi.

Couplage de \vec{K}_1 avec :	Vecteur d'onde phonon
\vec{K}_1	$\vec{q} = \vec{0}$
\vec{K}_2	$\vec{q} = \vec{K}_3$
\vec{K}_3	$\vec{q} = -\vec{a}_1^* \simeq \vec{0}$
\vec{K}_4	$\vec{q} = \vec{a}_2^* + \vec{K}_3$
\vec{K}_5	$\vec{q} = \vec{a}_2^* \simeq \vec{0}$
\vec{K}_6	$\vec{q} = \vec{K}_5 = \vec{a}_1^* + \vec{a}_2^* + \vec{K}_3 \simeq \vec{K}_3$

Certains couplages correspondent à des processus *umklapp*, en plus d'un vecteur de la première zone de BRILLOUIN la différence des vecteurs d'onde contient un vecteur du réseau réciproque. C'est le cas notamment de \vec{K}_1 et \vec{K}_4 . Cette table ne fait apparaître que deux valeurs intéressantes de \vec{q} pour les couplages électron-phonon : $\vec{0}$ et \vec{K}_3 .

Modes à $\vec{q} = \vec{0}$

Considérons d'abord les modes à vecteur d'onde nul. Les relations de dispersion (A.16) donnent dans ce cas deux valeurs deux fois dégénérées, 0 et $\sqrt{\frac{3K}{M}}$ pour ω . La valeur nulle correspond à deux modes acoustiques pour lesquels le déplacement des deux atomes de la maille est identique. Au contraire, les valeurs non nulles, pulsations de modes optiques, sont attribuées à des déplacements opposés de ces deux atomes. Voici l'expression de ces déplacements normaux (normés à la maille) :

$$\vec{e}_{1,\vec{0},1} = \vec{e}_{1,\vec{0},2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 1) \quad \vec{e}_{2,\vec{0},1} = \vec{e}_{2,\vec{0},2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0)$$

$$\vec{e}_{3,\bar{0},1} = -\vec{e}_{3,\bar{0},2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, -1) \quad \vec{e}_{4,\bar{0},1} = -\vec{e}_{4,\bar{0},2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-1, 0) \quad (\text{A.17})$$

Rappelons notre convention : le déplacement normal $\vec{e}_{\nu,\vec{q},\tau}$ est numéroté par sa branche (ν), son vecteur d'onde (\vec{q}) et l'atome de la maille concerné ($\tau = 1$ ou 2).

Modes à $\vec{q} = \vec{K}_3$

\vec{K}_3 est l'autre point intéressant de la première zone de BRILLOUIN. Ce point de bord de zone est aussi un des six points de la surface de FERMİ ce qui impose la condition $f(\vec{q}) = 0$ et les deux bandes non plates (i.e. les bandes numérotées 3 et 4) se croisent en la valeur $\omega = \sqrt{\frac{3K}{2M}}$. Les déplacements complexes associés aux quatre branches sont les suivants :

$$\begin{aligned} \vec{e}_{1,\vec{K}_3,1} &= \frac{1}{2}(i, -1), \quad \vec{e}_{1,\vec{K}_3,2} = \frac{1}{2}(i, 1), \quad \vec{e}_{2,\vec{K}_3,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(i, 1), \quad \vec{e}_{2,\vec{K}_3,2} = (0, 0) \\ \vec{e}_{3,\vec{K}_3,1} &= (0, 0), \quad \vec{e}_{3,\vec{K}_3,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i, 1), \quad \vec{e}_{4,\vec{K}_3,1} = \frac{1}{2}(-i, 1), \quad \vec{e}_{4,\vec{K}_3,2} = \frac{1}{2}(i, 1) \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

A.3 Le couplage électron-phonon

Expression de λ

Le fait que la feuille de graphène que nous traitons ici ne soit plus un cristal moléculaire nous oblige à reprendre l'expression originale du paramètre λ de notre modèle de supraconductivité. En particulier, originale signifiant antérieure à la factorisation (0.29). λ contient une somme sur tous les modes ($\nu\vec{q}$) et sur toute la surface de Fermi du carré du couplage entre deux états quelconques de la surface de FERMİ k et k' :

$$\lambda = \frac{2}{N(E_F)} \sum_{\nu\vec{q}} \frac{1}{2M\omega_\nu^2(\vec{q})} \sum_{k,k'} |g_{\nu\vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}')|^2 \delta(E_k - E_F) \delta(E_{k'} - E_F) \quad (\text{A.19})$$

Intéressons-nous à l'élément de matrice $g_{\nu\vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}')$. Le hamiltonien qui décrit le passage d'un état $|\vec{k}\rangle$ vers un état $|\vec{k}'\rangle$ par l'absorption ou émission d'un phonon $\nu\vec{q}$ s'écrit dans le formalisme de la seconde quantification :

$$H = \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \nu} g_{\nu\vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}') S(\vec{q}_\nu + \vec{k} - \vec{k}') c_{\vec{k}'}^\dagger c_{\vec{k}} (a_{-\nu}^\dagger + a_\nu) \quad (\text{A.20})$$

où $S(\vec{q}_\nu + \vec{k} - \vec{k}') = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}')}$ concrétise la conservation du vecteur d'onde et le terme $g_{\nu\vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}')$ est défini par :

$$g_{\nu\vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}, \tau} \langle \vec{k}' | \vec{\nabla} U | \vec{k} \rangle e^{i\vec{q}\vec{R}} \vec{e}_{\nu\vec{q}\tau} \quad (\text{A.21})$$

La somme concerne tous les atomes τ de toutes les mailles \vec{R} . Le vecteur $\vec{e}_{\nu\vec{q}\tau}$ désigne le déplacement de l'atome τ de la maille \vec{R} conformément au mode $\nu\vec{q}$.

L'écriture des états $|\vec{k}\rangle$ et $|\vec{k}'\rangle$ en fonctions de BLOCH (à la manière de l'expression (A.3)), nous permet de ramener cet ensemble de termes à un autre ne comprenant que des

fonctions atomiques. En négligeant toutes les intégrales à plus de deux centres, il ne reste que l'expression suivante pour g :

$$g_{\nu\bar{q}}(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\tau_1, \tau_2} c_{\tau_2}^*(\vec{k}') c_{\tau_1}(\vec{k}) \sum_{\vec{R}} \vec{V}_{\vec{R}\tau_1, \tau_2}^{\tau_2} \left(\vec{e}_{\nu\tau_2} e^{i\vec{k}\vec{R}} - \vec{e}_{\nu\tau_1} e^{i\vec{k}'\vec{R}} \right) \quad (\text{A.22})$$

où les indices $\tau_{1,2}$ courent sur les deux atomes de la maille.

Le terme $\vec{V}_{\vec{R}\tau_1, \tau_2}^{\tau_2}$ désigne le couplage entre les fonctions atomiques situées sur les atomes $\vec{R}\tau_1$ et $\vec{0}\tau_2$ par l'intermédiaire du déplacement de l'atome $\vec{0}\tau_2$. A la manière de FRIEDEL et al.¹ nous travaillons dans un modèle LCAO rigide ce qui signifie que les orbitales atomiques suivent les déplacements des atomes. On montre alors que l'on peut remplacer cet élément de matrice qui concerne la dérivée d'un opérateur par la dérivée de l'élément de matrice de l'opérateur :

$$\vec{V}_{\vec{R}\tau', \tau}^{\tau} = \langle \tau | \vec{\nabla}_{\vec{u}_\tau} H | \vec{R} + \tau' \rangle \simeq \vec{\nabla}_{\vec{u}_\tau} \langle \tau | H | \vec{R} + \tau' \rangle \quad (\text{A.23})$$

Nous faisons ensuite l'hypothèse que les hamiltoniens électroniques dépendent de la même loi exponentielle de la distance interatomique déjà employée pour le benzène (voir paragraphe 3.1.2). Ainsi, le terme \vec{V} se simplifie :

$$\vec{V}_{\vec{R}\tau', \tau}^{\tau} = -\frac{3\beta}{a} \vec{\nabla}_{\vec{u}_\tau} \left\{ \vec{n}_{\tau, \vec{R}\tau'} \cdot (\vec{u}_{\vec{R}\tau'} - \vec{u}_\tau) \right\} = \frac{3\beta}{a} \vec{n}_{\tau, \vec{R}\tau'} \quad (\text{A.24})$$

Le vecteur $\vec{n}_{\tau, \vec{R}\tau'}$ désignant la direction joignant les atomes $\vec{0}\tau$ et $\vec{R}\tau'$.

Nous avons déjà noté que le graphite présente une particularité dans sa structure puisque chaque atome d'un type donné admet trois voisins de l'autre type. Cette caractéristique alliée à la simplification précédente nous permettent de réécrire $g_{\nu\bar{q}}(\vec{k}, \vec{k}')$:

$$g_{\nu\bar{q}}(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{3\beta}{a} \right) \left[\begin{aligned} & c_2^*(\vec{k}') c_1(\vec{k}) \left(\vec{e}_{\nu\bar{q}, 2} \cdot \vec{G}(\vec{k}) - \vec{e}_{\nu\bar{q}, 1} \cdot \vec{G}(\vec{k}') \right) + \\ & c_1^*(\vec{k}') c_2(\vec{k}) \left(\vec{e}_{\nu\bar{q}, 1} \cdot \vec{F}(\vec{k}) - \vec{e}_{\nu\bar{q}, 2} \cdot \vec{F}(\vec{k}') \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{A.25})$$

où nous avons introduit les fonctions \vec{F} et \vec{G} de \vec{k} définies par :

$$\vec{F}(\vec{k}) = \sum'_{\vec{R}} \vec{n}_{1, \vec{R}2} e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad \vec{G}(\vec{k}) = \sum'_{\vec{R}} \vec{n}_{2, \vec{R}1} e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (\text{A.26})$$

Les sommes sont primées pour indiquer qu'elles ne concernent que les mailles voisines de celle d'origine ($\vec{R} = \vec{0}$). Notons au passage que la connaissance de l'une est équivalente à la connaissance de l'autre :

$$\vec{G}(\vec{k}) = -\vec{F}^*(\vec{k}) \quad (\text{A.27})$$

Il est possible de calculer ces fonctions vectorielles plus précisément lorsque $\vec{k} = \vec{K}_i$. On commence par exprimer les trois directions pointant d'un atome donné vers les premiers voisins. On utilise ensuite la relation (A.6) qui lie les deux composantes des vecteurs \vec{K}_i . Il s'ensuit l'expression suivante :

$$\vec{F}(\vec{K}_i) = \left(\frac{3}{2}, i\sqrt{3} \sin(2k_1\pi) \right) \text{ où } k_1 \text{ désigne la composante de } \vec{K}_i \text{ suivant } \vec{a}_1^*. \quad (\text{A.28})$$

Calcul du couplage à proprement parler

La suite du calcul consiste, pour chacune des situations de couplage possibles de la Table (A.2), à calculer la contribution $g_{\nu\vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}')$. Pour ne pas alourdir l'écriture, nous considérons g comme simplement égal au crochet de l'expression (A.25), ce qui revient à laisser tomber le facteur dépendant du nombre d'atomes et le rapport $3\beta/a$. Pour signifier ce changement nous remplaçons g par g' . Commençons par le couplage d'un état situé près de \vec{K}_1 avec lui-même. Les fonctions \vec{F} et \vec{G} s'obtiennent facilement à partir de (A.27) et (A.28):

$$\vec{F}(\vec{K}_1) = \frac{3}{2}(1, i) \quad \vec{G}(\vec{K}_1) = \frac{3}{2}(-1, i) \tag{A.29}$$

Les coefficients $c_{1,2}$ sont donnés par la table (A.1). Si Φ_1 désigne la phase d'un des états de la poche autour de \vec{K}_1 nous pouvons écrire :

$$c_2^*(\vec{K}_1)c_1(\vec{K}_1) = -\frac{i}{2}e^{i\Phi_1} \tag{A.30}$$

Dans l'expression (A.25), $\vec{F}(\vec{k}) = \vec{F}(\vec{k}')$ et $\vec{G}(\vec{k}) = \vec{G}(\vec{k}')$ si bien que seule la différence $\vec{e}_{\nu,\vec{q},2} - \vec{e}_{\nu,\vec{q},1}$ intervient. Donc seuls les modes normaux provoquant des déplacements différents des deux atomes de la maille contribuent à ce couplage. Or, dans un mode acoustique en $\vec{q} = \vec{0}$ les deux atomes bougent de la même manière. Au contraire, dans un mode optique ces deux déplacements sont opposés et seule la contribution de ces modes pourra n'être pas nulle. Le déplacement de l'atome 2 dans les deux modes optiques (numérotés 3 et 4) de vecteur $\vec{q} = \vec{0}$ est selon \vec{j} et \vec{i} respectivement (voir équations A.17). Il nous reste donc les deux contributions suivantes à g :

$$g'_{3,\vec{0}}(\vec{K}_1, \vec{K}_1) = \frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} + e^{-i\Phi_1}) \quad \text{et} \quad g'_{4,\vec{0}}(\vec{K}_1, \vec{K}_1) = \frac{3i}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{-i\Phi_1}) \tag{A.31}$$

En procédant de la même manière pour les cinq autres cas, nous obtenons les résultats suivants, regroupés en un même tableau :

ν	$\omega^2(\vec{0})$	$g'_{\nu\vec{0}}(\vec{K}_1, \vec{K}_1)$	$\omega^2(\vec{K}_3)$	$g'_{\nu\vec{K}_3}(\vec{K}_1, \vec{K}_2)$	$\omega^2(\vec{0})$	$g'_{\nu\vec{0}}(\vec{K}_1, \vec{K}_3)$
1 (A)		0		0		0
2 (A)		0	$\frac{3K}{2M}$	$\frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{i\Phi_2})$		0
3 (O)	$\frac{3K}{M}$	$\frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} + e^{-i\Phi_1})$	$\frac{3K}{2M}$	$\frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{i\Phi_2})$	$\frac{3K}{M}$	$\frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{i\Phi_3})$
4 (O)	$\frac{3K}{M}$	$\frac{3i}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{-i\Phi_1})$		0	$\frac{3K}{M}$	$\frac{3i}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} + e^{i\Phi_3})$
ν	$\omega^2(\vec{K}_3)$	$g'_{\nu\vec{K}_3}(\vec{K}_1, \vec{K}_4)$	$\omega^2(\vec{0})$	$g'_{\nu\vec{0}}(\vec{K}_1, \vec{K}_5)$	$\omega^2(\vec{K}_3)$	$g'_{\nu\vec{K}_3}(\vec{K}_1, \vec{K}_6)$
1 (A)		0		0		0
2 (A)	$\frac{3K}{2M}$	$\frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{i\Phi_4})$		0	$\frac{3K}{2M}$	$\frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{i\Phi_6})$
3 (O)	$\frac{3K}{2M}$	$\frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{i\Phi_4})$	$\frac{3K}{M}$	$\frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} + e^{-i\Phi_5})$	$\frac{3K}{2M}$	$\frac{3}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{i\Phi_6})$
4 (O)		0	$\frac{3K}{M}$	$\frac{3i}{2\sqrt{2}}(e^{i\Phi_1} - e^{-i\Phi_5})$		0

Table A.3 -

Moyenne sur les poches

Pour chaque poche, un certain domaine est parcouru par l'angle Φ . Les termes de couplage électron-phonon du tableau précédent doivent être moyennés sur ces poches. Le module de ces expressions fait apparaître des fonctions trigonométriques circulaires. Afin

1. J. FRIEDEL, M. LANNON et G. LEMAN, *Phys. Rev.* **164**, 1056 (1967).

d'établir ces moyennes, nous donnons la liste (Table A.4) des domaines permis à chacun des angles caractérisant une poche – obtenue dans la géométrie de la figure A.2 – ainsi que la moyenne des fonctions sin et cos pour chaque cas :

Angle	Domaine	$\overline{\cos}$	$\overline{\sin}$
Φ_1	$\frac{7\pi}{6} \rightarrow \frac{11\pi}{6}$	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{2\pi}$
Φ_2	$-\frac{\pi}{2} \rightarrow \frac{\pi}{6}$	$\frac{9}{4\pi}$	$-\frac{3\sqrt{3}}{4\pi}$
Φ_3	$-\frac{\pi}{6} \rightarrow \frac{\pi}{2}$	$\frac{9}{4\pi}$	$\frac{3\sqrt{3}}{4\pi}$
Φ_4	$\frac{\pi}{6} \rightarrow \frac{5\pi}{6}$	0	$\frac{3\sqrt{3}}{2\pi}$
Φ_5	$\frac{\pi}{2} \rightarrow \frac{7\pi}{6}$	$-\frac{9}{4\pi}$	$\frac{3\sqrt{3}}{4\pi}$
Φ_6	$\frac{5\pi}{6} \rightarrow \frac{3\pi}{2}$	$-\frac{9}{4\pi}$	$-\frac{3\sqrt{3}}{4\pi}$

Table A.4 - À chaque poche d'états du niveau de Fermi du solide dopé correspond un domaine pour l'angle Φ . Les valeurs présentées ont été établies avec la convention de la figure A.2.

Il ne nous reste plus qu'à sommer les différentes contributions moyennées dont le détail pour chacune des transitions possibles à partir de K_1 est donné dans la Table A.3.

Transition	$\langle \sum_{\nu, \vec{q}} g_{\nu \vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}') ^2 / M\omega^2(\vec{q}) \rangle_{\vec{k} \in \vec{K}_1, \vec{k}' \in \vec{K}_i}$
$\vec{K}_1 - \vec{K}_1$	$\frac{1}{3K} \frac{9}{2}$
$\vec{K}_1 - \vec{K}_2$	$\frac{2}{3K} \frac{9}{2} \left(1 - \frac{27}{8\pi^2}\right)$
$\vec{K}_1 - \vec{K}_3$	$\frac{1}{3K} \frac{9}{2}$
$\vec{K}_1 - \vec{K}_4$	$\frac{2}{3K} \frac{9}{2} \left(1 + \frac{27}{4\pi^2}\right)$
$\vec{K}_1 - \vec{K}_5$	$\frac{1}{3K} \frac{9}{2}$
$\vec{K}_1 - \vec{K}_6$	$\frac{2}{3K} \frac{9}{2} \left(1 - \frac{27}{8\pi^2}\right)$

Table A.5 -

Ces valeurs moyennes ne dépendent plus explicitement de \vec{k} et \vec{k}' si bien que la double somme (A.19) sur ces quantités fait apparaître des expressions du type :

$$\sum_{\vec{k} \in \vec{K}_1} \delta(E_k - E_F) = \frac{N(E_F)}{6} \quad (\text{A.32})$$

Il en résulte une nouvelle expression pour λ :

$$\lambda = \frac{N(E_F)}{6} \sum_{i=1}^6 \left\{ \sum_{\nu, \vec{q}} \frac{|g_{\nu \vec{q}}(\vec{K}_1, \vec{K}_i)|^2}{M\omega^2(\vec{q})} \right\} \quad (\text{A.33})$$

En utilisant les valeurs de la Table A.5 et nous souvenant des deux facteurs oubliés, nous obtenons l'expression finale de λ :

$$\lambda = \frac{N(E_F)}{N} \frac{9}{4K} \left(\frac{3\beta}{a}\right)^2 = \frac{N(E_F)}{N} \frac{81}{4K} \left(\frac{\beta}{a}\right)^2 \quad (\text{A.34})$$

Annexe B

HOMO - LUMO même couplage ?

Nous justifions dans cette annexe le constat que nous ont révélé nos résultats numériques : le couplage électron-phonon calculé sur le HOMO de certaines molécules et toujours égal au couplage calculé sur le LUMO. Nous l'avons d'abord constaté pour le benzène, puis nous avons retrouvé ce résultat pour les polyacènes, le coronène et le triphénylène.

B.1 Notion d'alternance

La règle de HÜCKEL qu'elles vérifient toutes peut nous servir à l'introduction de la notion d'alternance. En effet, vérifier cette règle impose qu'il est possible de séparer les atomes de carbone de la molécule en deux classes, les carbones étoilés et les non étoilés. Le principe est simple, un carbone d'une espèce admet toujours pour voisins immédiats deux carbones de l'autre espèce. Prenons l'exemple du benzène : partant d'un carbone donné, on construit un groupe de trois en faisant un tour du cycle et en ne considérant qu'un atome sur deux. Nous obtenons ainsi deux classes de trois carbones. Une telle séparation

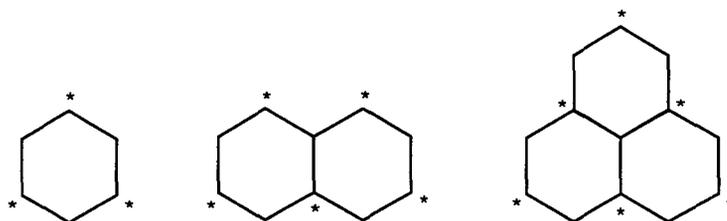


Figure B.1 - Quelques illustrations d'hydrocarbures alternés c'est-à-dire tels que leurs atomes de carbones puissent être répartis en deux classes distinctes, les étoilés et les non étoilés.

est en particulier impossible à réaliser dans le cas de polyènes cycliques de formule générale C_NH_N lorsque N impair. Toutes les molécules vérifiant la règle de HÜCKEL (c'est le cas des polyacènes, du coronène ou du triphénylène qui nous intéressent directement ici) peuvent au contraire subir cette division : on dit que ce sont des molécules **alternées**. Ajoutons que des molécules ne vérifiant pas le critère de HÜCKEL peuvent néanmoins présenter ce caractère alterné : c'est le cas du pyrène chez qui nous avons également retrouvé cette égalité des couplages calculés sur le HOMO et le LUMO (voir Table 3.13).

B.2 Conjugaison des orbitales moléculaires

Cette possibilité de distinguer deux groupes distincts d'atomes de carbone dans les molécules aromatiques s'accompagne de propriétés remarquables concernant ses états π . En effet, dans un modèle de HÜCKEL, seuls les termes d'interaction entre premiers voisins sont retenus et il s'avère que dans un hydrocarbure alterné, les paires d'atomes premiers voisins mélangent toujours un carbone étoilé et un non étoilé. La conséquence directe de ce fait est une **conjugaison** des orbitales moléculaires : à un état π $|\phi_i\rangle$ d'énergie ϵ_i on peut toujours associer un autre état π noté $|\phi'_i\rangle$ d'énergie $-\epsilon_i$. Si le premier est rempli le second est vide si bien que les niveaux π se répartissent de part et d'autre de la ligne d'énergie nulle. Voyons cela d'un peu plus près.

Convenons que l'état $|\phi_i\rangle$ s'écrive comme la combinaison linéaire des orbitales p suivante :

$$\phi_i = \sum_n c_n |n\rangle \quad (\text{B.1})$$

L'énergie de cette orbitale moléculaire dans un modèle de HÜCKEL, notée ϵ_i , s'écrit simplement :

$$\epsilon_i = \sum_{n,n'} c_{n'}^* c_n \langle n' | H | n \rangle = 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_n^* c_{n-1}^* c_n \beta \right\} \quad (\text{B.2})$$

où nous avons utilisé le fait que seules les orbitales premières voisines interagissent par le terme β et la nature alternée de la molécule nous a permis d'écrire la double somme sur les paires d'atomes comme une simple somme sur les atomes étoilés (cette somme est elle-même étoilée pour signifier qu'elle ne concerne que ces atomes).

Si, dans l'expression (B.2), les coefficients c_n sont changés de signes pour les atomes étoilés, nous obtenons encore une solution propre du hamiltonien de HÜCKEL, notée $|\phi'_i\rangle$, mais d'énergie opposée, $-\epsilon_i$:

$$\phi'_i = \sum_n d_n |n\rangle \quad \text{où } d_n = c_n \text{ si } n \text{ étoilé et } d_n = -c_n \text{ sinon} \quad (\text{B.3})$$

$$\langle \phi'_i | H | \phi'_i \rangle = 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_n^* c_{n-1}^* (-c_n) \beta \right\} = -\epsilon_i \quad (\text{B.4})$$

Les orbitales $|\phi_i\rangle$ et $|\phi'_i\rangle$ sont conjuguées.

B.3 Couplage électron-phonon

Montrons maintenant qu'un lien existe entre les couplages électron-phonon calculés sur deux ensembles conjugués d'orbitales. Un couplage électron-phonon nécessite le calcul d'un élément de matrice du type $\langle \phi_i | \delta V | \phi_i \rangle$. En reprenant la décomposition précédente et en utilisant les hypothèses d'interaction limitée aux premiers voisins du texte (voir paragraphe 3.1.2), nous pouvons écrire :

$$\langle \phi_i | \delta V | \phi_i \rangle = \sum_{n,n'} c_{n'}^* c_n \langle n' | \delta V | n \rangle = 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_n^* c_{n-1}^* c_n \langle n-1 | \delta V | n \rangle \right\} \quad (\text{B.5})$$

Ici encore la limite imposée à l'interaction permet de transformer la double somme en une unique, elle-même limitée aux seuls atomes étoilés. Le même calcul produit sur $|\phi'_i\rangle$ aboutira à l'expression opposée :

$$\begin{aligned} \langle \phi'_i | \delta V | \phi'_i \rangle &= \sum_{n,n'} d_{n'}^* d_n \langle n' | \delta V | n \rangle = 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_n^* d_{n-1}^* d_n \langle n-1 | \delta V | n \rangle \right\} \\ &= -2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_n^* c_{n'}^* c_n \langle n' | \delta V | n \rangle \right\} = - \langle \phi_i | \delta V | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Comme c'est le carré de cet élément de matrice qui intervient dans notre calcul du paramètre V de couplage électron-phonon, nous comprenons, par cette dernière égalité, que les groupes d'orbitales conjuguées présentent nécessairement la même valeur finale. En particulier, HOMO et LUMO sont toujours des orbitales conjuguées puisque l'une est la dernière remplie (plus proche de 0 par valeurs inférieures) et l'autre première vide (plus proche de 0 par valeurs supérieures). Il est donc naturel que nous retrouvions cette égalité des couplages lorsqu'il s'agit de ces niveaux dans les molécules alternées et lorsque les valeurs sont calculées en Liaisons Fortes limitées aux premiers voisins.



Communications

Articles

1. « STM observations of self-assembled 1D and 2D nanoclusters of aromatic cryptand molecules deposited on highly oriented pyrolytic graphite »
L. MARQUEY, A. DEVOS, D. STIEVENARD, M. LANNOO, *Supramolecular Science* 4, 1 (1997).
2. « BCS theory of superconductivity in a pseudofullerene system : the case of the isohexamino-cryptand molecular solid »
A. DEVOS, M. LANNOO, *Phys. Rev. B* 56 (1997) à paraître.
3. « Electron-phonon coupling for aromatic molecular crystals: Possible consequences for their superconductivity »
A. DEVOS, M. LANNOO, *Phys. Rev. Lett.*, soumis.

Posters

1. « Sur la possibilité d'insérer des alcalins dans IHIC, un cryptant aromatique »
A. DEVOS, M. LANNOO, Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion, St Valéry sur Somme, Mars 1996
2. « Un pseudo-fullerène supraconducteur? »
A. DEVOS, M. LANNOO, 5^e Journées de la Matière Condensée, Orléans Août 1996.
3. « STM observations of self-assembled of an aromatic cryptand deposited on HOPG »
L. MARQUEY, D. STIEVENARD, A. DEVOS, M. LANNOO, ECOF6, Sheffield, UK, September 1996.