



**HAL**  
open science

# Étude du dopage de matériaux covalents cages nanostructurés

Florent Tournus

► **To cite this version:**

Florent Tournus. Étude du dopage de matériaux covalents cages nanostructurés. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2003. Français. NNT : . tel-00007897

**HAL Id: tel-00007897**

**<https://theses.hal.science/tel-00007897>**

Submitted on 4 Jan 2005

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

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

# THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD-LYON 1

pour l'obtention du

**DIPLÔME DE DOCTORAT**

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 8 octobre 2003

par

**Florent TOURNUS**

---

Étude du dopage de matériaux  
covalents cages nanostructurés

---

Directeur de thèse : **Patrice MÉLINON**

JURY :

<b>M. M. BROYER</b>	Président
<b>M. J.-C. CHARLIER</b>	Rapporteur
<b>M. P. LAGARDE</b>	Rapporteur
<b>M. C. COLLIEX</b>	Examinateur
<b>M. J.-L. HODEAU</b>	Examinateur
<b>M. P. MÉLINON</b>	Directeur de thèse
<b>M. M. PELLARIN</b>	Invité



## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN), appelé au début de cette thèse Département de Physique des Matériaux (DPM). Je remercie Alain Perez, directeur du LPMCN, de m'y avoir accueilli.

Je remercie vivement Jean-Christophe Charlier (professeur à l'Université Catholique de Louvain, Belgique) et Pierre Lagarde (directeur de recherche CNRS au LURE, Orsay) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de s'intéresser à mon travail et d'en être les rapporteurs. Je suis également extrêmement reconnaissant à Michel Broyer (professeur à l'Université Lyon 1) qui a bien voulu présider ce jury de thèse, à C. Colliex (directeur de recherche CNRS au LPS, Orsay) et J.-L. Hodeau (directeur de recherche CNRS au Laboratoire de cristallographie, Grenoble) qui ont accepté de juger ce travail. Je remercie aussi tout particulièrement Michel Pellarin (chargé de recherche CNRS au LASIM, Lyon), membre invité de ce jury, pour l'intérêt qu'il a montré pour mon travail et son extraordinaire savoir-faire pour la production d'agrégats.

Je voudrais exprimer à Patrice Mélinon, mon directeur de thèse, toute ma gratitude pour la confiance et la sympathie dont il a fait montre à mon égard pendant ces trois années. Je tiens également à témoigner ici toute ma reconnaissance à Bruno Masenelli qui a été pour moi un collègue de travail sur lequel j'ai toujours pu compter et qui m'a été d'une aide précieuse.

La synthèse d'agrégats n'aurait pu se faire sans le travail d'Olivier Boisron, avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau et de Gérard Guiraud ; qu'ils en soient ici remerciés. Un grand merci aussi à L. Bardotti pour les mesures STM, à J. Le Brusq pour les expériences de XPS, ainsi qu'à Bernard Champagnon pour son aide lors des mesures de Raman et à Anne-Marie Flank qui nous a guidés lors des expériences d'EXAFS au LURE.

Pour ce qui est de l'étude expérimentale des clathrates, je voudrais remercier Alfonso San Miguel et Alexandre Merlen, mais aussi Christian Cros et Edouard Reny. En ce qui concerne les simulations *ab initio*, l'aide de Xavier Blase m'a été très précieuse et les discussions avec lui m'ont été très profitables, c'est pourquoi je le remercie chaleureusement. Merci également à Damien Connétable pour ses calculs concernant les clathrates.

Je tiens à associer à ces remerciements les membres de l'équipe agrégats et plus généralement l'ensemble des membres du laboratoire que j'ai cotoyés durant ces quelques années.

Merci enfin à Pierre-Antoine et Aziz avec qui j'ai partagé tant de repas. « Quoi de neuf ? » et bonne chance pour la suite ! Un merci particulier à Stan pour ses éclairages concernant la typographie. Il n'est pas possible de trop remercier celle qui a partagé ma vie durant ces années, m'a supporté (dans tous les sens du terme) et qui a grandement contribué à ce qu'est cette thèse, Claude.

Avec cette thèse, c'est un peu une page de ma vie qui se tourne. Parce qu'il est important de savoir rester jeune, je ne résiste pas à cette petite citation pleine de charme de notre ami Jean-Claude Van Damme :

« *Quand j'étais jeune, j'étais très con. Je suis resté très jeune.* »



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>14</b>
<b>Présentation du sujet d'étude</b>	<b>19</b>
<b>I Le carbone et le silicium</b>	<b>21</b>
I.1 Matériaux à base de carbone . . . . .	21
Les phases cristallines . . . . .	21
Le C <sub>60</sub> et les nanotubes . . . . .	22
I.2 Matériaux à base de silicium . . . . .	23
Les phases clathrates . . . . .	24
<b>II Dopage et enjeux</b>	<b>27</b>
II.1 Matériaux à base de C <sub>60</sub> . . . . .	28
II.2 Dopage des clathrates de silicium . . . . .	32
<b>III Matériaux étudiés</b>	<b>35</b>
III.1 Matériaux à base d'agrégats . . . . .	35
C <sub>60</sub> +Si . . . . .	35
C <sub>60</sub> +C . . . . .	35
III.2 Synthèse d'agrégats et de films . . . . .	36
Source à vaporisation laser . . . . .	36
Dépôt d'agrégats . . . . .	38
III.3 Clathrates de silicium . . . . .	40
<b>Moyens d'étude</b>	<b>43</b>
<b>I Spectrométrie de masse</b>	<b>45</b>
I.1 Dispositif expérimental . . . . .	45
Spectre de masse par temps de vol . . . . .	45
Photo-fragmentation . . . . .	46
I.2 Interprétation . . . . .	46
<b>II Spectroscopie Raman</b>	<b>51</b>
II.1 Traitement classique . . . . .	51
II.2 Cas des solides . . . . .	52
II.3 Mise en œuvre expérimentale . . . . .	54

<b>III</b>	<b>Spectroscopie d'absorption X : EXAFS</b>	<b>57</b>
III.1	Théorie . . . . .	57
	Approche heuristique . . . . .	58
	Éléments de théorie moderne . . . . .	59
III.2	Calculs <i>ab initio</i> avec FEFF . . . . .	62
III.3	Analyse des spectres EXAFS . . . . .	64
III.4	Aspect expérimental . . . . .	70
<b>IV</b>	<b>Diffraction X</b>	<b>73</b>
IV.1	Éléments de théorie . . . . .	73
IV.2	Dispositif expérimental . . . . .	74
<b>V</b>	<b>Simulations <i>ab initio</i></b>	<b>77</b>
V.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	77
	Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	77
	Recherche contrainte . . . . .	78
	Méthode de Kohn-Sham . . . . .	79
	Différentes fonctionnelles . . . . .	81
	Signification physique . . . . .	82
V.2	Utilisation de la DFT . . . . .	85
	Pseudo-potentiels . . . . .	85
	Structure électronique des solides . . . . .	86
	Relaxation structurale . . . . .	87
	Utilisation du code SIESTA . . . . .	87
	<b>Résultats</b>	<b>91</b>
<b>I</b>	<b>C<sub>60</sub>+Si</b>	<b>93</b>
I.1	Étude des agrégats libres . . . . .	93
I.2	Spectroscopie Raman . . . . .	95
	Premiers résultats . . . . .	95
	Derniers résultats . . . . .	101
I.3	EXAFS . . . . .	106
	Observations expérimentales . . . . .	106
	Simulation des spectres EXAFS . . . . .	108
I.4	Simulations <i>ab initio</i> . . . . .	115
	C <sub>60</sub> Si . . . . .	115
	(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> Si . . . . .	120
	(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	124
	C <sub>60</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	127
	Interactions entre C <sub>60</sub> . . . . .	128
I.5	Discussion . . . . .	135
	Décaèdre de C <sub>60</sub> . . . . .	135
	Film de C <sub>60</sub> +Si . . . . .	139

<b>II</b>	<b>C<sub>60</sub>+C</b>	<b>141</b>
II.1	Étude en phase gazeuse . . . . .	141
	Spectrométrie de masse . . . . .	141
	Expériences de photo-fragmentation . . . . .	141
II.2	Simulations <i>ab initio</i> . . . . .	148
	C <sub>60</sub> C . . . . .	148
	C <sub>60</sub> C <sub>2</sub> . . . . .	149
	C <sub>60</sub> C <sub>n</sub> . . . . .	153
	(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> et (C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>n</sub> . . . . .	158
II.3	Discussion . . . . .	163
<b>III</b>	<b>Clathrates de silicium</b>	<b>169</b>
III.1	Étude sous pression . . . . .	169
	Diffraction X sous haute pression . . . . .	169
	Discussion . . . . .	174
III.2	Dimérisation du sodium dans Na <sub>x</sub> Si <sub>34</sub> . . . . .	179
	Résultats d'EXAFS . . . . .	179
	Simulations <i>ab initio</i> . . . . .	183
	Discussion . . . . .	188
	<b>Conclusion</b>	<b>200</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>203</b>
	<b>Annexe : liste de publications</b>	<b>215</b>



# Table des figures

## Présentation du sujet d'étude

1	Vue d'un $C_{60}$ . . . . .	22
2	Vue d'un nanotube de carbone. . . . .	23
3	Conformations décalée et éclipsée vues en perspective et selon l'axe de la liaison Si-Si. . . . .	24
4	Cages de silicium que l'on trouve dans les structures clathrates. . . . .	25
5	Représentations du réseau $Si_{46}$ selon la direction (100) et du réseau $Si_{34}$ selon la direction (111). . . . .	26
6	Différentes possibilités de dopage dans le cas d'une cage. . . . .	28
7	Différents exemples de $C_{60}$ polymérisés. . . . .	29
8	Réactions chimiques mettant en jeu le $C_{60}$ . . . . .	30
9	Exemples de médicaments à base de $C_{60}$ à l'étude. . . . .	30
10	Évolution du nombre annuel de publications consacrées au $C_{60}$ et aux nanotubes de carbone, dans les revues Physical Review A, B et E et Physical Review Letters. . . . .	31
11	Représentation de la maille de $M_8Si_{46}$ . . . . .	33
12	Représentation schématique d'une source à vaporisation laser. . . . .	36
13	Représentation schématique de la source à double barreau. . . . .	38
14	Schéma d'ensemble du dispositif de dépôt d'agrégats. . . . .	39

## Moyens d'étude

1	Schéma du dispositif expérimental d'étude des agrégats libres. . . . .	45
2	Deux exemples de spectres de masse obtenus pour des agrégats de $C_{60}+C$ , dans des conditions différentes. . . . .	47
3	Barrière énergétique de la réaction $X_{n+1} \longrightarrow X_n + X$ . . . . .	49
4	Les $3n$ branches de la relation de dispersion, dans une direction donnée, pour un cristal avec $m = 2$ molécules par maille et $p = 3$ atomes par molécules, soit $n = 6$ atomes par maille. . . . .	54
5	Principe du spectromètre micro-Raman XY Dilor. . . . .	55
6	Spectres d'absorption X typiques dans le cas d'un gaz et dans le cas d'un solide, où l'on peut distinguer une structure fine qui suit le seuil d'absorption K. . . . .	57
7	Illustration d'un potentiel de type muffin-tin à deux dimensions. . . . .	61
8	Les différentes énergies qui interviennent en absorption X. . . . .	62
9	Boucle utilisée pour le calcul auto-cohérent des potentiels dans FEFF. . . . .	62
10	Exemple de comparaison expérience-simulations avec FEFF pour un échantillon de cuivre, d'après Zabinsky <i>et al.</i> . . . . .	64

11	Exemple de spectre d'absorption X expérimental et signal EXAFS obtenu après extraction. . . . .	67
12	Les différentes étapes d'extraction du signal EXAFS $\chi(k)$ à partir du spectre d'absorption expérimental $\mu(E)$ . . . . .	69
13	Schéma de principe d'une ligne d'EXAFS. . . . .	71
14	Schéma illustrant une réflexion de Bragg sur une famille de plans cristallins ( $hkl$ ). . . . .	73
15	Schéma de la cellule haute pression à enclume de diamant. . . . .	74
16	Schéma du dispositif expérimental de diffraction X haute pression, en dispersion d'énergie. . . . .	75
17	Illustration montrant la différence entre le vrai gap et le gap obtenu en DFT. . . . .	84

## Résultats

1	Spectres de masse d'agrégats $(C_{60})_nSi_m^+$ obtenus pour des réglages différents. . . . .	93
2	Spectre Raman du film de $C_{60}$ . . . . .	96
3	Détail de certaines zones du spectre Raman du film de $C_{60}$ . . . . .	97
4	Évolution des pics du mode $A_g(2)$ pour le film de $C_{60}$ . . . . .	98
5	Spectre Raman du film de $C_{60}+Si$ . . . . .	99
6	Comparaison des spectres Raman de poudre de $C_{60}$ , du film de $C_{60}$ photo-transformé ou non et du film de $C_{60}+Si$ . . . . .	100
7	Évolution du fond continu des spectres Raman des films de $C_{60}$ et de $C_{60}+Si$ . . . . .	101
8	Spectres Raman de poudre de $C_{60}$ pour différentes puissances du laser. . . . .	103
9	Comparaison de spectres Raman pour différents échantillons. . . . .	103
10	Comparaison de l'évolution du fond continu des spectres Raman des films de $C_{60}$ (sublimé ou obtenu par dépôt d'agrégats) et de $C_{60}+Si$ , recouverts de LiF. . . . .	104
11	Signal EXAFS expérimental du film de $C_{60}+Si$ à 170 K et à 300 K. . . . .	106
12	Spectres EXAFS expérimentaux $\chi(k)$ et pseudo-distributions radiales de paire $g(r)$ du silicium diamant, du carbure de silicium, d'un film d'agrégats de silicium et du film de $C_{60}+Si$ . . . . .	107
13	Comparaison entre le spectre EXAFS expérimental du 2HSiC et celui obtenu par simulation avec FEFF8. . . . .	108
14	Configurations envisagées pour obtenir le premier pic de $g(r)$ : configuration « arête », « hexagone » et « pentagone ». . . . .	110
15	Comparaison entre les simulations d'EXAFS, pour différentes configurations et le spectre expérimental. . . . .	111
16	Atome de silicium au centre d'un décaèdre de $C_{60}$ , vu selon l'axe de symétrie d'ordre cinq. . . . .	113
17	Comparaison entre les simulations d'EXAFS et le spectre expérimental, pour différentes configurations des $C_{60}$ proches, l'atome de silicium étant au centre d'un décaèdre de $C_{60}$ . . . . .	113
18	Géométries stables (ou métastables) obtenues pour un atome de silicium et un $C_{60}$ : configurations HH, PH et P. . . . .	115
19	Niveaux d'énergie d'un $C_{60}$ isolé et de $C_{60}Si$ dans la configuration HH. . . . .	117

20	Carte des contours isodensité électronique pour $C_{60}Si$ dans la configuration HH. . . . .	117
21	Carte des contours isodensité électronique pour la HOMO et la LUMO de $C_{60}Si$ . . . . .	118
22	Niveaux d'énergie pour un $C_{60}$ isolé et pour $C_{60}Si$ dans la configuration P. . . . .	119
23	Carte des contours isodensité électronique pour la configuration P de $C_{60}Si$ et pour son HOMO. . . . .	119
24	Différentes configurations d'agrégats $(C_{60})_2Si$ . . . . .	120
25	Niveaux d'énergie pour un $C_{60}$ isolé et pour $(C_{60})_2Si$ dans la configuration P-P. . . . .	123
26	Carte des contours isodensité électronique pour la configuration P-P de $(C_{60})_2Si$ . . . . .	123
27	Différentes géométries d'agrégats $(C_{60})_2Si_2$ alternés. . . . .	125
28	Différentes configurations d'agrégats $(C_{60})_2Si_2$ . . . . .	126
29	Différentes configurations d'agrégats $C_{60}Si_2$ . . . . .	128
30	Les deux orientations de plus basse énergie dans la phase $Pa3$ du $C_{60}$ à basse température, d'après David <i>et al.</i> . . . . .	131
31	Décaèdre régulier vu de dessus et de côté. . . . .	136
32	Décaèdre de $C_{60}$ en configuration B1, vu selon son axe de symétrie d'ordre cinq. . . . .	137
33	Spectres de masse de $C_{60}C_q^+$ et $(C_{60})_2C_q^+$ obtenus dans différentes conditions expérimentales. . . . .	142
34	Spectre de photo-fragmentation de $C_{60}C_{12}^+$ obtenu à forte ou à faible puissance laser. . . . .	142
35	Spectres de photo-fragmentation d'agrégats $C_{60}C_{2n}^+$ obtenus pour une faible puissance laser. . . . .	143
36	Évolution du spectre de photo-fragmentation de $(C_{60})_2C_{12}^+$ en fonction de la puissance du laser. . . . .	145
37	Spectres de photo-fragmentation des agrégats $(C_{60})_2C_{2n}^+$ . . . . .	146
38	Géométries métastable et stable obtenues pour $C_{60}C$ . . . . .	148
39	Niveaux d'énergie de $C_{60}C$ en configuration HH et PH comparés à ceux du $C_{60}$ isolé. . . . .	150
40	Contours isodensité électronique pour $C_{60}C$ dans la configuration PH, dans le plan perpendiculaire à la liaison PH et contenant l'atome de carbone. . . . .	150
41	Géométries stable et métastables obtenues pour $C_{60}C_2$ . . . . .	151
42	Niveaux d'énergie de $C_{60}C_2$ en configuration HH et anse comparés à ceux du $C_{60}$ isolé. . . . .	152
43	Contours isodensité électronique pour $C_{60}C_2$ dans la configuration HH et anse, dans le plan contenant l'arête HH et le $C_2$ . . . . .	153
44	Configuration « anneau » de $C_{60}C_4^+$ . . . . .	154
45	Configurations HH et PH de $C_{60}C_5^+$ . . . . .	154
46	Configurations de $C_{60}C_{10}^+$ . . . . .	156
47	Contours isodensité électronique pour $C_{60}C_{10}^+$ dans la configuration anse, dans le plan contenant l'arête HH et l'anneau $C_{10}$ . . . . .	156
48	Niveaux d'énergie de $C_{60}C_{10}^+$ en configuration anse comparés à ceux du $C_{60}^+$ isolé. . . . .	157

49	Contours isodensité électronique pour $C_{60}C_{10}^+$ dans la configuration HH, dans le plan contenant l'arête HH et la chaîne $C_{10}$ . . . . .	157
50	Niveaux d'énergie de $C_{60}C_{10}^+$ en configuration HH comparés à ceux du $C_{60}^+$ isolé. . . . .	158
51	Configurations d'agrégats $(C_{60})_2C_n$ ou $(C_{60})_2C_n^+$ ( $n = 0, 1, 2$ ). . . . .	159
52	Niveaux d'énergie des configurations $[2+2]$ de $(C_{60})_2^+$ , HH de $(C_{60})_2C^+$ et PH de $(C_{60})_2C_2^+$ comparés à ceux du $C_{60}$ isolé. . . . .	161
53	Évolution avec $n$ de l'énergie de dissociation $E_d$ nécessaire pour arracher la chaîne $C_n$ de $C_{60}C_n^+$ (en configuration HH). . . . .	164
54	Spectre de diffraction X de $Ba_8Si_{46}$ à pression ambiante. . . . .	170
55	Évolution avec la pression des spectres de diffraction X de $Ba_8Si_{46}$ . . . . .	171
56	Évolution avec la pression du paramètre de maille de $Ba_8Si_{46}$ et $I_8Si_{46}$ . . . . .	171
57	Spectre de diffraction X expérimental de $Ba_8Si_{46}$ à 19 GPa et affinement de Rietveld correspondant. . . . .	173
58	Évolution avec la pression des spectres de diffraction X de $I_8Si_{46}$ . . . . .	173
59	Évolution avec la pression du rapport $V/V_0$ pour les différents échantillons de clathrates. . . . .	175
60	Signal EXAFS expérimental de $Na_6Si_{34}$ . . . . .	180
61	Spectre XANES expérimental et simulé de $Na_6Si_{34}$ . . . . .	180
62	$\chi(k)$ et $g(r)$ de $Na_6Si_{34}$ : spectre expérimental, simulations avec les atomes de sodium au centre des cages et déplacés de 2 Å vers un hexagone des cages de $Si_{28}$ . . . . .	182
63	$g(r)$ de $Na_2Si_{34}$ : spectre expérimental, simulations avec les atomes de sodium au centre et déplacés de 1 Å vers un hexagone des cages de $Si_{28}$ . . . . .	183
64	Différents systèmes étudiés : $Na@Si_{20}H_{20}$ , $Na@Si_{28}H_{28}$ , $Na_2Si_{50}H_{44}$ et $Na_2Si_{43}H_{38}$ . . . . .	185
65	Variation d'énergie avec le déplacement d'un atome de sodium dans une cage de $Si_{20}H_{20}$ et de $Si_{28}H_{28}$ . . . . .	186
66	Variation d'énergie lorsque les atomes de sodium de $Na_2Si_{50}H_{44}$ sont rapprochés de façon symétrique. . . . .	187
67	Variation d'énergie lorsque l'atome de sodium dans la cage $Si_{28}$ de $Na_2Si_{43}H_{38}$ est déplacé vers celui situé au centre de la cage $Si_{20}$ . . . . .	187
68	Densités d'états électroniques des cages $Si_{28}H_{28}$ et $Si_{50}H_{44}$ vides et avec des atomes de sodium au centre. . . . .	190
69	Densités d'états électroniques de $Na@Si_{28}H_{28}$ et $Na_2Si_{50}H_{44}$ avec les atomes de sodium au centre et déplacés de 1 Å. . . . .	191
70	Sous-réseaux $Na@Si_{28}$ non dimérisé et dimérisé selon une direction ou selon quatre directions, vus selon les directions (100), (110) et (111). . . . .	194

# Liste des tableaux

## Présentation du sujet d'étude

1	Données cristallographiques des phases graphite et diamant du carbone.	22
2	Données cristallographiques des clathrates de silicium.	25
3	Caractéristiques géométriques des clathrates de silicium.	25

## Résultats

1	Modes de vibration du $C_{60}$ observés en spectroscopie Raman.	96
2	Caractéristiques des différentes configurations possibles pour $C_{60}Si$ .	116
3	Caractéristiques des différentes configurations d'agrégats $(C_{60})_2Si$ .	121
4	Caractéristiques de configurations alternées de $(C_{60})_2Si_2$ .	125
5	Caractéristiques des configurations stick-HH et stick-P de $(C_{60})_2Si_2$ .	126
6	Caractéristiques des différentes configurations de $C_{60}Si_2$ .	128
7	Distances à l'équilibre et différences d'énergie pour deux $C_{60}$ , en fonction de leur orientation mutuelle.	133
8	Énergie de cohésion d'un décaèdre de $C_{60}$ dans différentes configurations.	138
9	Caractéristiques des différentes configurations de $C_{60}C$ et $C_{60}C^+$ .	149
10	Caractéristiques des différentes configurations de $C_{60}C_2$ et $C_{60}C_2^+$ .	151
11	Énergies de liaison des agrégats $C_{60}C_n^+$ en configuration HH.	155
12	Énergies totales et de dissociation d'agrégats $(C_{60})_2C_n$ et $(C_{60})_2C_n^+$ , pour $n = 0, 1, 2$ .	160
13	Modules d'incompressibilité $B_0$ calculés pour différents clathrates.	176
14	Données cristallographiques de $Na_6Si_{34}$ avec les atomes de sodium au centre des cages.	179
15	Données cristallographiques du sous-réseau $Na@Si_{28}$ dimérisé selon la direction (111).	195
16	Données cristallographiques du sous-réseau $Na@Si_{28}$ dimérisé selon les quatre directions possibles.	195
17	Comparaison des rapports d'intensité des pics de diffraction X de $Na_2Si_{34}$ et $Na_6Si_{34}$ , dimérisés ou non, avec l'expérience.	196

# Introduction

*La science est un jeu dont la règle du jeu consiste à trouver quelle est la règle du jeu.*

F. Cavanna

# Introduction

L'EXPLORATION et la maîtrise de systèmes de plus en plus petits, qui ont toujours passionnés les chercheurs, sont, à l'heure de la miniaturisation, plus que jamais d'actualité. Ainsi, de nombreux pays encouragent l'essor des *nanotechnologies*<sup>1</sup> : ce terme désigne l'ingénierie de *nanostructures*, la recherche et le développement dans le but de créer des unités fonctionnelles les plus réduites possibles<sup>2</sup>. Depuis quelques années, ces matériaux dits *nanos structurés* occupent par conséquent une place de choix dans le domaine de la physique des matériaux et de la physique en général<sup>3</sup>.

Pour concevoir ces matériaux, deux approches sont envisageables. Dans l'approche *top-down*, on essaye de réduire à des tailles nanométriques des structures existantes plus grandes (par exemple en élaborant des transistors de plus en plus petits), ce qui s'inscrit dans la continuité des microtechnologies. Au contraire, l'approche *bottom-up* consiste à construire de nouveaux matériaux de façon maîtrisée et dans des buts précis, à partir d'unités de base de taille nanométrique. Cette élaboration peut se faire, par exemple, atome par atome ou molécule par molécule, par manipulation directe<sup>4</sup>, par auto-organisation ou en contrôlant la croissance de cristaux ou de films.

L'enjeu des études en physique des matériaux est d'être capable un jour de construire des matériaux sur mesure en fonction de l'utilisation souhaitée. Dans le cas de l'approche *bottom-up*, les matériaux *nanos structurés* étant élaborés à partir d'unités nanométriques, il apparaît essentiel de bien connaître ces dernières, parfois très différentes des matériaux massifs, si l'on veut profiter pleinement de leurs propriétés. À cet égard, l'étude des agrégats<sup>5</sup> a ouvert un champ d'investigation nouveau et passionnant pour la compréhension des effets de taille dans les systèmes de dimensions finies. Les agrégats sont en effet des états intermédiaires de la matière, entre la molécule et le cristal massif, et possèdent des caractéristiques originales.

---

<sup>1</sup>Au Japon, 410 millions de dollars ont été dépensés en 2002 dans ce domaine et pour l'année 2003, le congrès américain a approuvé le budget de 849 millions de dollars pour les nanotechnologies.

<sup>2</sup>Un atome seul n'est pas « fonctionnel », il faut donc faire des assemblages d'atomes, ce qui correspond à l'échelle nanométrique.

<sup>3</sup>Cet intérêt s'étend à la chimie bien sûr, mais également à la biologie.

<sup>4</sup>À l'aide de la pointe d'un microscope (STM, AFM...).

<sup>5</sup>Assemblages d'un nombre relativement petit d'atomes.



Par ailleurs, le dopage est une voie à explorer pour parvenir à adapter comme on le désire les propriétés électriques, magnétiques, optiques, mécaniques, etc. de matériaux. S'il est bien connu que, dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage permet effectivement de modifier certaines propriétés pour répondre à des besoins spécifiques, ce dopage conventionnel est limité tant au niveau des éléments dopants qu'au niveau de leur quantité. Les structures en cage, qui sont bien appropriées comme briques élémentaires dans l'élaboration de matériaux nanostructurés, offrent des opportunités de dopage tout à fait nouvelles : différents types de dopage (selon la position du dopant), grande variété d'éléments dopants et stœchiométrie ajustable sur une large gamme (jusqu'à des matériaux très fortement dopés). Pourquoi alors ne pas combiner à la fois les intérêts du dopage et ceux des nanostructures pour obtenir de nouveaux matériaux ?

Les résultats présentés dans cette thèse représentent l'aboutissement de trois années de recherches au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN, appelé Département de Physique des Matériaux au début de cette thèse) sur le dopage de matériaux covalents cages nanostructurés. Bien qu'il y ait de nombreuses applications en vue, comme on vient de le rappeler, cette étude reste très fondamentale<sup>6</sup>. L'étude des systèmes à l'échelle du nanomètre permet en effet d'enrichir nos connaissances quant aux interactions entre atomes ou molécules, aux différentes liaisons qui peuvent s'établir et aux structures qui peuvent ainsi être engendrées. Nous nous sommes intéressés aux matériaux covalents – la liaison covalente (forte et directionnelle) étant capitale lorsqu'il s'agit d'avoir des structures en forme de cages – à base de carbone et de silicium : le  $C_{60}$  et les clathrates de silicium. Ces derniers sont des phases cristallines du silicium découvertes relativement récemment dont l'étude a été relancée en raison de leurs propriétés prometteuses. Le  $C_{60}$ , lui, a été découvert il y a bientôt 20 ans et même s'il est relativement bien connu, il reste de nombreux domaines à explorer.

L'étude a été menée à la fois sur le plan expérimental et théorique, en profitant des moyens du laboratoire et des collaborations extérieures. Nous avons ainsi été amenés à effectuer des mesures de spectroscopie Raman, de diffraction X sous haute pression et d'absorption X (expériences réalisées à l'aide de grands instruments). Les simulations *ab initio* représentent également une large part de ce travail, nous permettant de cette manière de confronter directement les résultats expérimentaux aux simulations numériques, ce qui est évidemment intéressant.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous commencerons par présenter le sujet d'étude de cette thèse. Pour cela, nous verrons quels sont les matériaux étudiés, après avoir effectué un rapide tour d'horizon des enjeux du dopage pour ces matériaux cages.

La deuxième partie permettra de se familiariser avec les moyens d'étude utilisés pour cette thèse. Un temps non négligeable de ces trois années de travail ayant été consacré à la compréhension des méthodes d'étude, il nous a semblé important qu'elles soient présentées ici de façon assez détaillée. Nous pensons en effet qu'il est essentiel d'avoir une bonne connaissance de ces outils pour pouvoir les manipuler et interpréter les résultats correctement. La taille de chaque chapitre est grossièrement proportionnelle au temps investi sur le sujet.

---

<sup>6</sup>Nous sommes très en amont d'éventuelles applications.

Les résultats obtenus sont présentés dans la troisième et dernière partie de la thèse<sup>7</sup>. Nous commencerons par le dopage du  $C_{60}$  avec du silicium, puis nous verrons celui du  $C_{60}$  avec du carbone. Nous mettrons en évidence comment ces dopants peuvent permettre la polymérisation du  $C_{60}$  avec des liaisons inhabituelles et mener à des structures très particulières. Les clathrates de silicium font l'objet du dernier chapitre. Nous montrerons que les clathrates peuvent être des matériaux ultra-durs, que l'interaction entre les dopants et le réseau de silicium est très importante et que, dans le cas du dopage avec du sodium, cette interaction complexe peut entraîner le déplacement du sodium à l'intérieur des cages.

---

<sup>7</sup>Nous avons choisi de présenter uniquement les résultats les plus importants, laissant de côté des études encore en cours, notamment celles qui concernent le dopage du  $C_{60}$  avec du sodium et les petits agrégats mixtes Si-C.



# Première partie

## Présentation du sujet d'étude

*L'objet de la recherche n'est plus la nature en soi, mais la nature livrée à l'interrogation humaine, et dans cette mesure l'homme ne rencontre ici que lui-même.*

W. Heisenberg

# I Le carbone et le silicium

Lors de cette thèse, nous avons étudié des matériaux covalents, à base de carbone ou de silicium. C'est pourquoi nous allons brièvement rappeler les caractéristiques des phases rencontrées pour ces éléments. Bien qu'appartenant à la même colonne du tableau périodique, le carbone et le silicium ont des comportements différents quant aux liaisons covalentes qu'ils peuvent établir. Rappelons que la liaison covalente se fait par mise en commun d'électrons de deux atomes, qu'elle est très directionnelle (la densité électronique étant maximale entre les atomes) et correspond à une forte énergie de liaison. Les paramètres géométriques de la liaison covalente, en particulier les angles entre les différentes liaisons, sont souvent décrits en terme d'hybridation des orbitales :  $sp$  (une seule liaison ou deux liaisons colinéaires),  $sp^2$  (deux liaisons coudées ou trois liaisons coplanaires) ou  $sp^3$  (trois liaisons non coplanaires ou quatre liaisons équivalentes). Gardons cependant en mémoire que l'hybridation est un langage descriptif, non une théorie prédictive [1] : pour déterminer l'état d'hybridation d'un atome, il est nécessaire de connaître d'abord la disposition de ses liaisons. Les orbitales hybrides ne sont que des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques adaptées à la symétrie d'une structure, ce ne sont pas des fonctions propres de son hamiltonien (on ne peut donc pas leur attribuer une énergie<sup>1</sup>). Le terme d'hybridation sera donc utilisé avec précaution dans cette thèse en n'oubliant pas qu'il ne donne que des informations géométriques. Le carbone peut engager des liaisons avec une hybridation  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ , donnant lieu à des structures variées. Le silicium, quant à lui, préfère former des structures tridimensionnelles et établit donc généralement des liaisons  $sp^3$ .

## I.1 Matériaux à base de carbone

### Les phases cristallines

La forme la plus commune du carbone est le graphite, de structure hexagonale. Elle correspond à un empilement de plans selon la séquence ABAB... Les paramètres cristallographiques sont donnés dans le tableau 1. Dans un plan, la distance entre plus proches voisins (au nombre de trois) est de 1,42 Å et la distance entre deux plans successifs est de 3,35 Å. Dans un plan, les atomes sont liés par des liaisons  $\sigma$  (hybridation  $sp^2$ ) tandis que des liaisons  $\pi$  entre les plans assurent la cohésion du cristal. Le graphite, dont la bande  $\pi$  liante est totalement remplie, est un semi-métal (pas de bande interdite mais densité d'états électroniques nulle au niveau de Fermi).

Le diamant<sup>2</sup> est une phase cristalline du carbone métastable vis-à-vis du graphite, dans les conditions habituelles de température et de pression. Sa maille cubique contient huit atomes, mais grâce aux symétries, il en suffit d'un pour la décrire. Les données cristallographiques de cette phase sont reportées dans le tableau 1. Les atomes de carbone possèdent quatre voisins situés à une distance de 1,45 Å, dans une structure tétraédrique (hybridation  $sp^3$ , angle entre les liaisons de 109°28'). Le diamant est un des matériaux les plus durs qui existent, c'est un isolant avec un très grand gap de 5,4 eV indirect [3].

---

<sup>1</sup>Par exemple, le méthane ( $\text{CH}_4$ ), bien que ses liaisons soient habituellement décrites par une hybridation  $sp^3$  du carbone, ne possède pas quatre orbitales moléculaires dégénérées [2].

<sup>2</sup>Ce terme générique sert également à désigner la structure cristallographique correspondante : « structure diamant ».

Nom	Graphite				Diamant			
Groupe d'espace	P6 <sub>3</sub> /mmc (n°194)				Fd3m (n°227)			
Paramètres de maille (Å)	a = 2,46 et c = 6,71				a = 3,57			
Positions <i>x, y, z</i> , nombre de positions, notation de Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	2 b	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	8 a
	2/3	1/3	1/4	2 d				

TAB. 1 – Données cristallographiques des phases graphite et diamant du carbone.

## Le C<sub>60</sub> et les nanotubes

Le C<sub>60</sub> est un agrégat ou une molécule, en forme de cage composée de 60 atomes de carbone. Il fait partie d'une famille de composés appelés *fullerènes* qui sont tous des cages, constituées de 12 pentagones et d'hexagones. La règle d'Euler stipule qu'une cage C<sub>n</sub> sera ainsi constituée de 12 pentagones et de  $(n - 20)/2$  hexagones. Le C<sub>60</sub> comporte donc 20 faces hexagonales qui sont réparties de façon à ce qu'aucune des 12 faces pentagonales ne se touche (cf. figure 1). Le C<sub>60</sub> peut être vu comme un icosaèdre tronqué et il appartient au groupe de symétrie I<sub>h</sub> de l'icosaèdre. Les atomes de carbone sont dans un environnement intermédiaire entre le graphite et le diamant, avec chacun trois voisins. Il existe deux longueurs de liaison C-C différentes : les « doubles » liaisons sont les arêtes communes à deux hexagones et mesurent environ 1,40 Å ; les « simples » liaisons sont les arêtes partagées par un hexagone et un pentagone et mesurent environ 1,45 Å [4, 5].

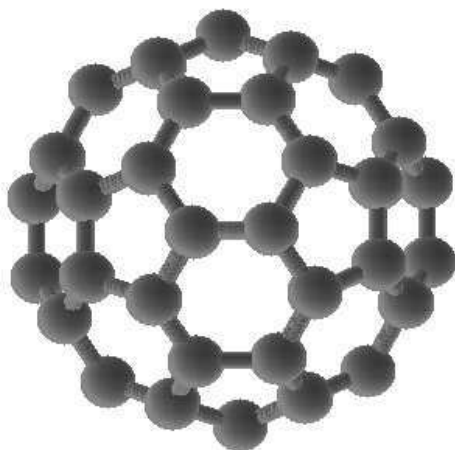


FIG. 1 – Vue d'un C<sub>60</sub>.

La découverte des fullerènes et en particulier du C<sub>60</sub> en 1984 a valu le prix Nobel de chimie en 1996 à R. F. Curl, H. W. Kroto et R. E. Smalley. Le C<sub>60</sub> peut être formé à partir d'un plasma de carbone (source à arc par exemple) ou par combustion d'hydrocarbures ; il est extrait<sup>3</sup> et isolé par chromatographie à partir de la suie de carbone produite. Les fullerènes les plus abondants, C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub>, sont maintenant produits de façon commerciale et en grande quantité [6].

<sup>3</sup>Les fullerènes sont très solubles dans certains solvants organiques.

Le  $C_{60}$  peut cristalliser dans une phase cubique à faces centrées à température ambiante. Le paramètre de maille est de  $14,17 \text{ \AA}$  et la distance centre à centre entre deux  $C_{60}$  est de  $10,02 \text{ \AA}$  [7]. Il s'agit d'un cristal moléculaire où les  $C_{60}$  sont faiblement liés par des liaisons de van der Waals et les molécules tournent librement à température ambiante. Si la température est diminuée, le cristal subit une transition de phase orientationnelle vers  $250 \text{ K}$  et les  $C_{60}$  ne tournent plus que dans une seule direction [8–10]. Les centres de masse des  $C_{60}$  forment toujours un réseau cubique à faces centrées mais l'orientation différente des molécules fait que le cristal n'est plus que cubique simple et possède alors la symétrie  $Pa3$  [11]. En dessous de  $90 \text{ K}$ , les molécules sont gelées selon une certaine orientation [9, 10].

Comme le cristal de  $C_{60}$  est moléculaire, ses propriétés électroniques sont intimement liées à celles du  $C_{60}$  isolé. Les calculs (dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de l'approximation de la densité locale) montrent en effet que les bandes d'énergies du  $C_{60}$  ont une faible dispersion et donnent un gap direct d'environ  $1,5 \text{ eV}$ , proche de la valeur de l'absorption optique expérimentale [12]. L'énergie de cohésion calculée de  $1,6 \text{ eV}$  par  $C_{60}$  est en très bon accord avec celle déterminée expérimentalement ( $1,7 \text{ eV}$ ) [12]. Pour finir cette présentation sommaire du  $C_{60}$ , notons qu'il est également possible d'obtenir des phases de  $C_{60}$  polymérisé par irradiation ou par application de hautes pressions [13].

La découverte des fullerènes dans la suie de carbone a mené à celle encore plus récente (1991) des nanotubes de carbone. Ces structures peuvent être visualisées comme un plan graphitique roulé sur lui-même et coiffé d'une terminaison de type fullerène. Les nanotubes sont donc composés uniquement d'hexagones (sauf à leur terminaison) et selon la façon dont la feuille de graphite est « enroulée » la structure est différente (hélicité). On distingue les nanotubes mono-paroi (une seule feuille) et les multi-parois (plusieurs feuilles autour d'un même axe). La communauté scientifique connaît à présent un très fort engouement pour ces structures remarquables du carbone, aux propriétés exceptionnelles.

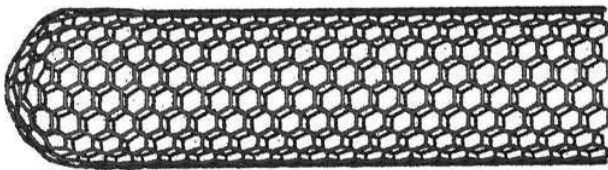


FIG. 2 – Vue d'un nanotube de carbone.

## I.2 Matériaux à base de silicium

Le silicium se distingue du carbone de par les géométries qu'il est capable d'adopter. Comme on l'a dit, il préfère adopter (dans des conditions normales de pression et de température) une structure tétraédrique. Dans le cas général, c'est donc la phase diamant du silicium qui est observée. Les données cristallographiques sont les mêmes que celles du carbone données dans le tableau 1 avec  $a = 5,43 \text{ \AA}$ . Le silicium se trouve dans une hybridation  $sp^3$  avec quatre voisins situés à  $2,35 \text{ \AA}$ . Cette phase bien connue est semi-conductrice avec un gap indirect de  $1,17 \text{ eV}$  (à  $0 \text{ K}$ ) [3]. C'est actuellement le matériau semi-conducteur le plus utilisé en électronique.

Des structures à caractère bidimensionnel telles que le graphite, les fullerènes ou les nanotubes n'existent pas pour le silicium. Notons qu'il semble tout de même



possible d'obtenir des cages de silicium à cœur plein, stabilisées par exemple par un métal [14–16]. En revanche, il existe (en plus de certaines phases haute pression que nous ne décrivons pas ici) d'autres phases du silicium qui diffèrent de la phase diamant par la façon dont les tétraèdres de silicium sont empilés : les phases clathrates.

### Les phases clathrates

Dans la phase diamant, les tétraèdres de silicium sont en conformation décalée (cf. figure 3), mais il est également possible de construire des structures où ils sont en conformation éclipsée<sup>4</sup>. Cet empilement particulier conduit à l'apparition de cages de silicium de type fullerène, caractérisées par la présence de faces pentagonales. C'est la présence de ces cages qui a donné le nom de clathrate à ces phases (en grec,  $\kappa\lambda\epsilon\tau\rho\alpha$  signifie cage ou prison). Remarquons que dans le cas des clathrates, le silicium reste bien tétracoordonné mais ne présente pas une structure en tétraèdres strictement réguliers. Les atomes de silicium ne sont donc pas tous parfaitement éclipsés et les angles entre les liaisons dévient légèrement de  $109^\circ 28'$ .

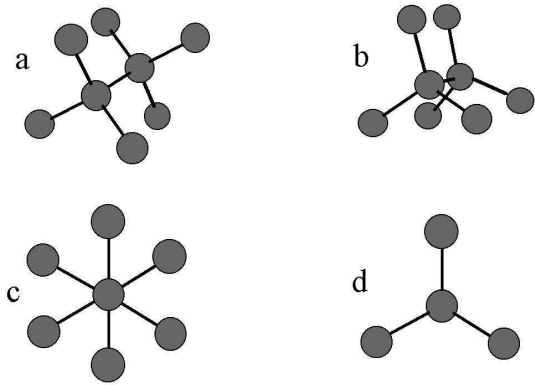


FIG. 3 – Conformations décalée et éclipsée vues en perspective (a et b) et selon l'axe de la liaison Si-Si (c et d).

La structure clathrate a été découverte en 1965 [17, 18] dans le cas du silicium. Précisons que si les clathrates de silicium ne sont étudiés que depuis peu, les clathrates d'eau ou la structure clathrate de la silice (appelée clathrasile) le sont depuis un certain nombre d'années. Les phases clathrates sont métastables vis-à-vis de la phase diamant, dans les conditions normales de température et de pression : l'énergie de cohésion est inférieure de 0,03 à 0,07 eV par atome (selon les auteurs) à celle du silicium diamant [19, 20]. Il existe plusieurs phases possédant la structure clathrate selon l'arrangement des différentes cages de silicium possibles :  $\text{Si}_{20}$ ,  $\text{Si}_{24}$  et  $\text{Si}_{28}$ . Le  $\text{Si}_{20}$  (dodécaèdre pentagonal) n'est constitué que de pentagones, alors que le  $\text{Si}_{24}$  (tétrakaidécaèdre) possède deux faces hexagonales à l'opposé l'une de l'autre et le  $\text{Si}_{28}$  (hexakaidécaèdre) en possède quatre réparties selon les quatre directions d'un tétraèdre régulier (cf. figure 4).

Il existe principalement deux phases de clathrates : les clathrates de type I, constitués de cages de  $\text{Si}_{20}$  et  $\text{Si}_{24}$  et ceux de type II, constitués de cages  $\text{Si}_{20}$  et  $\text{Si}_{28}$  partageant leurs faces. Le réseau du clathrate de type I est cubique simple, avec 46 atomes de silicium dans la cellule unitaire, tandis que celui du clathrate de type II est cubique à faces centrées, avec 136 atomes de silicium dans la maille cubique (mais

<sup>4</sup>Notons que l'on peut aussi avoir un empilement alterné éclipsé-décalé qui donne la structure hexagonale compacte appelée lonsdaléite.

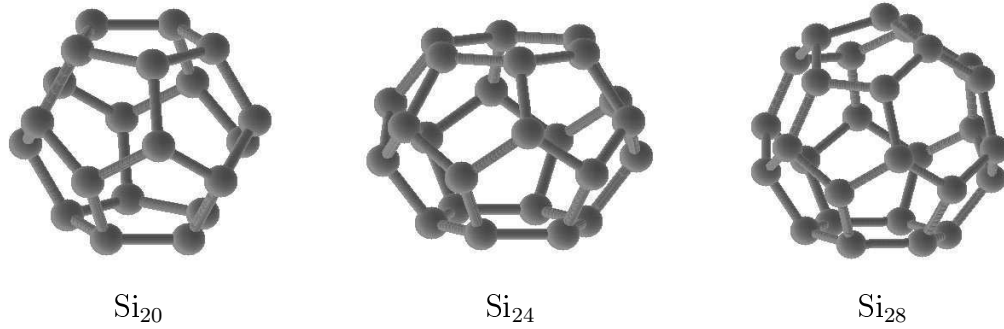


FIG. 4 – Cages de silicium que l'on trouve dans les structures clathrates.

grâce au mode F, on peut utiliser une maille réduite de 34 atomes). Ces clathrates sont donc notés respectivement  $\text{Si}_{46}$  et  $\text{Si}_{34}$ <sup>5</sup> et leurs paramètres cristallographiques sont donnés dans le tableau 2. Les réseaux sont également représentés à la figure 5 et le tableau 3 en donne certaines caractéristiques géométriques.

Nom	Clathrate type I, $\text{Si}_{46}$				Clathrate type II, $\text{Si}_{34}$			
Groupe d'espace	$Pm\bar{3}n$ (n°223)				$Fd\bar{3}m$ (n°227)			
Paramètre de maille	$a = 10,19 \text{ \AA}$				$a = 14,62 \text{ \AA}$			
Positions $x, y, z$ ,	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$	
nombre de positions,	1/4	0	1/2	6 c	1/8	1/8	1/8	8 a
notation de Wyckoff	0,183	0,183	0,183	16 i	0,781	0,781	0,781	32 e
Wyckoff	0	0,310	0,116	24 k	0,817	0,817	0,629	96 g

TAB. 2 – Données cristallographiques des clathrates de silicium.

	Clathrate type I, $\text{Si}_{46}$	Clathrate type II, $\text{Si}_{34}$
Volume atomique ( $\text{\AA}^3$ ) à pression ambiante	23,36	23,31
$d_{\text{Si-Si}}$ moyenne ( $\text{\AA}$ )	2,38	2,38
Déviation moyenne (%)	0,1	0,9
$\theta_{\text{Si-Si}}$ moyen	$109^\circ 52'$	$109^\circ 23'$
Déviation moyenne (%)	2,5	2,8

TAB. 3 – Caractéristiques géométriques des clathrates de silicium, d'après [21].

<sup>5</sup>On utilise aussi parfois la notation Si-46 et Si-34.

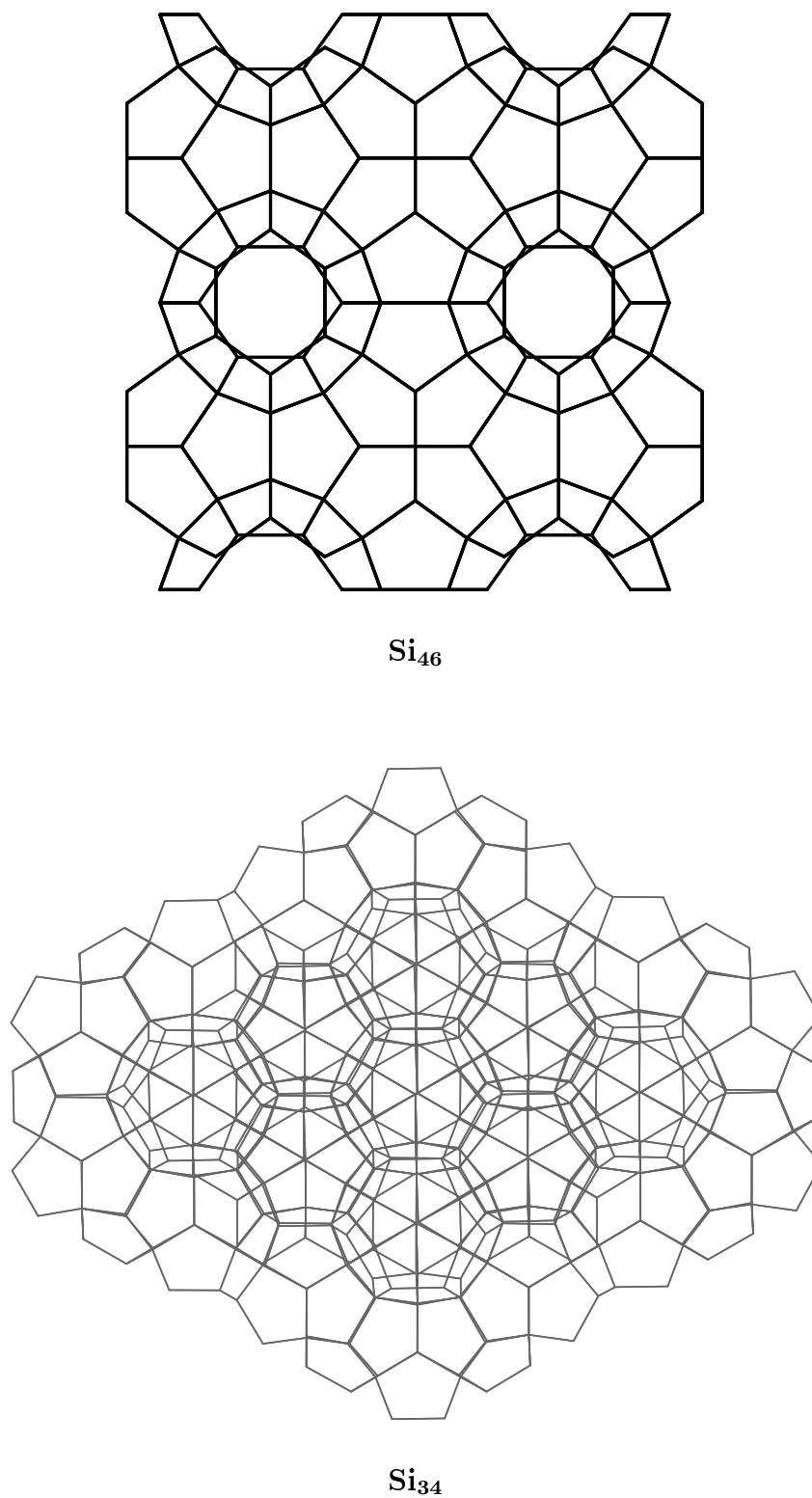


FIG. 5 – Représentations du réseau  $\text{Si}_{46}$  selon la direction (100) (en haut) et du réseau  $\text{Si}_{34}$  selon la direction (111) (en bas).

Remarquons que la phase clathrate du carbone, bien que métastable d'après les calculs, n'a toujours pas été synthétisée [22, 23], tandis que les clathrates de germanium sont couramment étudiés [18, 24–26].

## II Dopage et enjeux

Le terme de dopage est souvent associé aux semi-conducteurs. Dans ce cas, il s'agit de l'addition délibérée d'impuretés afin d'« améliorer » les qualités du semi-conducteur. Ceci permet selon le cas, de faire apparaître des niveaux donneurs ou accepteurs d'électrons dans le gap du matériau et ainsi de modifier sa conductivité. Dans ce cas, le modèle des bandes rigides est souvent valable, c'est-à-dire qu'à la structure de bandes du matériau non dopé (intrinsèque) se superposent les états dus aux dopants et on observe juste un déplacement du niveau de Fermi. Les semi-conducteurs du groupe IV (Si, Ge) peuvent être dopés par substitution avec des atomes de B, Al, Ga, In ou Tl (accepteurs) ou de P, As, Sb ou Bi (donneurs). Il existe cependant une limite supérieure à la concentration en dopants que l'on peut obtenir pour un semi-conducteur, limitant par là même la concentration en porteurs de charge et la conductivité. Au-delà de ce que l'on appelle la limite de solubilité, les atomes de dopants précipitent et ne sont plus actifs électroniquement : la densité de porteurs de charge sature. De nombreuses recherches sont à l'œuvre pour essayer de bien comprendre l'origine de cette limite et de la dépasser pour obtenir des matériaux très fortement dopés [27–29].

Le dopage ne permet pas uniquement de modifier les propriétés électroniques d'un matériau mais peut aussi changer ses propriétés mécaniques, de transport (thermique), optiques, magnétiques... Par extension, on peut parler de dopage dans le cas général de l'addition d'un élément (ou plus généralement d'une entité<sup>6</sup>) en faible quantité à un matériau. Le dopage ne se limite alors pas aux semi-conducteurs et peut se faire de différentes façons : par *substitution*, lorsqu'un atome du matériau initial est remplacé ou par *intercalation*, lorsque le dopant est simplement ajouté au matériau. Le dopage peut alors modifier de manière drastique les propriétés d'un matériau, à tel point que l'on ne garde pas forcément trace de ses caractéristiques initiales : le matériau dopé peut être considéré véritablement comme un nouveau matériau. La finalité du dopage, ce qui fait son intérêt, est l'obtention d'une classe de matériaux dont on pourra ajuster les propriétés à loisir et de façon contrôlée.

En réalité, il est difficile de définir précisément le dopage : faut-il fixer une limite supérieure de concentration en dopant ou imposer de garder la trace des propriétés initiales du matériau ? Par exemple, peut-on dire que le carbure de silicium (constitué de 50 % de silicium et de 50 % de carbone) est du diamant (ou du silicium diamant) dopé ? De même pour le  $\text{LiC}_6$  (plans graphitiques avec du lithium intercalé). Nous ne nous risquons donc pas à donner une définition générale du dopage, qui pourrait s'appliquer à tous types de matériaux. Néanmoins, comme nous allons nous intéresser à des matériaux cages, nous considérerons qu'il s'agit de dopage du moment que l'on peut ajouter une entité en quantité variable tout en conservant leur structure.

Les matériaux cages justement sont particulièrement intéressants du fait qu'ils offrent différentes possibilités de dopage : en plus du dopage par substitution, on peut avoir un dopage dit *exoèdre* (dopant à l'extérieur de la cage) ou *endoèdre* (dopant à l'intérieur de la cage). Lorsque les cages d'un matériau sont séparées (cas du  $\text{C}_{60}$ ), le dopage par intercalation est un dopage exoèdre, alors que pour les matériaux constitués de cages partageant leurs faces (cas des clathrates), c'est un dopage endoèdre. La figure 6 donne des représentations d'exemples de ces différents

---

<sup>6</sup>Il peut s'agir de molécules et non uniquement d'atomes.

cas de dopage. Pour un dopage endoèdre, on utilise la notation `dopant@cage`, comme par exemple `La@C60` pour désigner un atome de lanthane à l'intérieur d'une cage de `C60`.

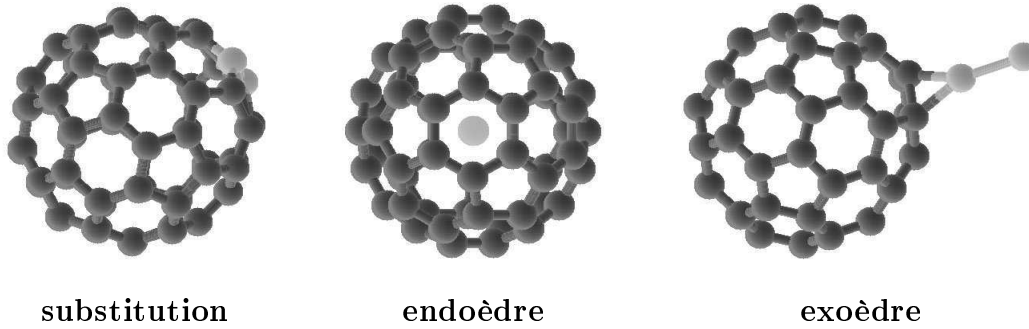


FIG. 6 – Différentes possibilités de dopage dans le cas d'une cage.

## II.1 Matériaux à base de `C60`

Le `C60` offre les différentes possibilités de dopages décrites plus haut. Le dopage de cristaux par intercalation de métaux alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs), d'alcalinoterreux (Ca, Sr, Ba) ou même de terres rares (Yb) a été l'objet d'une considérable activité de recherche [30]. Dans le cas des alcalins, on peut avoir des stœchiométries `MxC60` avec  $0 < x \leq 6$  (jusqu'à  $x = 11$  pour Na) avec des structures bien définies pour  $x = 1, 3, 4$  et  $6$ . Les atomes de dopant transfèrent des électrons vers les `C60`, ce qui rend le cristal conducteur et même supraconducteur pour `M3C60`. La découverte de cette supraconductivité en 1991, avec des températures critiques pouvant atteindre 30 ou 40 K, a été à l'origine d'un réel engouement pour ces matériaux ainsi que pour les mélanges `M3-xM'xC60` [30]. Notons que dans ces dopages par intercalation il ne s'établit pas de véritable liaison chimique avec les `C60` et qu'il est difficile d'obtenir un dopage de type accepteur du fait de l'affinité électronique élevée du `C60`.

Le dopage endoèdre est également étudié depuis un certain temps, principalement avec des terres rares (La, U, Hf) mais également avec d'autres éléments (Ti, Zr, Ca, He, Ne) [30]. Depuis que la géométrie du `C60` en forme de cage est connue, des efforts sont faits pour incorporer des dopants à l'intérieur des cages. Par ailleurs, certains éléments peuvent stabiliser des structures cages. Notons que les dopants ne sont pas nécessairement au centre des cages.

De nombreuses recherches concernent le dopage par substitution et les structures appelées *hétérofullerènes*. Ce dopage est surtout étudié avec B, N ou Si, de manière théorique [31–35] et expérimentale [32, 36–38]. Il a été montré que ces dopants introduisent des états électroniques d'impuretés localisés, comme des niveaux donneurs et accepteurs dans le gap d'un semi-conducteur. L'association du `C60` avec du bore et de l'azote est naturelle au vu de la structure solide du nitrure de bore dont la configuration électronique est proche de celle du graphite et qui forme aussi des plans d'hexagones. Le silicium étant isoélectronique au carbone, il était également naturel de l'associer au `C60`.

Enfin, le dopage exoèdre (que l'on différencie ici du dopage par intercalation, puisqu'on s'intéresse aux cas où il s'établit de réelles liaisons entre le dopant et le `C60`) a été assez peu étudié et quasiment uniquement en phase gazeuse. Les chercheurs

s'intéressent surtout au dopage par des métaux, principalement le sodium [39–44] et quelques rares études portent sur le silicium [45–47]. L'intérêt particulier porté au sodium vient de la volonté de bien comprendre les interactions (transfert de charge) entre l'alcalin et le  $C_{60}$ , en lien avec les propriétés des cristaux de  $C_{60}$  dopés par intercalation.

Parallèlement aux études du dopage du  $C_{60}$  pour obtenir de nouveaux matériaux, de nombreux efforts de recherche concernent la polymérisation des  $C_{60}$  [13, 48, 49]. Alors que les molécules sont habituellement faiblement liées par des interactions de van der Waals, il est possible d'établir des liaisons fortes entre les  $C_{60}$ . Ainsi, il a été montré que des films ou des cristaux de  $C_{60}$  pouvaient polymériser sous irradiation laser ou sous haute pression [13, 50–53]. Des liaisons covalentes entre les  $C_{60}$  s'établissent selon un mécanisme de cycloaddition [2+2], communément admis [54–57]. Les phases polymérisées de  $C_{60}$  sont intéressantes à plusieurs titres puisqu'elles peuvent être très dures [58–62] et semblent présenter des propriétés magnétiques [63, 64]. La polymérisation du  $C_{60}$  a par ailleurs été étudiée en phase gazeuse [65, 66]. La figure 7 donne une représentation de différents polymères de  $C_{60}$ .

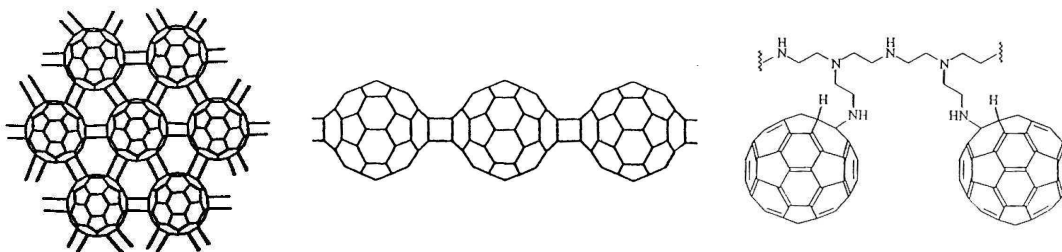


FIG. 7 – Différents exemples de  $C_{60}$  polymérisés [13, 48–50, 67].

La chimie du  $C_{60}$ , ce dernier étant une nouvelle molécule à part entière, a été étudiée de manière intensive. Il existe de nombreuses réactions chimiques mettant en jeu le  $C_{60}$  [49] et la figure 8 résume de façon schématique les différentes réactions connues. Le  $C_{60}$  est une molécule tridimensionnelle conjuguée (liaisons simples et doubles) avec des électrons  $\pi$  délocalisés et il réagit généralement par ouverture d'une liaison double (arête commune à deux hexagones). Le  $C_{60}$  peut donc être fonctionnalisé de différentes façons pour former de nouvelles molécules ou de nouveaux polymères (cf. figures 7, 8 et 9).

Nous allons maintenant dire quelques mots sur les applications potentielles du  $C_{60}$ . La délocalisation des électrons  $\pi$  est favorable aux effets d'optique non linéaires et le fait que la section efficace d'absorption du  $C_{60}$  excité soit plus grande que pour l'état fondamental en fait un bon candidat pour la limitation optique [68]. Le  $C_{60}$  est un bon accepteur d'électrons et les réactions d'oxydoréduction auxquelles il participe sont nombreuses, ce qui peut mener à des applications en électrochimie. Il est également possible d'hydrogéner le  $C_{60}$  (nombreuses liaisons doubles) et les matériaux dérivés peuvent être utilisés à des fins de stockage d'hydrogène [69]. La fonctionnalisation du  $C_{60}$  peut aussi être mise à profit dans un but thérapeutique et certains médicaments, comme ceux représentés à la figure 9, sont déjà à l'étude [70, 71]. Le composé de gauche a démontré une très forte activité contre le V.I.H., tandis que celui de droite est un très bon destructeur de radicaux libres et peut être

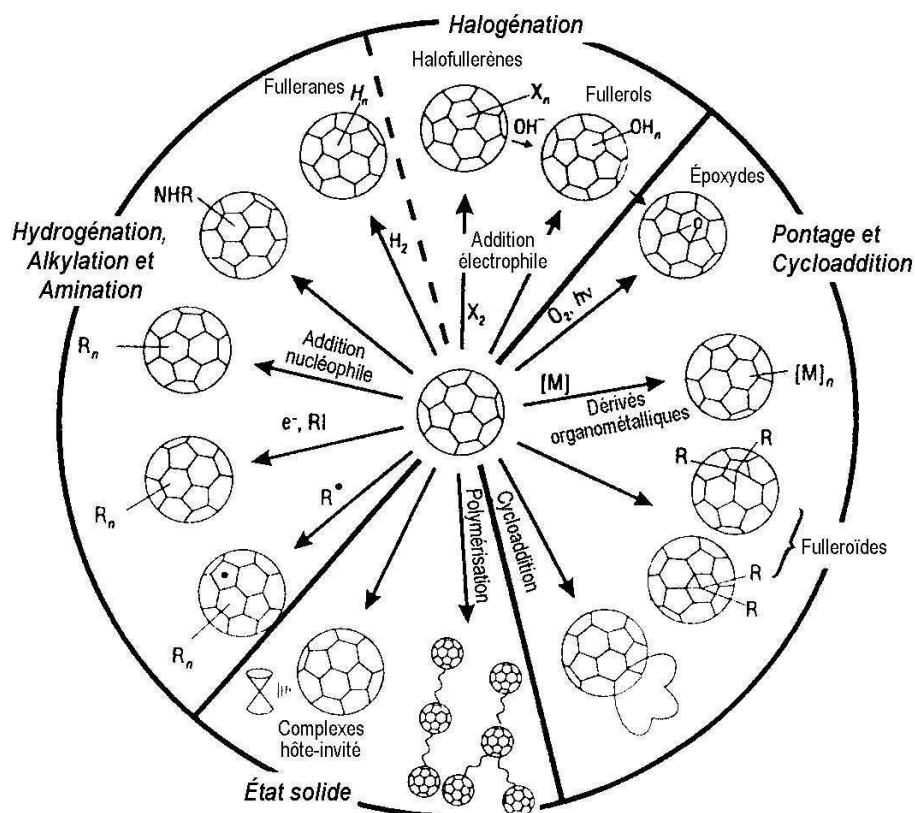


FIG. 8 – Réactions chimiques mettant en jeu le  $C_{60}$ . D'après [49].

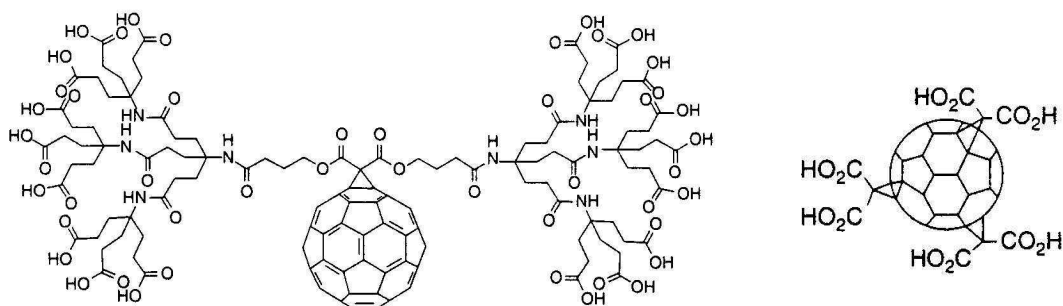


FIG. 9 – Exemples de médicaments à base de  $C_{60}$  à l'étude [70].

ainsi utilisé dans la protection de maladies neurodégénérantes. Notons également la possibilité d'obtenir une action thérapeutique ciblée sur certains organes (target drug delivery, en anglais) grâce aux fullerènes.

Une autre application potentielle du  $C_{60}$  est la production de diamant ou de carbure de silicium [72, 73]. L'attrait du  $C_{60}$  réside également dans le fait qu'il forme des matériaux très peu denses (donc légers). Les propriétés électroniques ou magnétiques des matériaux à base de  $C_{60}$  peuvent être ajustées par dopage ou fonctionnalisation.

Le  $C_{60}$  peut être exploité à des fins de protection thermique et les films minces de  $C_{60}$  représentent une bonne solution pour les boucliers thermiques [74]. Le  $C_{60}$  est par ailleurs utilisé à l'heure actuelle comme additif anti-friction et anti-usure dans les huiles de moteur, pour ses propriétés lubrifiantes<sup>7</sup>.

Il existe ainsi toute une classe de matériaux à base de  $C_{60}$ , appelés fullerites, qui sont promis à un bel avenir et devraient mener à des applications. Si les nombreuses études à ce sujet sont encore pour la plupart au stade de la recherche fondamentale, certaines pourraient déboucher prochainement sur des applications industrielles. Tout cela montre les potentialités du  $C_{60}$  et l'importance de l'étude du dopage. Il est essentiel d'avoir une bonne compréhension des phénomènes au niveau de la molécule (échelle nanométrique) pour espérer élaborer de nouveaux matériaux aux propriétés contrôlées. L'idéal serait d'être capable, à terme, d'ajuster et de combiner indépendamment différentes propriétés : on peut rêver d'un matériau ultra-dur, léger, conducteur électrique et isolant thermique par exemple. La science des fullerènes est très vaste et les recherches dans ce domaine sont encore actives, bientôt vingt ans après la découverte du  $C_{60}$ . Comme le montre la figure 10 où l'on compare le nombre annuel de publications dans les revues Physical Review A, B et E et Physical Review Letters traitant du  $C_{60}$  et des nanotubes de carbone, il y a un léger essoufflement de la recherche sur le  $C_{60}$  tandis que l'étude des nanotubes est en plein essor. Ceci traduit l'intérêt croissant porté à ces nouveaux matériaux peut-être encore plus prometteurs que le  $C_{60}$ .

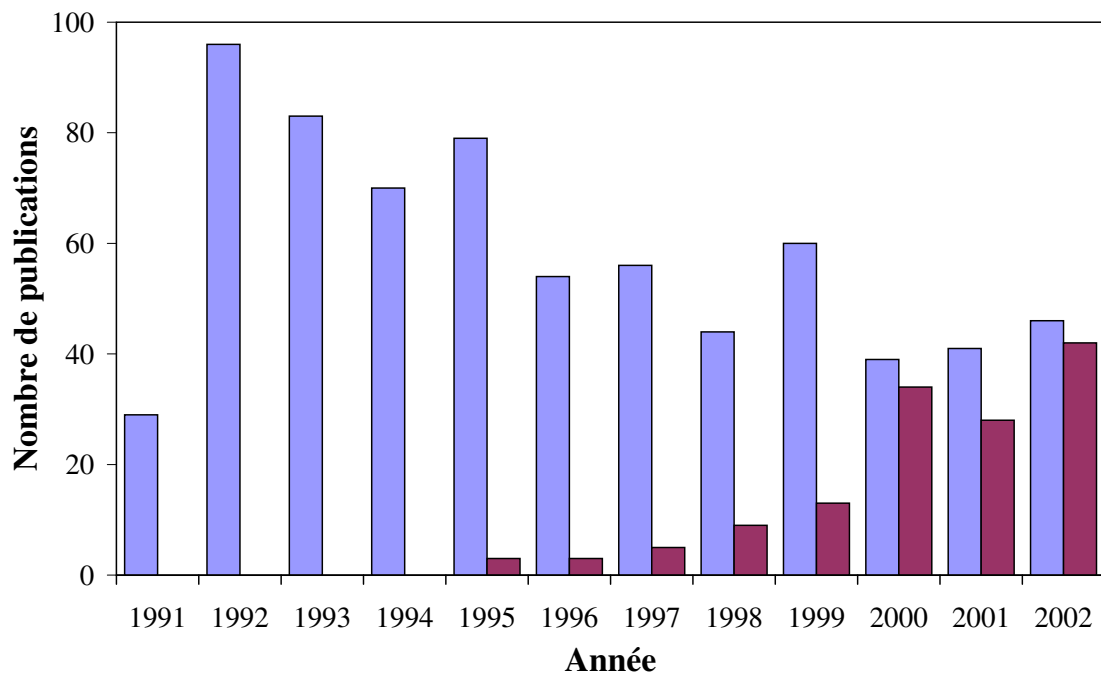


FIG. 10 – Évolution du nombre annuel de publications consacrées au  $C_{60}$  (gris clair) et aux nanotubes de carbone (gris foncé), dans les revues Physical Review A, B et E et Physical Review Letters.

<sup>7</sup>Contrairement à ce que l'on pourrait penser, celles-ci ne semblent pas liées à la forme quasi-sphérique du  $C_{60}$  [75].



## II.2 Dopage des clathrates de silicium

Lorsque nous avons présenté les clathrates, nous n'avons pas précisé que ces matériaux pouvaient accueillir des atomes à l'intérieur des cages. Comme dans un clathrate toutes les cages partagent leurs faces, un atome en position interstitielle se trouve obligatoirement à l'intérieur d'une cage et il s'agit donc d'un dopage endoèdre. Ces atomes encapsulés sont également appelés *invités* et l'on a une structure type *hôte-invité* (*guest-host* en anglais) que l'on peut noter  $M_x@Si_{46}$  ou  $M_x@Si_{34}$  selon le type de clathrate et la stœchiométrie en dopant. Certains auteurs utilisent des notations du genre  $M_xSi_{34}$  et c'est celles-ci que nous allons privilégier dans cette thèse. Ces dopants sont en fait nécessaires pour la synthèse des clathrates, ils servent à conduire le système à adopter une structure avec des cages. Nous reviendrons sur la synthèse de ces matériaux plus loin.

On peut ainsi avoir différentes sortes d'éléments encapsulés, principalement des alcalins : Na, K, Rb, Cs, Ba et I pour les clathrates de type I [18, 76–78] et très récemment avec Eu [26]; Na, Rb, Cs pour les clathrates de type II [18, 79]. Il est également possible d'avoir différents types de dopants dans un même cristal et on peut synthétiser des clathrates mixtes  $M_xM'_ySi_{46}$  ou  $M_xM'_ySi_{34}$  [26, 76, 79–81]. Des efforts sont actuellement faits pour essayer d'incorporer de nouveaux éléments de dopants [82]. Toutes les stœchiométries de dopant ne sont pas accessibles, surtout dans le cas des clathrates de type I.

Pour les clathrates de type II, il y a 24 cages par maille cubique (pour 136 atomes de silicium), ce qui donne la possibilité de mettre 24 atomes de dopant au maximum. Ceci équivaut à un maximum de six atomes de dopant pour 34 atomes de silicium. Lors de la synthèse, on peut augmenter la teneur en dopant avec une vapeur d'alcalin. Pour le sodium, on peut atteindre de cette façon une stœchiométrie très proche de  $Na_6Si_{34}$  [83, 84]. Si l'on souhaite au contraire abaisser la stœchiométrie en dopant, on peut le faire par chauffage de l'échantillon sous vide. Par cette opération de « vidage », on peut obtenir des clathrates de type II avec une très faible quantité de dopants et l'on considère dans ce cas qu'il ne reste que le réseau silicium [85]. Remarquons que les atomes de dopant peuvent être répartis différemment dans les deux types de cages ( $Si_{20}$  et  $Si_{28}$ ) et que l'occupation des cages pour une stœchiométrie donnée n'est pas la même selon que l'échantillon a été obtenu par vidage direct ou par vidage puis remplissage. En effet, il est maintenant admis<sup>8</sup> que les cages de  $Si_{28}$  sont les premières à se vider, mais également les premières à se remplir.

Pour les clathrates de type I, la stœchiométrie en dopant est toujours très proche de huit atomes pour 46 atomes de silicium, ce qui correspond à un remplissage de toutes les cages. Il a été récemment observé avec le baryum qu'il pouvait manquer une faible quantité de dopants des cages de  $Si_{20}$  [86]. Ces clathrates de type I ne peuvent pour l'instant pas être vidés et le réseau silicium  $Si_{46}$  vide reste un objet d'étude pour les théoriciens.

Historiquement, les clathrates ont été relativement délaissés après leur découverte pour connaître à nouveau un regain d'intérêt dans les années 90, qui est dû pour beaucoup à la découverte de la supraconductivité de certains clathrates par Kawaji *et al.* [76] en 1995. Ces derniers ont en effet mesuré une température critique de 4 K pour le clathrate de type I  $Na_xBa_ySi_{46}$ . Ce résultat a motivé des études de clathrates

<sup>8</sup>Les résultats de cette thèse en apporteront une preuve supplémentaire.

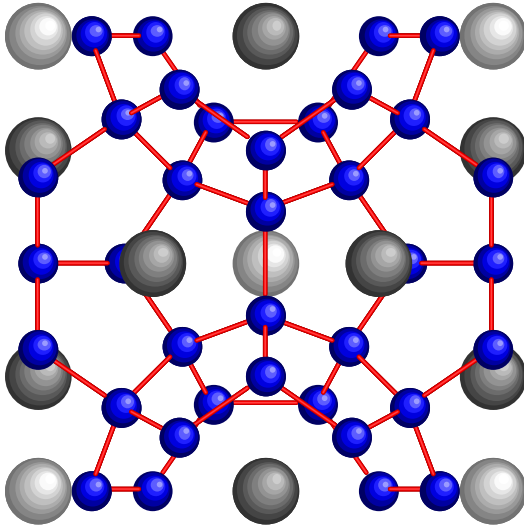


FIG. 11 – Représentation de la maille de  $M_8Si_{46}$ . Les atomes de dopant dans les cages  $Si_{20}$  sont en gris plus clair que ceux des cages  $Si_{24}$ .

de différentes compositions [87] et il a ensuite été trouvé une température critique de 8 K pour  $Ba_8Si_{46}$  récemment synthétisé [77]. Depuis peu, il est également possible de doper les clathrates de type I par substitution. Un clathrate avec de l'iode a ainsi été synthétisé où certains atomes de silicium sont remplacés par de l'iode [78]. Des clathrates  $Ba_8M_xSi_y$  dopés par substitution<sup>9</sup> avec des métaux de transition ( $M = Au, Ag, Cu$ ) [81] ou des éléments du groupe III ( $M = Al, Ga$ ) [26] et  $Eu_2Ba_6M_xSi_{46-x}$  ( $M = Cu, Al, Ga$ ) [26] ont récemment été étudiés.

La structure électronique des clathrates, bien qu'ils soient constitués d'un réseau tétraédrique de silicium, est différente de celle de la phase diamant du fait de la présence de cycles pentagonaux [88, 89]. Ainsi, les calculs sur les clathrates vides montrent que ce sont des matériaux semi-conducteurs avec un gap de 0,7 eV plus grand que le silicium diamant, soit d'environ 1,9 eV [19, 88, 89], ce qui a été confirmé récemment par l'expérience pour  $Si_{34}$  [85]. Il était admis jusqu'à peu que le gap était indirect pour les deux clathrates<sup>10</sup> [19], mais un calcul GW plus précis vient de montrer que le gap est en fait direct dans le cas de  $Si_{34}$  [23]. Cette valeur relativement grande du gap (de l'ordre du gap du silicium poreux) pourrait être mise à profit pour des applications optoélectroniques. Il est nécessaire pour cela de modifier les clathrates vides puisque, même lorsque le gap est direct (ou quasi-direct), la transition optique peut être interdite.

Le dopage des clathrates modifie bien entendu leurs propriétés électroniques, en particulier c'est un moyen efficace de modifier la valeur du gap. Ceci pourrait par exemple permettre d'élaborer des matériaux semi-conducteurs émettant dans le visible, qui soient compatibles avec la technologie actuelle de la microélectronique basée sur le silicium : des calculs récents ont prédit qu'un dopage avec de l'iode ou du xénon donnait un gap d'énergie correspondant à de la lumière verte [23, 90]. Le dopage est très différent de celui habituellement rencontré pour le silicium en microélectronique : tandis que le modèle des bandes rigides est valable dans certains cas de dopage, par exemple pour  $Na_xSi_{46}$  [80, 86, 91, 92], il a été montré qu'il n'est pas acceptable dans d'autres cas [86, 90, 93]. Certains chercheurs y font malgré tout encore référence, la situation étant particulièrement floue dans le cas de  $Na_xSi_{34}$  [94–98].

<sup>9</sup> $y$  ne vaut pas nécessairement  $46 - x$ , il peut y avoir des lacunes de silicium.

<sup>10</sup>Avec possibilité d'une transition directe très légèrement plus haute en énergie pour  $Si_{34}$ .

Le type de comportement d'un clathrate peut changer avec le dopage et l'on peut obtenir des matériaux aux propriétés de transport électronique variées allant, comme on l'a vu, du supraconducteur au semi-conducteur à large gap. La supraconductivité est liée au dopage, en particulier parce qu'il peut modifier la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Les mécanismes régissant ce phénomène dans les clathrates ne sont pas encore bien compris [99] et, bien que possédant une densité d'états non nulle au niveau de Fermi, les clathrates  $\text{Na}_x\text{Si}_{34}$  et  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$  ne sont pas supraconducteurs [100]. Le comportement de  $\text{Na}_x\text{Si}_{34}$  en fonction du dopage n'est pas bien compris lui non plus : une transition métal-isolant est observée vers  $x = 2,5$  lorsqu'on diminue la stœchiométrie de dopant [94, 95, 97, 100].

Les clathrates sont également des matériaux prometteurs dans le domaine de la thermoélectricité [25, 26, 92, 101, 102]. En effet, le dopage peut permettre d'obtenir un matériau qui soit à la fois métallique et mauvais conducteur de la chaleur. Par ailleurs, les clathrates peuvent être des matériaux ultra-durs (très peu compressibles) [90, 103], comme nous en discuterons dans cette thèse.

Bien que la découverte de ces structures remonte à un certain nombre d'années, les clathrates représentent des phases inhabituelles du silicium d'un grand intérêt à la fois du point de vue théorique et du point de vue des applications. En effet, le dopage avec des éléments variés laisse entrevoir la possibilité de nombreuses applications pour cette nouvelle classe de matériaux.

## III Matériaux étudiés

### III.1 Matériaux à base d'agrégats

Un agrégat est un édifice pouvant être constitué de quelques atomes à plusieurs milliers d'atomes. Remarquons que le  $C_{60}$ , qui peut aussi bien être considéré comme une molécule, est un agrégat de carbone. De tels systèmes constituent des états intermédiaires de la matière, compris entre la molécule et le solide massif. On s'attend donc à rencontrer des structures inhabituelles possédant des propriétés originales et variables en fonction de leur taille. Outre l'intérêt de produire des structures « exotiques » isolées (en phase libre), le dispositif utilisé au laboratoire présente l'intérêt, comme on le verra par la suite, de permettre également l'élaboration de films minces par dépôt d'agrégats.

#### $C_{60}+Si$

Les premiers résultats que nous présenterons concernent le  $C_{60}$  dopé avec du silicium, sous forme d'agrégats libres et de film mince. Nous avons mentionné qu'il existait très peu d'études de dopage exoèdre du  $C_{60}$  avec des éléments du groupe IV, comme le silicium. C'est assez étonnant, étant données les similitudes entre le carbone et le silicium et l'intérêt de la liaison carbone-silicium. Il est important de bien connaître l'interaction entre le  $C_{60}$  et le silicium pour les dépôts et la croissance de films de  $C_{60}$  sur des surfaces de silicium<sup>11</sup> [73, 104–106]. Par ailleurs, l'opportunité de créer une liaison forte entre le silicium et le  $C_{60}$  peut éventuellement permettre de lier les  $C_{60}$  entre eux (polymérisation) et mener à de nouveaux matériaux à base de  $C_{60}$ . De plus, cette étude présente un intérêt du point de vue « réaction chimique » entre le silicium et le  $C_{60}$  et ouvre la voie à des fonctionnalisations du  $C_{60}$  par l'intermédiaire de silicium. La production des agrégats et des films est présentée plus loin.

#### $C_{60}+C$

Comme nous l'avons déjà dit, il existe de nombreuses différences de comportement entre le silicium et le carbone, bien que les deux éléments possèdent la même structure électronique externe. Le dopage du  $C_{60}$  avec du silicium peut donc être comparé à celui avec du carbone. On peut s'interroger quant à la pertinence du terme de dopage dans ce cas, puisque le matériau est « dopé » avec le même élément. Cependant, nous nous placerons dans des conditions où les  $C_{60}$  conservent bien leur structure de cage et les atomes supplémentaires de carbone pourront être considérés comme « extérieurs ».

Tout comme le silicium, le carbone peut permettre de lier fortement les  $C_{60}$  entre eux afin de former des polymères et nous avons mentionné précédemment l'intérêt des structures polymérisées à base de  $C_{60}$ . De plus, l'interaction du  $C_{60}$  avec le carbone et l'addition d'agrégats de carbone sont essentielles pour comprendre la croissance des fullerènes au-delà de  $C_{60}$ . La réactivité du  $C_{60}$  vis-à-vis de C,  $C_2$  (principal produit de la fragmentation des fullerènes) et  $C_3$  a ainsi été étudiée

---

<sup>11</sup>De manière générale, l'interaction entre le  $C_{60}$  et d'autres éléments est intéressante du point de vue de la chimie des interfaces.

[107–111]. Nous avons principalement étudié le dopage du  $C_{60}$  avec du carbone sur des agrégats libres, étant donné le peu d'expériences à mener sur un film de  $C_{60}+C$  qui soient capables de déceler le carbone dopant.

### III.2 Synthèse d'agrégats et de films

Les agrégats sont produits naturellement dans plusieurs situations quotidiennes. Par exemple, on trouve des agrégats dans les traînées des avions à réaction ou dans la vapeur sortant des Cocottes-Minute. De plus, on sait maintenant que leurs propriétés particulières sont à la base du processus de développement des images photographiques [112]. Cependant, il faut disposer d'outils performants, permettant une production stable d'agrégats et reproductible dans le temps, pour une étude scientifique systématique. À cet effet, plusieurs types de sources ont été développées en fonction des éléments à étudier et du flux d'agrégats désiré, avec de nombreux progrès accomplis au fil des ans.

Il existe diverses techniques de production d'agrégats [36, 113], que nous ne décrivons pas. Dans le cas du centre agrégats<sup>12</sup>, c'est la technique par vaporisation laser, mise au point par R. E. Smalley au début des années 80, qui a été retenue. Celle-ci, grâce à la forte puissance laser délivrée, permet de produire des agrégats de n'importe quel matériau (même les plus réfractaires, tels que le carbone ou les oxydes), dans un domaine de tailles allant de quelques atomes à quelques milliers d'atomes.

#### Source à vaporisation laser

Nous allons brièvement décrire le fonctionnement des sources à vaporisation laser utilisées dans le cadre de cette thèse. Un schéma de la source à vaporisation laser à un barreau est donné à la figure 12.

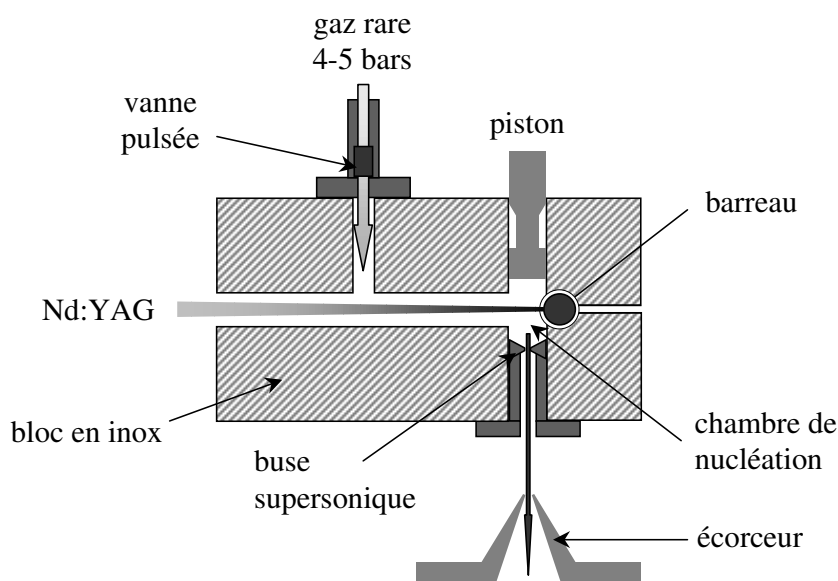


FIG. 12 – Représentation schématique d'une source à vaporisation laser, d'après [36].

<sup>12</sup>Centre inter-laboratoires regroupant le LPMCN, le Laboratoire de spectroscopie ionique et moléculaire (LASIM) et l'Institut de recherche sur la catalyse (IRC).

Dans ce type de source, l'interaction entre le laser et le matériau à vaporiser crée un plasma. Le faisceau d'un laser Nd:YAG doublé en fréquence à 532 nm (vert), fonctionnant en mode impulsif (taux de répétition de 30 Hz), est focalisé sur le barreau à vaporiser (surface de l'impact de quelques  $\mu\text{m}^2$ ). Chaque impulsion laser (d'une durée de 15 ns et de 90 mJ au maximum) délivre une énergie suffisante pour arracher des atomes et des ions de la surface du matériau et ainsi créer un plasma haute température dans la chambre de nucléation. Pour éviter une érosion localisée du barreau cible, celui-ci est animé d'un mouvement spiral ou hélicoïdal.

En synchronisation avec le tir laser, une injection de gaz rare (de l'hélium par exemple), sous haute pression et à température ambiante, est réalisée grâce à une vanne pulsée dont la durée d'ouverture est ajustable. Ce gaz rentre en collision avec le plasma, refroidissant ainsi brutalement le mélange, ce qui induit la formation d'agrégats par un phénomène de trempe : c'est la phase de nucléation. Pour donner un ordre de grandeur de la vitesse de trempe, celle-ci est de l'ordre de  $10^8$  à  $10^{10}$  K/s (c'est-à-dire supérieure d'un facteur  $10^6$  environ aux dispositifs industriels). Dans ces conditions, des structures hors équilibre thermodynamique peuvent se former et l'on peut obtenir des objets « exotiques » dans un état *métastable*.

Après un court séjour (environ 1 ms) dans la chambre de nucléation, le mélange gaz/agrégats subit une détente adiabatique dans le vide ( $10^{-6}$  mbar) à travers la buse de sortie de la source, de forme conique. Durant cette détente supersonique, le processus de nucléation se poursuit et les agrégats se thermalisent en raison des collisions avec les atomes du gaz porteur. Lorsque la densité de la vapeur en expansion devient trop faible, le processus d'agrégation s'arrête. Un écorceur est placé à proximité de la sortie de la source afin de réaliser la collimation du faisceau d'agrégats et d'éliminer la majeure partie du gaz porteur. On obtient alors un jet « moléculaire » d'agrégats principalement neutres, avec une petite proportion ( $\simeq 10\%$ ) d'ions naturels positifs et négatifs.

En modifiant les conditions expérimentales, il est possible de faire varier le type d'agrégats produits. Or de nombreux paramètres sont ajustables [36] :

- la focalisation et l'intensité du laser ;
- la pression et la durée de l'injection de gaz ;
- le retard entre l'impulsion laser et l'ouverture de la vanne pulsée ;
- la géométrie de la source (volume de la chambre, forme de la buse).

Les agrégats peuvent ensuite être analysés en masse (cf. chapitre I de la partie *Moyens d'étude*) à l'aide d'un spectromètre de masse de type réflectron, puis déposés sur un substrat pour obtenir un film mince, comme on le verra plus loin.

La source que l'on vient de décrire, malgré ses excellentes performances, possède des limitations en ce qui concerne l'étude des agrégats mixtes. En effet, les agrégats mixtes ne peuvent se former qu'à partir d'un plasma mixte d'atomes et il faut donc que la composition globale de la cible corresponde à la stœchiométrie voulue et soit uniforme dans le barreau. Mais il n'est pas toujours possible d'obtenir la composition désirée sous forme d'une cible adéquate : on ne trouve dans le commerce que certaines compositions et un barreau composite obtenu par mélange de poudres (avec éventuellement un liant) n'est pas toujours adapté. Ceci a conduit à l'élaboration d'une source à double barreau qui, comme son nom l'indique, possède

deux barreaux indépendants et nécessite donc deux faisceaux laser différents afin de produire le plasma mixte. La figure 13 donne une représentation schématique de cette source.

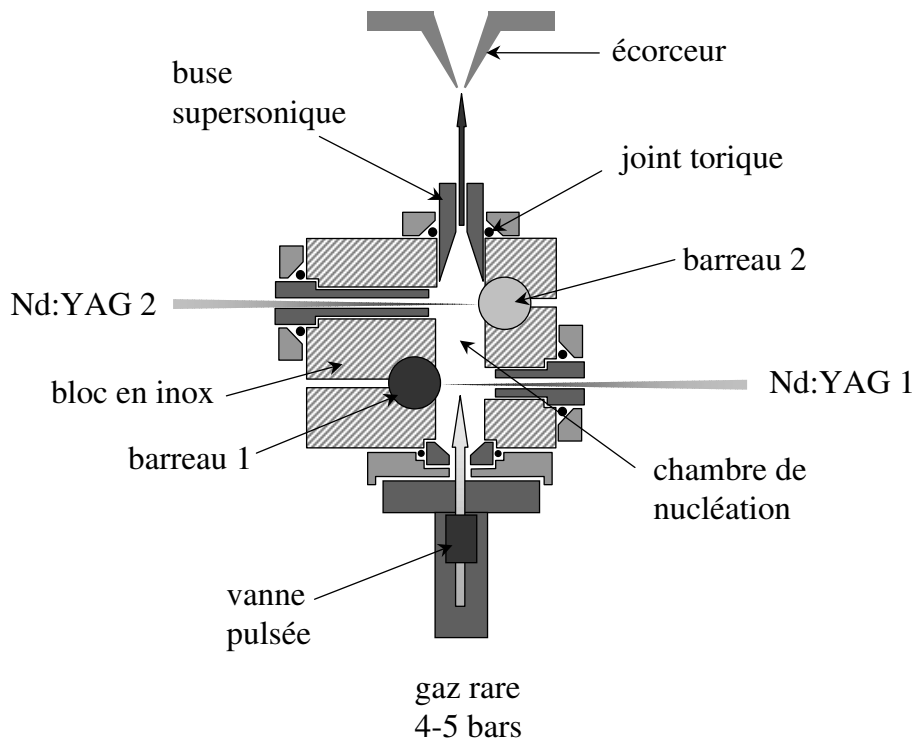


FIG. 13 – Représentation schématique de la source à double barreau, d'après [36].

Dans notre cas, on utilise deux lasers Nd:YAG doublés en fréquence, émettant dans le vert. Tout comme pour la source à simple barreau, de nombreux paramètres influencent la nature des agrégats produits, la composition globale des agrégats étant notamment très sensible au délai entre les deux tirs laser. Cette source à double barreau a été utilisée pour la production d'agrégats mixtes avec du  $C_{60}$  (dopage du  $C_{60}$  avec Si ou C). Elle se révèle particulièrement indispensable dans ce cas puisque la cible de  $C_{60}$  est vaporisée de façon beaucoup plus « douce » que l'autre : pour éviter la destruction des cages de  $C_{60}$ , le laser fournit une énergie d'environ  $200 \mu\text{J}$  par impulsion, contre environ  $20 \text{ mJ}$  pour l'autre cible, avec une taille de spot identique (diamètre de l'ordre de  $0,5 \text{ mm}$ ). La cible de  $C_{60}$  est un disque obtenu par compactage de poudre de  $C_{60}$  achetée dans le commerce (MER Inc., 99 % de pureté), tandis que pour les dopants on utilise un barreau de silicium monocristallin ou de graphite.

### Dépôt d'agrégats

La figure 14 donne un schéma d'ensemble du dispositif de production de films minces par dépôt d'agrégats. Dès la sortie de la source, les agrégats ionisés sont déviés de leur trajectoire afin de ne déposer que les espèces neutres, permettant ainsi d'éviter tout effet de charge sur le substrat. Le taux de dépôt d'agrégats par unité de temps, qui permettra d'évaluer l'épaisseur déposée, peut être mesuré grâce à une micro-balance à quartz placée dans l'axe du faisceau, à l'endroit même où se

trouvera ensuite le substrat. Les épaisseurs déposées varient typiquement entre 30 et 100 nm, ce qui correspond à des temps de dépôt compris entre une et quelques heures.

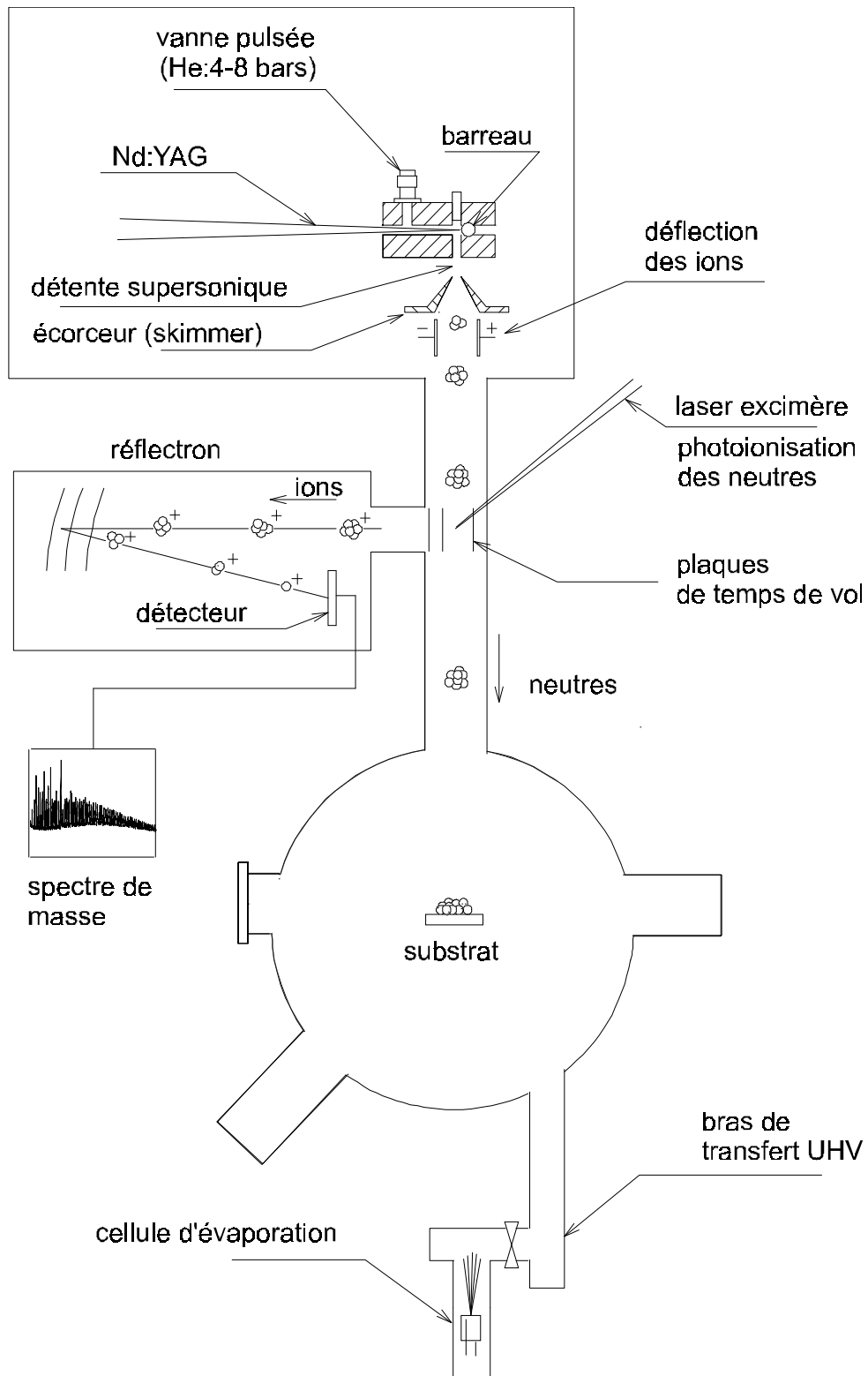


FIG. 14 – Schéma d'ensemble du dispositif de dépôt d'agrégats.



La technique développée au laboratoire, au sein du centre agrégats, est le dépôt d'agrégats par faisceau de basse énergie : *Low Energy Cluster Beam Deposition* (LECBD) en anglais. Avec cette technique, les agrégats ne se fragmentent pas lors de l'impact sur le substrat. En effet, leur énergie cinétique est faible devant leur énergie de cohésion (une évaluation de la vitesse des agrégats donne une valeur de l'ordre de 500 m/s). Par exemple, pour un  $C_{60}$ , l'énergie cinétique ne représente, en supposant l'équipartition de l'énergie au sein de l'agrégat, que quelques centièmes d'eV par atome, ce qui est peu par rapport à l'énergie de cohésion par atome<sup>13</sup> (environ 7,4 eV [114]). On montre ainsi que pour les éléments covalents légers (C et Si), l'énergie cinétique par atome est beaucoup plus faible que l'énergie de cohésion par atome<sup>14</sup>. Le choc avec le substrat ne conduira pas à un réarrangement significatif des agrégats et on obtient une couche contenant des agrégats dont la structure est sensiblement la même que celle qu'ils avaient en vol libre. C'est ce que l'on appelle l'*effet mémoire*, qui a été vérifié dans le cas des films de carbone et de silicium [21,115]. Cet effet mémoire fait de la technique LECBD un moyen unique d'obtenir des matériaux originaux construits par des briques élémentaires aux propriétés (structurales, électroniques, magnétiques...) pouvant être inhabituelles [116]. Remarquons néanmoins qu'une fois sur le substrat, les agrégats peuvent évoluer, diffuser, ou coalescer [117].

Comme ne le montre pas le schéma de la figure 14, il existe deux chambres de dépôt successives. La première, où règne un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-6}$  torr, peut être utilisée pour des échantillons ne craignant pas trop la pollution<sup>15</sup> (en particulier l'oxydation). En revanche, les dépôts d'agrégats très réactifs sont effectués dans la deuxième chambre, dans des conditions d'ultra-vide (UHV : Ultra High Vacuum, en anglais), la pression étant maintenue à environ  $10^{-9}$  torr. Notons que les films que nous avons étudiés pour cette thèse ont été préparés en ultra-vide. Les pressions partielles des molécules et atomes responsables de la pollution des échantillons ne dépassent jamais quelques  $10^{-11}$  torr, la pression étant principalement due au gaz porteur des agrégats. Ces conditions exigeantes permettent d'éviter toute contamination des échantillons et si cet environnement est primordial pour la synthèse des films, il l'est tout autant pour leur caractérisation. Les échantillons devant être remis à l'air peuvent alors être protégés par une couche de matériau protecteur évaporé à l'aide d'une cellule de Knudsen. On dispose également d'un dispositif de transfert (« valise ») ultra-vide permettant de transporter un échantillon sans dépasser  $5.10^{-9}$  torr, afin d'effectuer certaines analyses.

### III.3 Clathrates de silicium

Tout en restant dans la thématique de l'étude de l'interaction entre dopants et cages, nous nous sommes intéressés à des matériaux cristallins : les clathrates de silicium. Les recherches ont été effectuées selon deux axes : l'étude des clathrates de type I sous pression et celle de la structure des clathrates de type II dopés avec du sodium.

<sup>13</sup>Lors de l'impact, l'énergie cinétique va être redistribuée sur les modes de vibration de l'agrégat. L'essentiel pour éviter la fragmentation est qu'il n'y ait pas de point faible (liaison fragile) dans la structure de l'agrégat.

<sup>14</sup>Notons que cette hypothèse est moins vérifiée dans le cas des dépôts d'agrégats métalliques dont l'énergie de cohésion est plus faible.

<sup>15</sup>On rappelle qu'à  $10^{-6}$  torr, il se dépose sur une surface l'équivalent d'une monocouche de polluant par seconde.

Nous avons étudié expérimentalement le comportement sous haute pression de clathrates de type I dopés avec différents éléments : Na, K, Ba et I. Alfonso San Miguel *et al.* [103] avaient déjà montré que le clathrate de type II vide  $\text{Si}_{34}$  était peu compressible, avec une valeur du module d'incompressibilité proche de celle de la phase diamant. Dès lors, il était intéressant de poursuivre l'étude avec des atomes à l'intérieur des cages, qui pourraient stabiliser le clathrate jusqu'à de très hautes pressions mais également changer le module d'incompressibilité pour donner des matériaux ultra-durs. L'étude de différents dopages peut permettre de bien comprendre comment l'interaction hôte-invité modifie le comportement sous pression de ces phases.

Nous avons également étudié un cas de dopage de clathrate de type II :  $\text{Na}_x\text{Si}_{34}$ . Comme on l'a dit, ces clathrates effectuent une transition métal-isolant mal comprise lorsque la stœchiométrie en dopant est diminuée. De plus, des mesures d'absorption X, afin de vérifier si les atomes de sodium se trouvaient au centre des cages, ont montré que ceux-ci se déplacent dans le clathrate  $\text{Na}_2\text{Si}_{34}$  [118]. Il était donc intéressant de poursuivre cette étude avec une autre quantité de sodium, de façon expérimentale et théorique, pour à nouveau essayer de comprendre les interactions entre le réseau silicium et les atomes de dopant.

N'étant pas impliqués dans la synthèse des échantillons de clathrate, nous allons juste en dire quelques mots pour clore cette partie. Les échantillons que nous avons étudiés nous ont été fournis par l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ou par le laboratoire du Pr. Yamanaka (Université d'Hiroshima, Japon) par l'intermédiaire de E. Reny. Pour plus de précisions sur les conditions de synthèse, on pourra consulter les thèses de E. Reny [119] ou de G. Ramachandran [120]. Les clathrates de silicium  $\text{M}_x\text{Si}_{34}$  et  $\text{M}_8\text{Si}_{46}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) sont généralement obtenus par pyrolyse ménagée des siliciures alcalins  $\text{MSi}$ , eux-mêmes synthétisés à partir des corps simples.

Les clathrates  $\text{Na}_x\text{Si}_{34}$ , avec  $x < 3,5$  sont synthétisés par pyrolyse isotherme (température entre 340 et 440°C) de  $\text{NaSi}$  sous vide ( $10^{-4}$  Pa). Les échantillons avec des valeurs de  $x$  supérieures peuvent être préparés par un traitement thermique supplémentaire (370-400°C) sous vapeur de sodium. Les échantillons contiennent une certaine quantité d'impuretés de clathrate de type I  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$  et il est important de bien les purifier. La synthèse des clathrates de type I se fait par décomposition thermique de  $\text{MSi}$  plus ménagée (à 410°C), sous flux d'argon. Dans ce cas, on obtient également une faible quantité de clathrate de type II  $\text{M}_x\text{Si}_{34}$  avec  $x > 5$ . Les échantillons se présentent sous la forme de poudre dont les grains ont une taille moyenne de quelques micromètres. La pureté des phases et la teneur en dopant sont systématiquement contrôlées par diffraction X.

Une nouvelle méthode de synthèse des clathrates de silicium a été récemment développée dans le laboratoire du Pr. Yamanaka. Elle consiste à placer un mélange stœchiométrique de silicium et de siliciure alcalin ou alcalinoterreux dans une cellule et à appliquer une pression isotrope, tout en chauffant l'échantillon aux environs de 800°C. Des composés tels que  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ ,  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  [77, 86] ou  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$  [78] peuvent être synthétisés par cette méthode.



Deuxième partie

Moyens d'étude

*Savoir que l'on sait ce que l'on sait, et savoir que l'on ne sait pas  
ce que l'on ne sait pas : voilà la véritable science.*

Confucius

# I Spectrométrie de masse

Comme nous l'avons vu lorsque nous avons décrit le dispositif de production des agrégats dans la première partie, un spectromètre de masse à temps de vol, de type réflectron, donne accès à la distribution en masse des agrégats produits par la source. C'est la première méthode de caractérisation disponible, qui permet d'avoir une idée de la taille des agrégats déposés, lorsqu'on étudie un film, mais qui peut également donner des informations concernant la structure des agrégats libres, notamment à l'aide d'expériences de *photo-fragmentation*.

## I.1 Dispositif expérimental

### Spectre de masse par temps de vol

Tout d'abord, précisons que l'on ne peut acquérir un spectre de masse que pour les agrégats chargés, ce qui impose soit de travailler sur les agrégats naturellement chargés, soit d'ioniser préalablement les agrégats neutres à l'aide d'un laser<sup>1</sup>. Dans notre cas, nous avons essentiellement étudié la distribution en masse des agrégats naturellement ionisés en supposant qu'elle est peu différente de celle des neutres<sup>2</sup>, largement majoritaires, qui sont déposés. Le dispositif expérimental d'étude des agrégats libres est représenté figure 1, d'après [36], que l'on pourra consulter pour plus de détails.

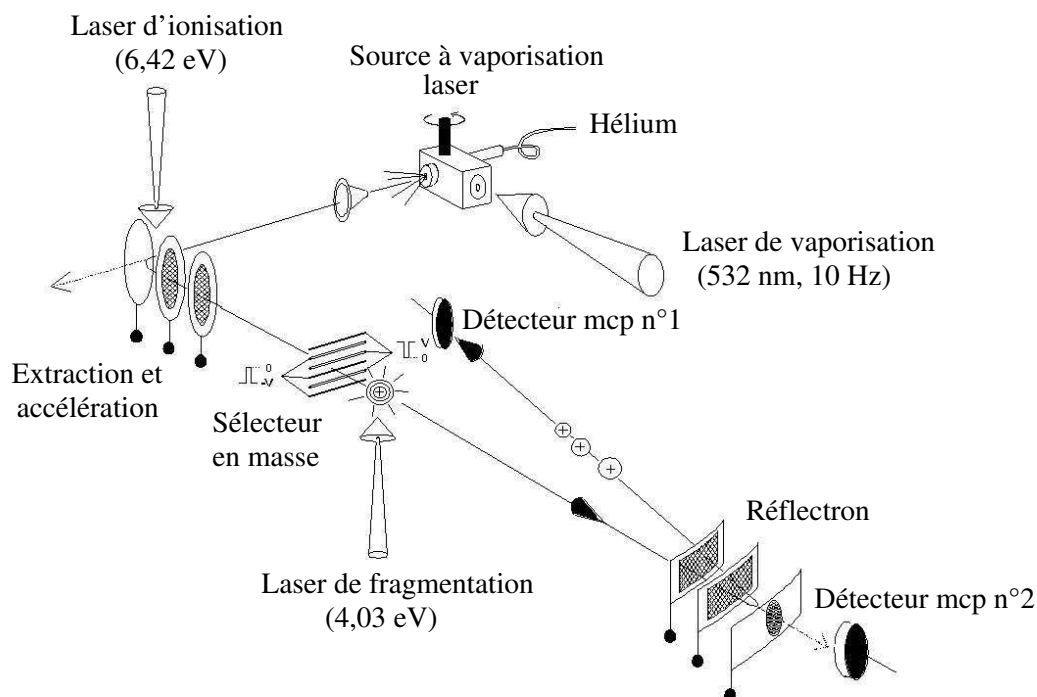


FIG. 1 – Schéma du dispositif expérimental d'étude des agrégats libres.

<sup>1</sup>Laser excimère ArF à 6,42 eV.

<sup>2</sup>On gardera tout de même à l'esprit que les spectres de masse ne reflètent pas forcément ce qui est déposé.

La première étape consiste à extraire les ions du jet d'agrégats. Pour cela, on utilise deux champs électriques pulsés (rappelons que la source est elle-même pulsée) : un champ d'extraction et un champ d'accélération, dans une direction perpendiculaire au jet. On obtient alors un faisceau d'ions (anions ou cations selon le sens des champs électriques) ayant tous la même énergie cinétique, en première approximation. Ils effectuent ensuite un vol libre, sur une distance  $L$  jusqu'à un détecteur constitué d'une galette de micro-canaux. Les agrégats ayant des masses différentes, ils mettront des temps différents pour atteindre le détecteur. En effet, leur vitesse est inversement proportionnelle à la racine carrée de leur masse, donc la durée du vol jusqu'au détecteur est proportionnelle à la racine de leur masse. En mesurant l'étalement temporel de la détection d'agrégats, on obtient la distribution en masse du jet. L'appellation *réflectron* vient du fait que le faisceau est réfléchi par des grilles polarisées, de façon à doubler la longueur du vol libre et à focaliser les ions en énergie, afin d'augmenter la résolution  $\Delta m/m$ , qui vaut alors environ<sup>3</sup>  $1/1200$ .

Les ions de même masse n'ont en réalité pas exactement la même vitesse car le jet d'agrégats a une certaine extension spatiale qui fait qu'ils ne sont pas accélérés exactement de la même façon. De plus, les agrégats ont en fait une vitesse longitudinale (vitesse avant extraction du jet), ce qui étale légèrement le faisceau d'ions dans le temps de vol. Pour ne pas perdre en résolution, le faisceau d'ions doit être refocalisé [36].

### Photo-fragmentation

Les expériences de photo-fragmentation permettent d'obtenir des informations sur la structure des agrégats libres en déterminant la façon dont ils se cassent (les voies de dissociation).

Pour effectuer ces expériences, il faut tout d'abord sélectionner les agrégats d'une certaine masse que l'on souhaite étudier. On place pour cela un sélecteur de masse après l'étape d'accélération, au début du vol libre (cf. figure 1). La sélection se fait en déviant les ions grâce à des fils portés à des potentiels fixés et en coupant la tension à un certain moment. Ainsi, seules les masses (tailles) qui arrivent au niveau du sélecteur au bon moment peuvent passer. Les agrégats sont ensuite excités à l'aide d'un laser de fragmentation<sup>4</sup>. L'énergie absorbée par un agrégat est convertie en énergie interne qui va se localiser sur un mode dissociatif et provoquer sa fragmentation.

Après impact du laser, on trouve dans le jet différents fragments et les agrégats « parents » qui ne se sont pas fragmentés. On peut considérer que la fragmentation n'affecte pas la vitesse des agrégats, qui ont alors tous la même vitesse. Les grilles du réflectron vont servir à étaler le jet. Les agrégats atteindront le détecteur à des temps différents, la durée séparant deux impacts étant proportionnelle à la différence de masse des agrégats. Remarquons que l'on ne pourra détecter que les fragments chargés.

## I.2 Interprétation

Un spectre de masse donne une information immédiate sur le type d'agrégats se trouvant dans le jet et permet d'avoir une bonne idée de ce que l'on dépose sur le

<sup>3</sup>Elle varie selon les conditions d'utilisation.

<sup>4</sup>Laser excimère XeCl à 4,03 eV (longueur d'onde de 308 nm, dans l'UV).

substrat, lorsqu'on fait un film. C'est une information intéressante, surtout lorsqu'on suppose que l'on a un effet mémoire (cf. partie I, page 40).

Dans de nombreux cas<sup>5</sup>, les spectres de masse sont relativement « lisses », avec seulement un étalement de la distribution. Ces spectres peuvent être correctement simulés à partir d'un simple modèle d'agrégation atomique, même dans le cas d'agrégats mixtes, en considérant des probabilités de collage indépendantes de l'élément (et de la taille de l'agrégat) et en ajustant la proportion de chaque élément<sup>6</sup>.

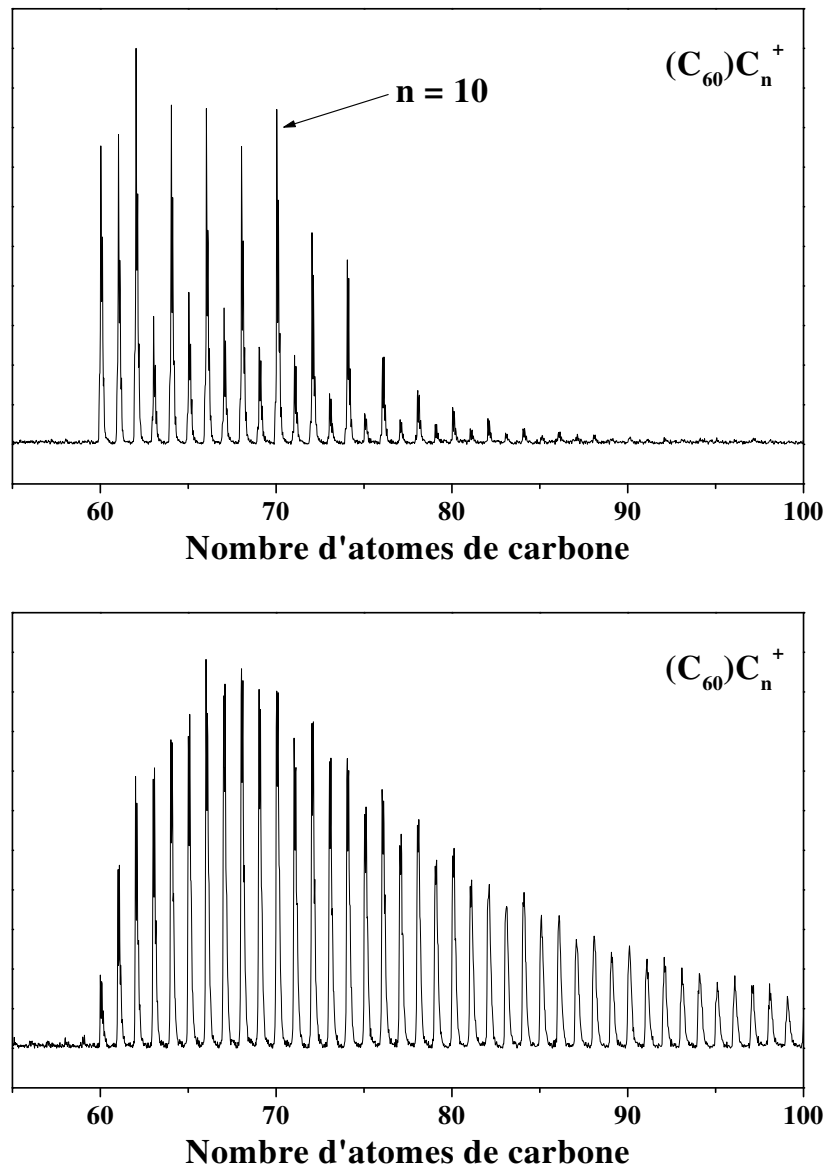


FIG. 2 – Deux exemples de spectres de masse obtenus pour des agrégats de  $C_{60}+C$ , dans des conditions différentes. En bas, les agrégats produits sont froids tandis qu'en haut, les agrégats plus chauds se sont refroidis en se fragmentant et en faisant apparaître des pics plus marqués dans le spectre de masse.

<sup>5</sup>Pour les métaux notamment.

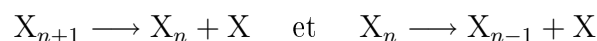
<sup>6</sup>On néglige alors toute fragmentation des agrégats, ce qui suppose qu'ils sont suffisamment froids.



Les spectres de masse sont plus intéressants et il y a une réelle interprétation à faire, lorsqu'ils présentent des pics bien marqués (« nombres magiques »), comme sur le spectre en haut de la figure 2. Ces pics peuvent être révélateurs de la stabilité des différents agrégats, de leur structure électronique, de leur géométrie ou encore des chemins de dissociation privilégiés des agrégats<sup>7</sup>.

En effet, lorsque les agrégats produits par la source sont suffisamment énergétiques (c'est-à-dire chauds), ils se thermalisent en se fragmentant ou en se réarrangeant. Pour comprendre l'abondance d'un certain agrégat, il faut considérer la compétition entre sa formation et sa dissociation. On comprend bien que si un agrégat d'une certaine taille est très stable thermodynamiquement<sup>8</sup>, il se fragmentera peu et sera alors en plus grande abondance que d'autres agrégats moins stables, se dissociant plus facilement. En fait, pour être plus précis, il faut également considérer que les agrégats peuvent être obtenus à partir de la fragmentation d'agrégats plus gros<sup>9</sup>. Le spectre de masse donne des informations sur la cinétique de fragmentation des agrégats et donc sur leur stabilité.

Considérons par exemple des agrégats  $X_n$  d'un seul élément, en faisant l'hypothèse que la principale voie de dissociation est la perte d'un atome<sup>10</sup>. Pour connaître l'abondance de  $X_n$ , il faut comparer la cinétique des deux processus



La constante de vitesse de la réaction de dissociation de  $X_{n+1}$  est, d'après la loi d'Arrhénius,

$$k_{n+1} = \nu_{n+1} \exp\left(-\frac{E_{n+1}^B}{kT}\right)$$

où  $E_{n+1}^B$  est la hauteur de la barrière d'énergie de la réaction de dissociation,  $T$  la température et  $\nu_{n+1}$  un facteur de fréquence. En appliquant le postulat de Hammond, qui suppose que l'état de transition (sommet de la barrière) est proche de l'état final<sup>11</sup>, on peut prendre pour valeur approchée de  $E_{n+1}^B$  la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial (cf. figure 3), soit

$$E_{n+1}^B = E_n + E_1 - E_{n+1}$$

où  $E_i$  est l'énergie de  $X_i$ . On a bien évidemment les expressions correspondantes de  $k_n$  et  $E_n^B$  pour la dissociation de  $X_n$ .

Pour savoir laquelle des deux réactions est la plus probable (la plus facile), on ne considère pas le préfacteur  $\nu_i$ , on compare simplement les barrières d'énergie intervenant dans le terme exponentiel. On note ainsi<sup>12</sup>

$$\Delta_2 E_n = E_n^B - E_{n+1}^B = E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n$$

<sup>7</sup>S'ils sont issus de la fragmentation d'agrégats parents.

<sup>8</sup>C'est-à-dire qu'il a une grande énergie de cohésion.

<sup>9</sup>On peut éventuellement obtenir des agrégats par collage (croissance), mais on considère que ce cas est négligeable dans cette phase de thermalisation.

<sup>10</sup>On peut avoir plusieurs voies de dissociation majoritaires, ce qui complique l'interprétation.

<sup>11</sup>On a ici une réaction endothermique.

<sup>12</sup>Le paramètre  $\Delta_2 E_n$  ressemble à une sorte de dérivée seconde de la courbe donnant l'énergie  $E_n$  en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat.

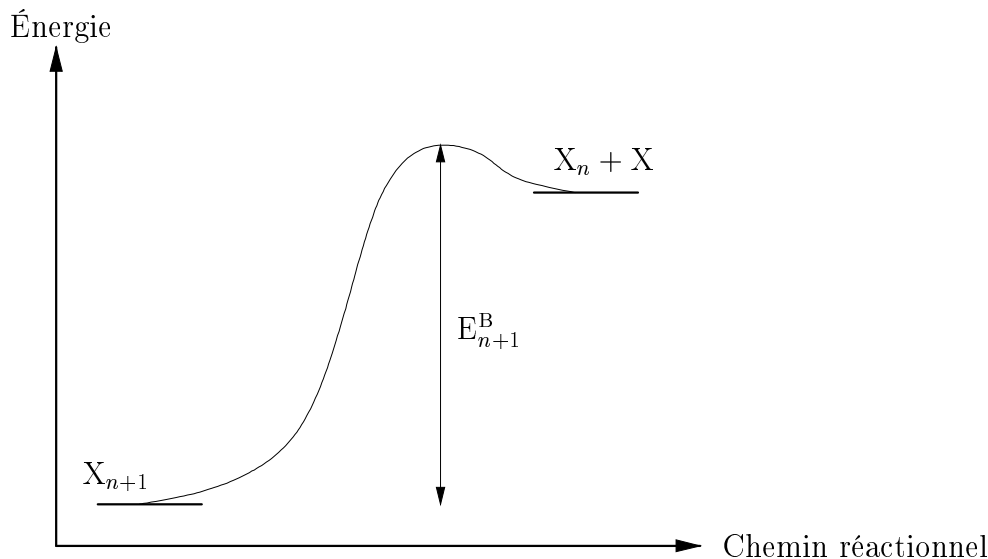


FIG. 3 – Schéma montrant la barrière énergétique de la réaction  $X_{n+1} \longrightarrow X_n + X$ .

Si  $\Delta_2 E_n > 0$ , il est plus difficile (donc moins probable) de dissocier  $X_n$  en  $X_{n-1} + X$  que de créer  $X_n$  par dissociation de  $X_{n+1}$  en  $X_n + X$ . Il va donc y avoir une accumulation de  $X_n$ .

Au contraire, si  $\Delta_2 E_n < 0$ ,  $X_n$  se casse plus facilement qu'il ne se crée, il ne s'accumule donc pas. Le paramètre  $\Delta_2 E_n$  permet, dans le cas envisagé, de savoir quels pics d'abondance seront observés dans le spectre de masse. À partir d'un calcul de l'énergie des agrégats de différentes tailles, on pourra alors, en quelque sorte, simuler la distribution de masse.

L'utilisation de  $\Delta_2 E$  est appropriée dans le cas des métaux [121, 122] ou des agrégats moléculaires [123–125] (liés par des liaisons de van der Waals) où il y a évaporation d'une entité à chaque étape. Dans le cas de liaisons covalentes, les chemins de dissociation privilégiés correspondent rarement à la perte d'un atome et il faut utiliser les fragmentations les plus probables. Pour cela, il convient de comparer les calculs de barrières énergétiques<sup>13</sup> de différentes réactions avec les résultats expérimentaux d'expériences de photo-fragmentation.

Remarquons qu'il n'est pas certain que les nombres magiques dans le spectre de masse (ou par exemple une alternance pair-impair) viennent des dissociations. Ils peuvent également refléter la façon dont la croissance des agrégats s'est effectuée, par collage de différentes entités. Lorsqu'on utilise des paramètres comme  $\Delta_2 E$  pour trouver une correspondance avec un spectre de masse expérimental, on suppose implicitement que l'on part d'une distribution « lisse » d'agrégats chauds, qui se refroidissent par fragmentation.

L'approche que l'on vient de décrire permet de faire le lien entre le spectre de masse, qui est le résultat d'une *cinétique* de fragmentation et la stabilité *thermodynamique* des agrégats. Le lien se fait en supposant que la barrière d'énergie d'une réaction est proche de la différence d'énergie entre les produits et les réactifs. Ainsi, l'analyse peut être complètement faussée si les barrières d'énergie sont en fait très

<sup>13</sup>Des différences d'énergie entre l'état final et l'état initial en fait.

différentes. Quand on compare le même type de fragmentation d'une taille à une autre, cela ne doit pas trop poser de problème, mais il est beaucoup plus hasardeux de comparer deux voies de dissociation complètement différentes<sup>14</sup>. La comparaison simulations-expérience reste donc souvent qualitative.

Quel est l'intérêt de réussir à simuler un spectre de masse? D'un bon accord simulations-expérience, on va pouvoir déduire des informations sur la structure des agrégats, sur leur processus de fragmentation et cela va conforter l'idée que les simulations sont fiables. À titre d'illustration, le modèle électronique en couches [126] peut être considéré comme valable pour des agrégats métalliques puisqu'il permet d'expliquer les spectres d'abondance d'agrégats de sodium [121,122]. La comparaison simulations-expérience peut également, par exemple, permettre de discriminer des isomères d'agrégats d'une certaine taille.

---

<sup>14</sup>Pour l'une des voies le postulat de Hammond peut être valable et pas pour l'autre. Ou encore, les deux réactions peuvent avoir des préfacteurs  $\nu$  (facteur de fréquence) extrêmement différents.

## II Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode permettant de déterminer certains modes de vibration des molécules ou des cristaux. Elle consiste à analyser en énergie la lumière diffusée par un échantillon éclairé par un laser. L'effet Raman correspond à l'émission de lumière à des pulsations ( $\omega_0 \pm \omega_k$ ) lorsqu'un échantillon est éclairé par une onde à  $\omega_0$ ,  $\omega_k$  étant la pulsation d'un *mode normal de vibration*. On peut donner une explication classique sommaire de ce phénomène, qui demande bien entendu l'utilisation de la mécanique quantique pour être traité correctement [127, 128].

### II.1 Traitement classique

Lorsqu'une molécule est soumise à un champ électrique  $\mathbf{E}$ , il apparaît sur celle-ci un moment dipolaire  $\mathbf{P}$  donné, au premier ordre, par  $\mathbf{P} = [\alpha]\mathbf{E}$ , c'est-à-dire

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

$[\alpha]$  étant le *tenseur de polarisabilité* de la molécule. Celui-ci dépend des coordonnées des atomes de la molécule, c'est-à-dire, en faisant un changement de variables, des *coordonnées normales* de vibration<sup>15</sup>  $Q_k$ . On peut, pour illustrer cette dépendance, faire un développement de Taylor de  $[\alpha]$  autour de sa valeur à l'équilibre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots$$

l'indice 0 indiquant que les valeurs sont prises à l'équilibre. Si l'on restreint ce développement à ses deux premiers termes (approximation harmonique électrique), on a alors, en considérant un seul mode  $k$  de vibration

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + (\alpha'_{ij})_k Q_k \quad \text{avec} \quad (\alpha'_{ij})_k \equiv \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0$$

On peut alors écrire, en supposant que les vibrations de la molécule sont purement harmoniques (harmonicité mécanique), *i.e.*  $Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$ ,  $\delta_k$  étant un facteur de phase

$$[\alpha_k] = [\alpha_0] + [\alpha'_k] Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$$

où  $[\alpha'_k]$  représente le tenseur de composantes  $(\alpha'_{ij})_k$ . On obtient par conséquent, en se limitant toujours à un seul mode de vibration et avec  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t)$

$$\mathbf{P} = [\alpha_k] \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) = [\alpha_0] \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + [\alpha'_k] \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_k t + \delta_k)$$

Finalement, en utilisant le fait que  $\cos a \cos b = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ , on voit que le moment dipolaire comporte trois termes :

- un variant en  $\cos(\omega_0 t)$  ;
- un en  $\cos[(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k]$  ;
- et un en  $\cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k]$ .

<sup>15</sup>Les coordonnées normales s'obtiennent par combinaison linéaire des positions atomiques.

Le rayonnement incident de pulsation  $\omega_0$  induit donc un dipôle oscillant sur la molécule. Ce dipôle induit donne une radiation à  $\omega_0$ , c'est la *diffusion Rayleigh*, une radiation à  $(\omega_0 - \omega_k)$ , c'est la *diffusion Raman Stokes* et une radiation à  $(\omega_0 + \omega_k)$ , c'est la diffusion *Raman anti-Stokes*.

L'intensité Raman diffusée par une assemblée de molécules est la somme des intensités diffusées par chaque molécule, puisque le facteur de phase  $\delta_k$ , qui varie aléatoirement d'une molécule à l'autre, fait qu'il n'y a pas cohérence entre les rayonnements diffusés par des molécules distinctes. D'après ce traitement qualitatif, on pourrait penser que les raies Raman Stokes et anti-Stokes sont de même intensité, mais il n'en est rien. En effet, un traitement quantique du processus de diffusion Raman montre que celui-ci correspond à une transition entre deux états vibrationnels de la molécule, la raie Stokes correspondant à l'absorption d'un *quantum de vibration*  $\hbar\omega_k$  et la raie anti-Stokes à la perte d'un quantum de vibration. Or, pour perdre un quantum de vibration, il faut que la molécule se trouve dans un état vibrationnel excité et un état excité est beaucoup moins peuplé que l'état fondamental (le rapport des populations est donné par le facteur de Boltzmann<sup>16</sup>). Par conséquent, les raies Stokes sont bien plus intenses que les raies anti-Stokes.

On voit ainsi comment on peut accéder, à l'aide de la spectroscopie Raman, aux modes de vibration d'une molécule. Cependant, il existe des *règles de sélection*, qui font que tous les modes de vibration ne sont pas accessibles par spectroscopie Raman. Le traitement classique montre qu'une raie ne sera visible en Raman (le mode de vibration correspondant  $k$  est dit alors actif Raman) que si l'un des  $(\partial\alpha_{ij}/\partial Q_k)_0$  est non nul. Cette règle de sélection est la même que celle obtenue à partir d'un traitement quantique, mais elle suppose qu'il y a harmonicité et n'est pas évidente à appliquer, surtout pour les grosses molécules.

À partir d'un traitement quantique, en utilisant la théorie des groupes [128, 129] et les propriétés de symétrie des molécules, on aboutit à des règles de sélection plus générales, qui font que seules les vibrations appartenant à certaines représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule sont actives Raman. De plus, si l'on ne suppose plus qu'il y a harmonicité électrique, le développement de Taylor de  $\alpha_{ij}$  doit être poussé plus loin et il apparaît alors des termes en  $Q_k Q_l$  qui donnent des raies de combinaison ou des harmoniques ( $\omega_0 - \omega_k - \omega_l$  ou  $\omega_0 - 2\omega_k$  par exemple). On obtient également des harmoniques et des combinaisons s'il n'y a plus harmonicité mécanique, c'est-à-dire que les coordonnées normales  $Q_k$  ne dépendent plus seulement de  $\cos(\omega_k t)$  mais aussi de termes en  $\cos(2\omega_k t)$ , etc. (harmoniques) et de termes du type  $\cos(\omega_k t) \cos(\omega_l t)$ , etc. (combinaisons). Il est à noter que ces raies d'ordre supérieur ont souvent des intensités très faibles, ce qui fait que les spectres Raman peuvent rester assez simples.

## II.2 Cas des solides

Rappelons qu'une molécule de  $N$  atomes possède  $3N - 6$  modes normaux de vibration ( $3N - 5$  pour les molécules linéaires), ce qui correspond à  $3N$  degrés de liberté auxquels on a enlevé trois degrés de translation et trois degrés de rotation (deux pour les molécules linéaires) de la molécule. Les coordonnées normales  $Q_k$ , qui sont des combinaisons linéaires des déplacements (ou des coordonnées) des atomes,

<sup>16</sup>Par la statistique de Bose-Einstein plus précisément.

permettent de découpler les vibrations de la molécule en autant d'oscillateurs indépendants, de pulsations  $\omega_k$  [128]. Un mode normal de vibration correspond à la donnée d'une coordonnée normale  $Q_k$  et d'une pulsation  $\omega_k$ . La théorie des groupes permet de dénombrer les modes normaux de vibration ayant une certaine symétrie, c'est-à-dire appartenant à une certaine représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule [129]. On peut ainsi obtenir les coordonnées normales (combinaisons des déplacements) et les degrés de dégénérescence des pulsations  $\omega_k$ . En effet, des  $Q_k$  différents peuvent correspondre au même  $\omega_k$ . Par contre, pour déterminer ces pulsations, il faut introduire des constantes de force et faire des calculs qui peuvent vite s'avérer très délicats.

La spectroscopie Raman peut aussi être utilisée sur un cristal et les choses sont alors plus compliquées qu'avec une simple molécule (ou un gaz de molécules). Pour un solide de  $N$  atomes, il y a  $3N$  degrés de liberté, donc  $3N$  modes normaux de vibration<sup>17</sup>. Lorsqu'il s'agit d'un cristal moléculaire, avec  $m$  molécules par maille,  $p$  atomes par molécule, donc  $n = pm$  atomes par maille, ces modes se présentent sous la forme de  $3n$  branches dans la relation de dispersion [130]. En effet, dans un cristal, on a une relation de dispersion  $\omega(\mathbf{K})$  où  $\mathbf{K}$  est le vecteur d'onde de la vibration ou du phonon [131]. On a alors pour un mode de vibration du cristal

$$Q_k(\mathbf{R}) = Q_k^0 \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - \omega_k(\mathbf{K})t)]$$

où  $Q_k(\mathbf{R})$  représente la coordonnée normale du mode  $k$  dans la maille située à la position  $\mathbf{R}$  par rapport à l'origine<sup>18</sup>.

Toujours dans le cas d'un cristal moléculaire, parmi les  $3n$  branches<sup>19</sup> de cette relation de dispersion, on peut distinguer les modes *optiques* des modes *acoustiques* et les modes *internes* des modes *externes*. Les modes internes correspondent à des vibrations intramoléculaires des molécules du cristal, tandis que dans les modes externes, les molécules se déplacent en bloc, sans déformation. Les modes externes peuvent être séparés en mouvements de translation ou de rotation<sup>20</sup> des molécules. Enfin, les modes de translation peuvent être acoustiques ou optiques. Les modes acoustiques sont au nombre de trois et sont des modes externes. Par contre, les autres modes externes de translation, au nombre de  $3m - 3$  et de rotation, au nombre de  $3m$ , sont des modes optiques. Quant aux modes internes (modes de vibration intramoléculaire), ils sont au nombre de  $(3p - 6)m = 3n - 6m$  et sont également des modes optiques. Ces résultats sont récapitulés sur la figure 4.

Les règles de sélection concernant l'activité Raman des modes de vibration d'un cristal sont les mêmes que pour une molécule, c'est-à-dire que seuls les modes appartenant à certaines représentations irréductibles du groupe de symétrie du cristal sont actifs Raman [132]. De plus, une autre règle de sélection qui s'applique pour le spectre Raman des cristaux est que l'on n'a accès qu'aux modes de vibrations à  $\mathbf{K} = 0$ . Ceci provient de la conservation du moment cristallin [133] et du fait que le vecteur d'onde du photon (qui est dans le domaine du visible) est négligeable devant le  $\mathbf{K}_{\max}$  limitant la première zone de Brillouin. Ainsi, on ne peut pas établir une relation de dispersion avec la spectroscopie Raman et les modes acoustiques n'apparaissent pas puisqu'ils ont une énergie nulle à  $\mathbf{K} = 0$ .

<sup>17</sup>En gardant les translations et les rotations d'ensemble.

<sup>18</sup> $\mathbf{R}$  est donc un vecteur du réseau de Bravais.

<sup>19</sup>On dit qu'il y a  $3n$  branches car, pour une valeur de  $\mathbf{K}$ , il y a  $3n$  valeurs de  $\omega$  possibles.

<sup>20</sup>On dit aussi libration.

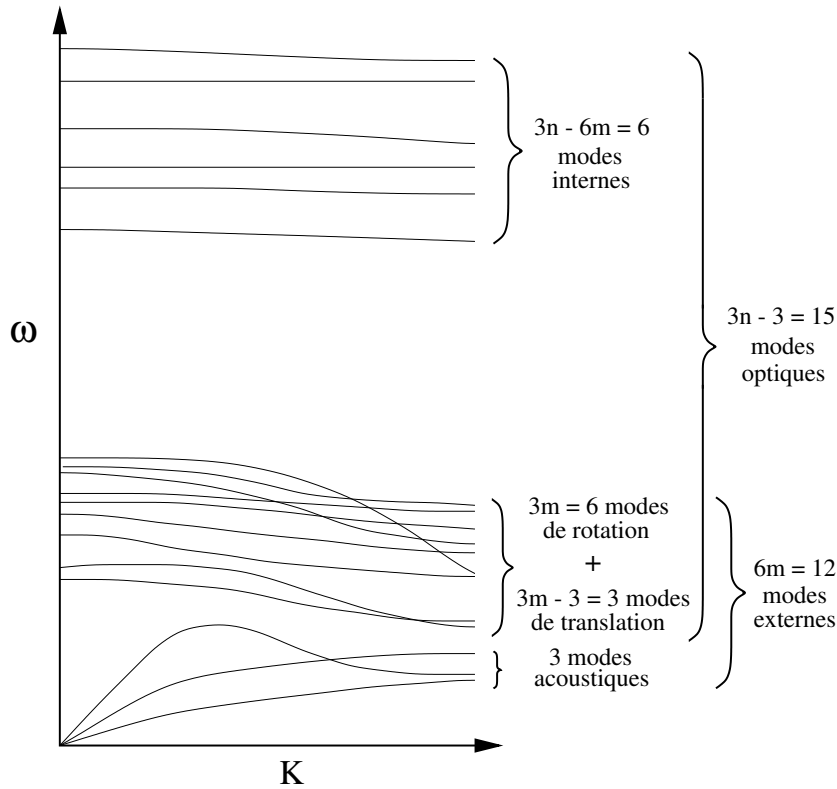


FIG. 4 – Les  $3n$  branches de la relation de dispersion, dans une direction donnée, pour un cristal avec  $m = 2$  molécules par maille et  $p = 3$  atomes par molécules, soit  $n = 6$  atomes par maille.

En ce qui concerne les solides non cristallins, on n'a plus de relation de dispersion  $\omega(\mathbf{K})$ , dans la mesure où on ne peut plus définir de  $\mathbf{K}$ . Par conséquent, la règle de sélection qui stipulait que seuls sont observés les modes de vibration à  $\mathbf{K} = 0$  ne tient plus. Le spectre Raman rend alors compte de la densité d'états des phonons  $\rho(\omega)$  dans l'échantillon [134],  $\rho(\omega) d\omega$  étant le nombre d'états de vibration compris entre une pulsation  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ .

### II.3 Mise en œuvre expérimentale

Nous allons dire quelques mots sur la mise en œuvre expérimentale de la spectroscopie Raman pour l'étude des films de  $C_{60}$  et  $C_{60}+X$  ( $X = \text{Si}, \text{C}$ ). Habituellement, les agrégats sont déposés sur un substrat de LiF et le film d'agrégats est recouvert d'argent par évaporation, le tout en ultra-vide afin d'éviter toute pollution.

Le dépôt d'argent est utile à deux points de vue. Tout d'abord, il sert à protéger le film d'agrégats de toute contamination puisque l'échantillon doit être remis à l'air pour effectuer les mesures de spectroscopie Raman. De plus, l'argent déposé est censé permettre de faire du *Raman exacerbé de surface* (SERS en anglais : Surface Enhanced Raman Scattering). Ce phénomène se traduit par une très forte amplification du signal Raman<sup>21</sup> et est observé pour des échantillons en contact avec un substrat métallique rugueux, pour des valeurs de la pulsation du laser  $\omega_0$  particulières.

<sup>21</sup>On peut gagner jusqu'à un facteur  $10^6$  par rapport à des conditions similaires.

Bien qu'il ne soit pas encore parfaitement compris [135–138], ce phénomène d'amplification possède principalement deux causes : l'une électromagnétique et l'autre chimique. L'amplification électromagnétique est la plus importante. Elle provient du fait que pour certains métaux (l'argent, l'or, le cuivre...), dans des conditions bien choisies (rugosité, pulsation  $\omega_0$ ), il y a résonance avec des plasmons de surface localisés sur les rugosités du métal. Cela a pour effet d'augmenter le champ électromagnétique local et donc le signal Raman. L'autre cause est l'interaction chimique entre les molécules et le substrat métallique, qui peut modifier la structure électronique, augmenter la polarisabilité de la molécule, etc. Le film d'agrégats étant très poreux, on obtient ainsi une couche d'argent très rugueuse en contact avec le film. Les ingrédients sont donc réunis pour le SERS lorsqu'on éclaire l'échantillon avec un laser à argon de longueur d'onde 514,5 nm<sup>22</sup>.

Cependant, il semblerait que nous n'ayons en fait pas de SERS, puisque des expériences faites avec des échantillons recouverts par évaporation de LiF et non d'argent se sont révélées tout aussi efficaces (cf. derniers résultats de l'étude par spectroscopie Raman de C<sub>60</sub>+Si, page 101). Le LiF, quant à lui, présente l'avantage d'être transparent dans le visible et permet donc des mesures de spectroscopie Raman.

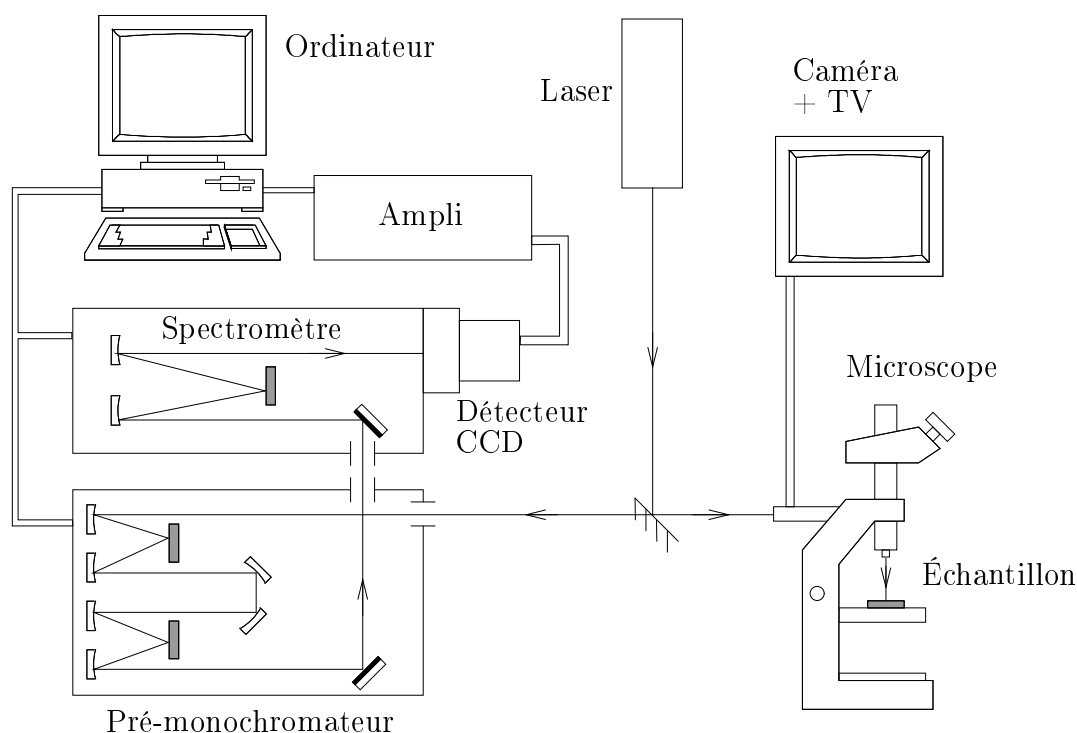


FIG. 5 – Principe du spectromètre micro-Raman XY Dilor.

Les expériences de spectroscopie Raman sont menées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), avec un spectromètre micro-Raman XY Dilor, dont le schéma de principe est présenté figure 5. La raie verte, à 514,5 nm, d'un laser à argon sert à exciter l'échantillon. Le faisceau incident est focalisé sur

<sup>22</sup>L'énergie du laser est alors proche de celle du plasmon de l'argent.



l'échantillon par l'objectif ( $\times 50$ ) d'un microscope qui collecte également le faisceau rétrodiffusé dans l'axe optique. Le signal rétrodiffusé est filtré par le pré-monochromateur puis par le spectromètre, tous deux munis de réseaux. Après dispersion par les réseaux, la lumière est collectée par un détecteur multicanal CCD, refroidi à la température de l'azote liquide. Le diamètre du spot éclairant l'échantillon est environ de  $10 \mu\text{m}$  et la puissance du laser<sup>23</sup> peut être ajustée entre 0 et environ 500 mW. On peut diminuer la puissance autant que l'on veut, au détriment du signal Raman et il faut adapter la durée d'acquisition en conséquence. Avec une puissance de 100 mW le temps d'acquisition d'un spectre est de l'ordre de 5 s.

Nous avons également utilisé vers la fin de la thèse un spectromètre Raman de dernière technologie et récemment acquis, de marque Renishaw. Le principe de fonctionnement est tout à fait similaire à celui du Dilor, mais il possède des meilleures capacités que ce dernier<sup>24</sup>.

---

<sup>23</sup>Avant de passer dans le microscope où il y a des pertes.

<sup>24</sup>Notamment une meilleure sensibilité, ce qui permet de diminuer le temps d'acquisition ou la puissance du laser.

### III Spectroscopie d'absorption X : EXAFS

La *spectroscopie d'absorption X* (XAS en anglais : X-ray Absorption Spectroscopy) englobe la *structure fine d'absorption X étendue* (EXAFS en anglais : Extended X-ray Absorption Fine Structure) et la *structure d'absorption X près du seuil* (XANES en anglais : X-ray Absorption Near Edge Structure). Nous allons plutôt nous intéresser à l'EXAFS. C'est une technique qui permet de déterminer l'environnement d'un élément particulier, en mesurant la variation du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement qui le traverse.

Rappelons que, conformément à la loi de Beer-Lambert, l'intensité d'un rayonnement traversant une épaisseur  $x$  d'échantillon est atténuée d'un facteur exponentiel, soit  $I(x) = I_0 e^{-\mu x}$  où  $\mu$  est le coefficient d'absorption du matériau et dépend de l'énergie de l'onde incidente. La variation typique du coefficient d'absorption pour un gaz est représentée figure 6. On voit qu'entre deux brusques augmentations (seuils d'absorption),  $\mu$  diminue fortement. Les seuils d'absorption apparaissent lorsque l'énergie de l'onde incidente atteint la valeur suffisante pour arracher un électron de cœur (couche K ou L par exemple) et le rayonnement est alors situé dans le domaine des rayons X (énergie jusqu'à plusieurs milliers d'eV). Contrairement aux gaz, dans les liquides ou les solides, ces seuils d'absorption sont suivis par des oscillations : c'est ce que l'on appelle la *structure fine* (cf. figure 6). Cette structure dans le spectre d'absorption X est donc due à l'environnement local de l'atome absorbant (atome auquel correspond le seuil). L'intérêt de l'EXAFS est qu'elle constitue une sonde locale de l'environnement de l'atome qui absorbe et donne des informations quel que soit le type de structure (cristal, amorphe, liquide).

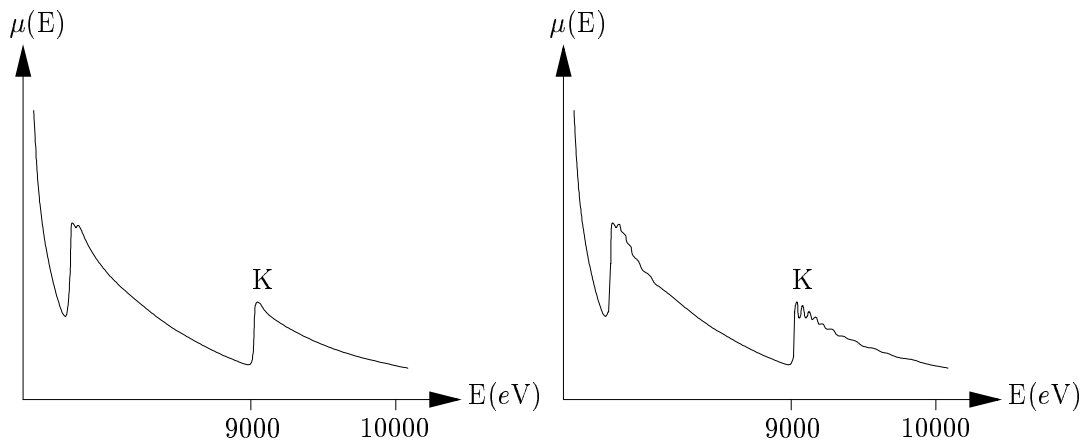


FIG. 6 – Spectres d'absorption X typiques dans le cas d'un gaz (à gauche) et dans le cas d'un solide (à droite), où l'on peut distinguer une structure fine qui suit le seuil d'absorption K.

#### III.1 Théorie

Le paramètre EXAFS, qui va refléter l'influence de l'environnement de l'atome absorbant est

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

où  $\mu_0$  est le coefficient d'absorption de l'atome isolé<sup>25</sup> (il ne présente pas d'oscillations).

Dans ce domaine d'énergie, l'absorption des photons X est principalement due à l'expulsion d'un électron de cœur, c'est-à-dire à la création d'un *photoélectron*. En se plaçant dans l'approximation dipolaire électrique et en utilisant la règle d'or de Fermi [139], on peut écrire

$$\mu(E) \propto |M_{if}|^2 \rho(E_f) \quad \text{avec} \quad M_{if} = \langle \psi_i | H_{DE} | \psi_f \rangle$$

$H_{DE}$  étant l'hamiltonien dipolaire électrique,  $\psi_i$  et  $\psi_f$  étant les fonctions d'onde électroniques correspondant à l'état initial d'énergie  $E_i$  et l'état final d'énergie  $E_f$  et  $\rho(E_f)$  étant la densité d'états électroniques à  $E_f$ . On a, bien entendu, par conservation de l'énergie  $E = \hbar\omega = E_f - E_i$ . On peut donc écrire<sup>26</sup>

$$\mu(E) \propto \sum_f |\langle \psi_f | H_{DE} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E)$$

L'état initial  $|\psi_i\rangle$  est bien connu, c'est l'état fondamental de l'atome, avec son électron de cœur ; par contre, on ne connaît pas l'état final  $|\psi_f\rangle$ , avec le photoélectron et le trou<sup>27</sup>. Dans le cas d'un gaz, pour  $E_f$  suffisamment grand, on peut considérer que l'état final est un photoélectron libre, ce qui n'est pas le cas pour un solide où le photoélectron va subir des interactions avec les atomes environnants. Le signal EXAFS est dû à la perturbation de  $|\psi_f\rangle$  par l'environnement de l'atome absorbant.

### Approche heuristique

L'influence de l'environnement sur le photoélectron peut être traitée comme une perturbation. Il faut déterminer la fonction d'onde perturbée  $\psi_f$  au niveau de l'atome absorbant car on doit calculer  $\langle \psi_i | H_{DE} | \psi_f \rangle$  et  $\psi_i$  est très localisée sur l'atome. Pour calculer  $\psi_f$ , on considère le photoélectron libre issu de l'atome absorbant, qui est *rétrodiffusé* par les atomes environnants.  $\psi_f$  sera alors obtenue, au niveau de l'atome absorbant, par superposition de l'onde correspondant au photoélectron libre et des ondes rétrodiffusées par les voisins. On a un phénomène d'interférences, qui donne lieu à des oscillations du coefficient d'absorption puisque les déphasages entre les ondes varient avec l'énergie du rayonnement X.

Plutôt que d'utiliser  $E$ , on utilise la variable  $k$  qui est un vecteur d'onde donné par<sup>28</sup>

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - E_0 \quad \text{soit} \quad k = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E - E_0}$$

$E_0$  étant *l'énergie du seuil d'absorption*<sup>29</sup>. L'état excité (photoélectron avec trou) a en fait une durée de vie limitée et la fonction d'onde correspondant au photoélectron s'atténue de façon exponentielle (le photoélectron subit des pertes inélastiques),

<sup>25</sup>Cela serait le coefficient d'absorption de l'atome isolé, mais dans le même état électronique.

<sup>26</sup>Il peut y avoir plusieurs états finaux possibles.

<sup>27</sup>On pourrait chercher à déterminer  $\psi_f$  avec un calcul de structure de bandes, mais il s'agit ici d'un état très excité (plusieurs centaines d'eV au dessus du niveau de Fermi) et l'échantillon n'est pas forcément cristallin.

<sup>28</sup>Ce vecteur d'onde serait celui du photoélectron libre d'énergie cinétique  $E - E_0$ .

<sup>29</sup>A priori, on ne sait pas à quoi correspond cette énergie sur le spectre d'absorption expérimental. On verra plus loin que l'on peut prendre *arbitrairement* le début du seuil d'absorption ou encore le point d'inflexion de celui-ci.

sur une longueur  $\lambda(k)$ . À haute énergie (loin du seuil),  $\lambda$  est faible, ce qui fait que l'EXAFS est une *sonde locale*. En considérant uniquement des rétrodiffusions simples (c'est-à-dire des allers retours entre l'atome absorbant et ses voisins), on peut établir [140]

$$\chi(k) = \frac{S_0^2}{k} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} \exp(-2k^2\sigma_j^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(k)}\right) |F_j(k)| \sin[2kR_j + \phi_j(k)]$$

Sans refaire le calcul aboutissant à cette formule, on peut donner la signification physique de ses différents termes. L'indice  $j$  correspond aux différentes couches de voisins, contenant  $N_j$  atomes identiques<sup>30</sup> à une distance  $R_j$  de l'atome absorbant.  $F_j(k)$  est le facteur de rétrodiffusion de l'atome  $j$ , c'est un nombre complexe qui contient le facteur d'amplitude de rétrodiffusion (module) et le déphasage dû au potentiel de l'atome  $j$  (phase). On a alors  $\phi_j(k) = 2\delta(k) + \arg(F_j(k))$  où  $\delta(k)$  est le déphasage dû au potentiel de l'atome absorbant. Ce déphasage  $\phi_j(k)$  s'ajoute au déphasage  $2kR_j$  provenant du trajet aller retour entre l'atome absorbant et l'atome diffusant, d'où le terme en sinus. Le deuxième terme exponentiel traduit l'atténuation de l'onde sur une longueur caractéristique  $\lambda(k)$  (libre parcours moyen du photoélectron). Le premier terme exponentiel, lui, rend compte du fait que tous les atomes d'une couche  $j$  ne sont pas tout à fait à la même distance. C'est un facteur d'atténuation du type Debye-Waller, qui suppose un désordre gaussien de largeur  $\sigma_j$ . Ce désordre peut être dû aux vibrations ou à un désordre structural<sup>31</sup>. Enfin, le facteur  $S_0^2$  est un facteur de réduction d'amplitude ( $\leq 1$ ) qui provient de la relaxation des électrons de l'atome absorbant une fois le photoélectron éjecté et d'excitations multiélectroniques. Ce terme dépend de la nature de l'atome absorbant, mais très peu de son environnement.

### Éléments de théorie moderne

L'expression du paramètre EXAFS  $\chi(k)$  donnée plus haut peut être obtenue de façon rigoureuse et généralisée pour des diffusions multiples [140]. Nous allons donner ici quelques éléments de la théorie moderne de l'EXAFS. L'expression de  $\mu(E)$  obtenue à partir de la règle d'or de Fermi,

$$\mu \propto \sum_f |\langle \psi_f | H_{DE} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E)$$

peut s'écrire également

$$\mu \propto \left\langle \psi_i \left| H_{DE} \left[ \sum_f |\psi_f\rangle \langle \psi_f| \delta(E_f - E_i - E) \right] H_{DE} \right| \psi_i \right\rangle$$

On reconnaît alors entre crochets l'opérateur densité d'états électroniques d'énergie  $E' = E + E_i$ ,  $\hat{\rho}(E')$ , ce qui permet d'écrire

$$\mu \propto \langle \psi_i | H_{DE} \hat{\rho}(E') H_{DE} | \psi_i \rangle$$

et, en faisant intervenir la fonction de Green monoélectronique du système,  $G$ , on a

$$\mu \propto \text{Im} \langle \psi_i | H_{DE} G(E') H_{DE} | \psi_i \rangle$$

<sup>30</sup>On suppose que les atomes d'une couche sont identiques, sinon il faudrait encore séparer la somme en plusieurs termes.

<sup>31</sup>En travaillant à très basse température, il ne reste plus que le désordre structural.

On rappelle [141] que  $G(E') = (E' - H_f + i\varepsilon)^{-1}$ ,  $H_f$  étant l'hamiltonien monoélectronique correspondant à l'état final<sup>32</sup> et  $\varepsilon$  un temps de vie (qui tend vers zéro) et que la densité d'états électroniques est donnée par<sup>33</sup>

$$\rho(E) = -\frac{2}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int \text{Im } G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) d\mathbf{r} \quad \text{avec} \quad G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \langle \mathbf{r} | G(E) | \mathbf{r}' \rangle$$

Le problème revient donc à calculer  $G$ . Pour cela, on écrit  $H_f = H_0 + V$ , où  $H_0$  est l'hamiltonien correspondant à un électron libre<sup>34</sup> et  $V$  le potentiel auquel est soumis le photoélectron. On peut alors écrire [142]  $G = (1 - G_0 V)^{-1} G_0$  où  $G_0$  est la fonction de Green correspondant à  $H_0$  : c'est le propagateur correspondant à un électron libre.

On peut résoudre cette équation de manière exacte, connaissant  $G_0$  et  $V$ , c'est ce que l'on appelle alors un calcul de *diffusion multiple complète* (en anglais FMS : *Full Multiple Scattering*). On peut également faire un développement en série, en écrivant

$$G = G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots$$

Ce développement est appelé *développement de diffusion multiple* (*Multiple Scattering expansion* en anglais). Il faut déterminer le potentiel  $V$  ressenti par le photoélectron. On a  $V = V_{\text{coul}} + \Sigma(E')$  où  $V_{\text{coul}}$  est le potentiel coulombien<sup>35</sup> et  $\Sigma(E')$  la *self energy*<sup>36</sup>, qui dépend de l'énergie  $E'$  du photoélectron<sup>37</sup>. Cette *self energy* est l'équivalent du potentiel d'échange-corrélation de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'état fondamental (cf. chapitre V).

On utilise, pour le potentiel électrostatique, l'approximation dite de *muffin-tin*. Cela revient à prendre un potentiel à symétrie sphérique autour de chaque atome et à avoir un potentiel constant dans les interstices. Une illustration de potentiel muffin-tin à deux dimensions est donnée figure 7 et permet de comprendre l'origine de cette appellation.

Cela permet d'écrire le potentiel comme un fond constant superposé à une somme de termes non nuls uniquement à l'intérieur d'une sphère centrée sur chaque atome<sup>38</sup>

$$V_{\text{coul}} = U_{\text{int}} + U_a + \sum_i U_i$$

où  $U_{\text{int}}$  est le potentiel interstitiel (constant),  $U_a$  est le potentiel de l'atome absorbant et  $U_i$  celui de l'atome environnant  $i$ .

Le propagateur à un électron (fonction de Green) peut alors s'écrire [143]

$$G = G_a + \sum_i G_a t_i G_a + \sum_{i,j} G_a t_i G_0 t_j G_a + \sum_{i,j,k} G_a t_i G_0 t_j G_0 t_k G_a + \dots$$

<sup>32</sup>Cet « hamiltonien » n'en est pas réellement un. Il s'agit en fait de l'opérateur intervenant dans l'équation de Dyson à un électron, dont les excitations monoélectroniques (quasiparticules) sont solutions.

<sup>33</sup>Le facteur deux provient du spin de l'électron.

<sup>34</sup>Sans même considérer l'atome absorbant qui a émis le photoélectron.

<sup>35</sup>Celui-ci comprend un terme d'interaction avec les noyaux et la densité de charge électronique (terme de Hartree, cf. chapitre V).

<sup>36</sup>Nous conservons le terme anglais pour plus de clarté.

<sup>37</sup>Rappelons que l'on utilise une théorie à un électron alors que l'on a un système à plusieurs électrons en interaction, d'où l'intervention de cette *self energy*.

<sup>38</sup>Pour cela on peut se passer de l'hypothèse de potentiels à symétrie sphérique dans chaque sphère. Le calcul qui suit reste valable avec des potentiels anisotropes.

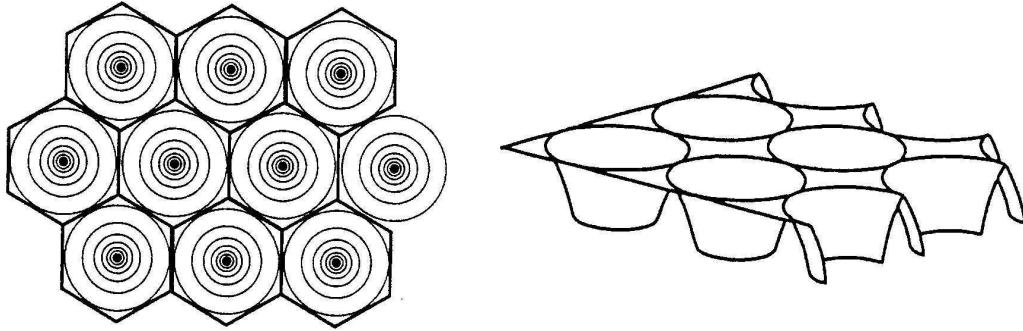


FIG. 7 – Illustration d'un potentiel de type muffin-tin à deux dimensions.

où  $G_a$  est le propagateur de l'électron dans le potentiel de l'atome absorbant et  $t_i$  l'opérateur de diffusion au niveau de l'atome  $i$ . Le calcul de  $G$  revient donc à considérer que le photoélectron parcourt un *chemin de diffusion* avant de revenir au niveau de l'atome absorbant<sup>39</sup>. Après avoir été créé au niveau de l'atome absorbant, l'électron se propage vers l'atome  $i$  (terme  $G_a$ ) où il est diffusé ( $t_i$ ) et se propage librement vers l'atome  $j$  (terme  $G_0$ ) où il est à nouveau diffusé ( $t_j$ ) etc. avant de revenir sur l'atome absorbant ( $G_a$ ). Pour obtenir  $G$ , il faudrait sommer sur tous les chemins de diffusion possibles, que l'on note  $\Gamma$  :

$$G = \sum_{\Gamma} G_{\Gamma}$$

Cette écriture permet d'exprimer le paramètre EXAFS  $\chi(k)$  sous la forme [140, 144, 145]

$$\chi(k) = \sum_{\Gamma} \chi_{\Gamma}(k)$$

$$\text{avec } \chi_{\Gamma}(k) = \frac{S_0^2}{kR_{\Gamma}^2} \exp(-2k^2\sigma_{\Gamma}^2) \exp\left(-\frac{2R_{\Gamma}}{\lambda(k)}\right) |f_{\text{eff}}^{\Gamma}(k)| \sin[2kR_{\Gamma} + \phi_{\Gamma}(k)]$$

Cette expression généralise celle vue précédemment où l'on ne considérait que des rétrodiffusions simples. Ici, on a une formule du même type, valable quel que soit le chemin de diffusion, qui permet donc de tenir compte des diffusions multiples.  $R_{\Gamma}$  représente la demi-longueur du chemin,  $\phi_{\Gamma}(k)$  est le déphasage (dû aux diffusions et à l'atome absorbant),  $\sigma_{\Gamma}$  est un facteur de type Debye-Waller<sup>40</sup> introduit « à la main »,  $\lambda(k)$  est un facteur de décroissance lié à la partie imaginaire de la self energy et enfin,  $f_{\text{eff}}^{\Gamma}(k)$  est l'amplitude effective de diffusion. Le vecteur d'onde  $k$  est ici défini par rapport au niveau de Fermi  $E_F$  de l'échantillon (cf. figure 8), soit, pour une énergie incidente  $E$  des rayons X et une énergie  $E_i$  pour le niveau de cœur

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - E_0 \quad \text{avec} \quad E_0 = E_F - E_i$$

À haute énergie, c'est-à-dire pour la partie EXAFS du spectre d'absorption, le développement de  $\chi(k)$  en somme de  $\chi_{\Gamma}(k)$  sur tous les chemins de diffusion converge assez rapidement. On peut donc tronquer la somme en ne considérant qu'un nombre fini de chemins. De plus, les différents termes de l'équation donnant  $\chi_{\Gamma}(k)$  sont calculables, ce qui permet de faire des simulations d'EXAFS.

<sup>39</sup>L'atome absorbant peut être une étape intermédiaire du chemin de diffusion.

<sup>40</sup> $\sigma_{\Gamma}^2$  est la variation quadratique moyenne de la longueur du chemin.

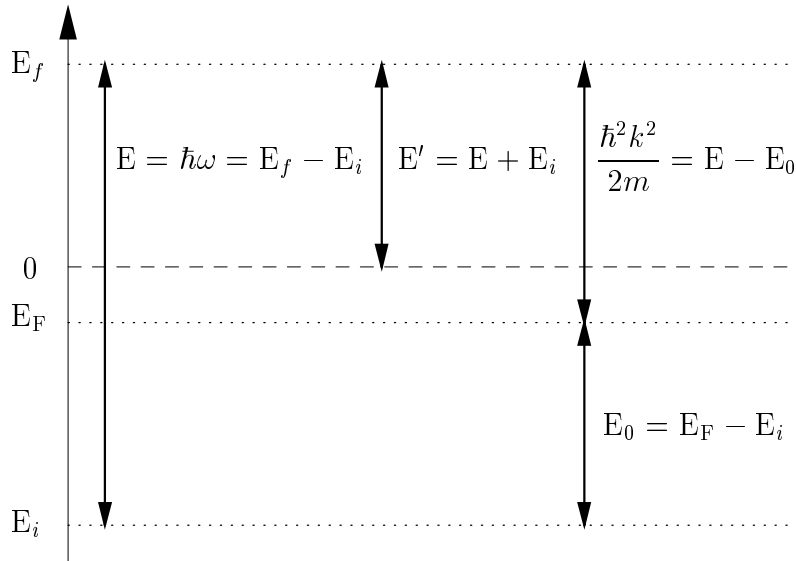


FIG. 8 – Les différentes énergies qui interviennent en absorption X.

### III.2 Calculs *ab initio* avec FEFF

FEFF8 [146] est un programme de calcul *ab initio*<sup>41</sup> de spectres d'absorption X. Il permet de simuler  $\mu(E)$  et  $\chi(k)$  à partir d'une structure donnée. Nous allons brièvement présenter les différentes étapes du calcul de  $\chi(k)$ .

La première étape consiste à calculer le potentiel coulombien  $V_{\text{coul}}$  créé par les atomes, que l'on prend sous la forme d'un potentiel muffin-tin. On peut tout simplement effectuer un recouvrement (et une moyenne) des densités atomiques (calculées par FEFF) ou bien, pour plus de précision, on peut effectuer un calcul auto-cohérent (self consistent en anglais) [146]. La boucle auto-cohérente est décrite figure 9.

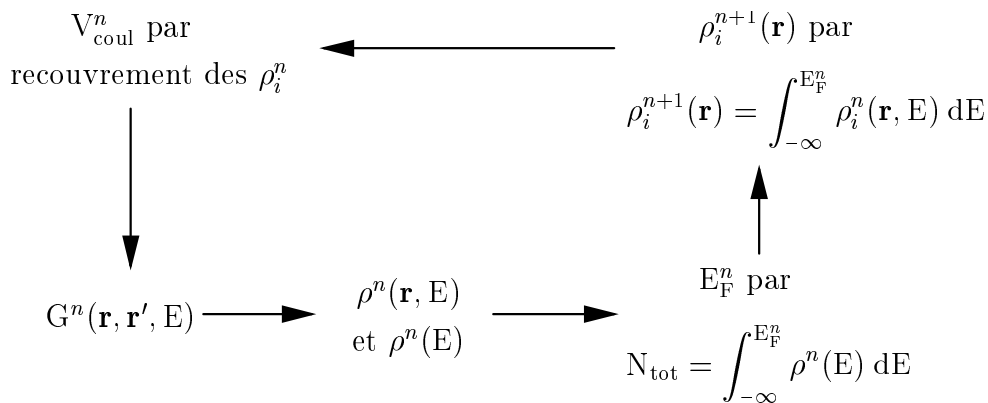


FIG. 9 – Boucle utilisée pour le calcul auto-cohérent des potentiels dans FEFF.

On commence par calculer  $V_{\text{coul}}$  par simple recouvrement des densités électroniques atomiques, avec les rayons  $R_i$  de chaque site vérifiant certains critères. Pour calculer  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  à partir de  $V_{\text{coul}}$ , on fait un calcul de diffusion multiple complète (cf. page 60), c'est-à-dire que l'on fait une inversion de matrice sur un agrégat de

<sup>41</sup>Ce terme est expliqué au début du chapitre V.

taille donnée (environ 30 atomes). On détermine alors  $\rho(\mathbf{r}, E)$  à partir de  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)$  puis la densité d'états électroniques  $\rho(E)$  par

$$\rho(E) = \int \rho(\mathbf{r}, E) d\mathbf{r}$$

À l'aide de  $\rho(E)$ , on peut ensuite calculer le niveau de Fermi de l'échantillon, en remplissant les états électroniques avec les  $N_{\text{tot}}$  électrons du système. Le niveau de Fermi permet alors de calculer la densité électronique sur chaque site,  $\rho_i(\mathbf{r})$ , par intégration de  $\rho_i(\mathbf{r}, E)$ . Cela donne donc une nouvelle densité électronique. Au final, le calcul doit converger.

Le calcul auto-cohérent des potentiels est long à cause de l'étape d'inversion de matrice (FMS). Pour gagner du temps, on prend le même potentiel pour plusieurs atomes. Par exemple, on prendra un potentiel `pot1` pour tous les premiers voisins de l'atome absorbant et un potentiel `pot2` pour les seconds voisins et tout le reste. Ou encore, on prendra le même potentiel pour tous les atomes d'un certain élément, quelle que soit leur position. Ceci est une approximation, qui peut paraître grossière, tout comme le fait de considérer des potentiels muffin-tin peu réalistes<sup>42</sup>, mais en fait le photoélectron, à haute énergie, n'est pas très sensible aux détails du potentiel. Le calcul auto-cohérent des potentiels possède tout de même l'avantage de bien estimer les transferts de charge entre les atomes, de bien relaxer l'atome absorbant avec son trou et de donner une estimation correcte du niveau de Fermi  $E_F$ . Dans le cas non auto-cohérent, ce dernier est estimé à partir du gaz d'électrons à la densité interstitielle moyenne.

Le potentiel total ressenti par le photoélectron est alors obtenu en ajoutant la self energy  $\Sigma$ , pour laquelle il y a plusieurs choix. On prend par défaut l'expression de Hedin-Lundqvist [147, 148] qui est une expression locale :

$$\Sigma = \Sigma_{\text{HL}}(E, \rho(\mathbf{r}))$$

La partie imaginaire de  $\Sigma$  permet de connaître  $\lambda(k)$  et on peut également estimer le facteur de réduction d'amplitude  $S_0^2$  [140].

Le programme calcule ensuite les déphasages pour chaque potentiel et les éléments de matrice dipolaire électrique (afin d'avoir  $\mu_0(E)$ ). Il est également possible de faire un calcul FMS (sur un agrégat limité autour de l'atome absorbant) pour le XANES. Le programme procède à l'énumération des chemins de diffusion d'une longueur inférieure à  $2R_{\text{max}}$  et avec un nombre de sites diffuseurs inférieur à  $n_{\text{leg}}$ . Les chemins sont alors filtrés une première fois rapidement<sup>43</sup>. Un deuxième filtrage est ensuite effectué : le programme calcule plus précisément les amplitudes effectives de diffusion pour chaque chemin et ne garde que les chemins les plus importants. Il reste à calculer les déphasages pour chaque chemin, à partir des déphasages partiels. Enfin, FEFF peut estimer le facteur Debye-Waller global à partir de la température et de la température de Debye de l'échantillon. Le spectre EXAFS  $\chi(k)$  est finalement construit à partir des  $\chi_{\Gamma}(k)$  de chaque chemin.

FEFF8 est un outil puissant qui, avec la formulation actuelle de l'EXAFS, donne généralement d'excellents résultats, en très bon accord avec les spectres EXAFS

<sup>42</sup>Surtout dans le cas de la liaison covalente qui est très directionnelle.

<sup>43</sup>En calculant l'amplitude de chaque chemin, dans l'approximation onde plane et en ne gardant que ceux dont l'amplitude est supérieure à un certain pourcentage de l'amplitude maximale.



expérimentaux (cf. figure 10), sans faire intervenir un grand nombre de paramètres ajustables. L'un des paramètres sur lequel on peut jouer et qui a une incidence notable sur le spectre EXAFS est la valeur de l'énergie de seuil  $E_0$ . Le niveau de Fermi est déterminé à quelques fractions d'eV près et, surtout, la détermination expérimentale de l'énergie de seuil (cf. plus loin) se fait avec une large incertitude (quelques eV), ce qui fait que l'on peut tolérer un  $\Delta E_0$  du même ordre que cette incertitude.

L'EXAFS est une technique remarquable, qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement local d'un type d'atomes, avec une précision d'environ 0,02 Å sur les distances et de  $\pm 1$  sur les nombres de voisins.

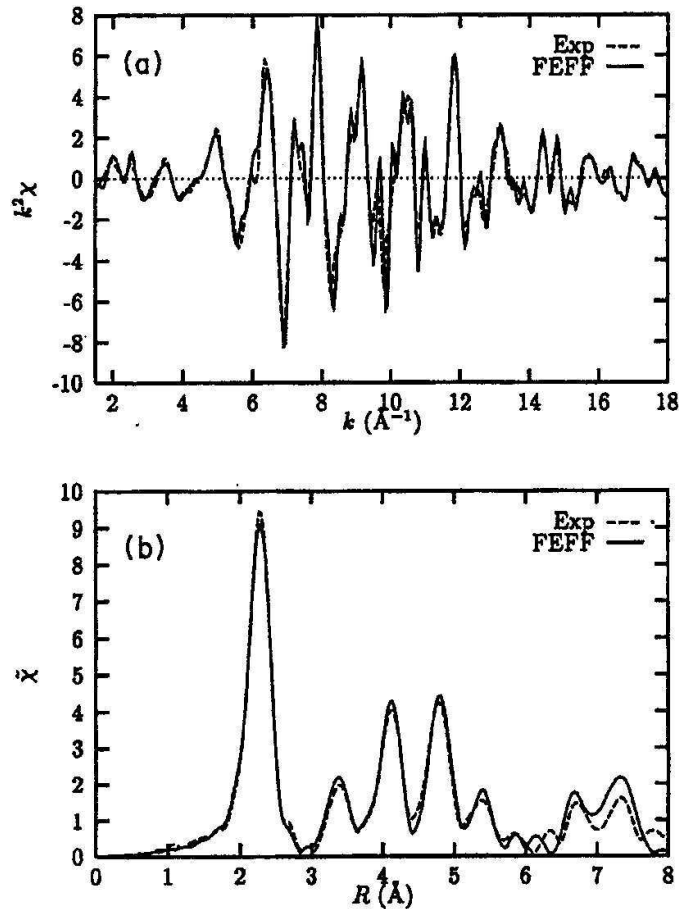


FIG. 10 – Exemple de comparaison expérience-simulations avec FEFF pour un échantillon de cuivre. En haut,  $k^2\chi(k)$  et en bas,  $\tilde{\chi}$ , la transformée de Fourier de  $k^2\chi(k)$ . D'après Zabinsky *et al.* [145].

### III.3 Analyse des spectres EXAFS

Voyons maintenant comment on procède effectivement pour déterminer un environnement local dans un échantillon en combinant les mesures expérimentales et les simulations.

Tout d'abord, nous allons nous intéresser à la transformée de Fourier  $g(r)$  du paramètre EXAFS  $\chi(k)$ . Nous allons montrer que  $g(r)$  est une *pseudo-distribution radiale de paire*, c'est-à-dire qu'elle donne des informations sur les couches de voisins autour de l'atome absorbant.

La transformée de Fourier (TF) calculée  $g(r)$  n'est pas la TF exacte de  $\chi(k)$ . En effet, pour cela, il faudrait prendre  $]-\infty, +\infty[$  comme intervalle d'intégration, donc disposer de  $\chi(k)$  pour toutes les valeurs de  $k$ . En pratique, on utilise une fenêtre d'intégration  $W(k)$ , non nulle sur une largeur finie (extension du signal EXAFS). De plus, on multiplie le signal expérimental (ou simulé) par  $k^n$  ( $n = 1, 2$  ou  $3$  généralement) afin d'avoir un meilleur signal pour  $|g(r)|$ . On multiplie souvent par  $k^3$  car dans la formule EXAFS on a un facteur  $1/k$  et  $|F_j(k)|$  est environ proportionnel à  $1/k^2$  sur l'intervalle considéré. Pour ce calcul, on part de l'expression théorique de  $\chi(k)$  de la page 59, qui ne tient compte que des rétrodiffusions simples. On a donc

$$g(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(k) k^n \chi(k) e^{ikr} dk$$

En condensant l'expression de  $\chi(k)$  sous la forme

$$\chi(k) = \sum_j \mathcal{F}_j(k) \sin [2kR_j + \phi_j(k)]$$

et en considérant que sur le domaine de  $k$  qui nous intéresse,  $\phi_j(k) \simeq -2a_jk$ , on peut écrire

$$g(r) = \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} W(k) k^n \mathcal{F}_j(k) e^{ikr} \sin [2k(R_j - a_j)] dk$$

soit, en posant  $A_j(k) = W(k) k^n \mathcal{F}_j(k)$ ,

$$g(r) = \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} A_j(k) \sin [2k(R_j - a_j)] e^{ikr} dk$$

On utilise alors la propriété que la TF d'un produit de deux fonctions est égale à la convoluée des deux TF, c'est-à-dire

$$\left( \widetilde{fg} \right) (r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \widetilde{f} \otimes \widetilde{g} \right) (r)$$

où  $\widetilde{f}(r)$  représente la TF de  $f(k)$ . Si l'on note

$$\sin_j(k) = \sin [2k(R_j - a_j)] \quad \text{et} \quad \delta_{r_0}(r) = \delta(r - r_0)$$

on a alors  $\widetilde{\sin}_j(r) = \frac{\sqrt{2\pi}}{2i} [\delta_{-2(R_j - a_j)}(r) - \delta_{2(R_j - a_j)}(r)]$

Comme  $(f \otimes \delta_{r_0})(r) = f(r - r_0)$ , on obtient

$$\begin{aligned} g(r) &= \sum_j \left( \widetilde{A_j \sin_j} \right) (r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_j \left( \widetilde{A_j} \otimes \widetilde{\sin_j} \right) (r) \\ &= \frac{1}{2i} \sum_j \left[ \widetilde{A_j} \otimes \delta_{-2(R_j - a_j)} - \widetilde{A_j} \otimes \delta_{2(R_j - a_j)} \right] (r) \end{aligned}$$

soit  $g(r) = \frac{1}{2i} \sum_j \left( \widetilde{A_j} [r + 2(R_j - a_j)] - \widetilde{A_j} [r - 2(R_j - a_j)] \right)$

En pratique, on visualise  $|g(r)|$  pour  $r > 0$ , ce qui signifie que pour avoir des pics pour  $r_j = 2(R_j - a_j)$ , il faut que  $|\widetilde{A_j}(r)|$  soit bien piqué autour de 0. En multipliant par  $k^n$  le signal expérimental et en choisissant une bonne fenêtre  $W(k)$ , on s'est arrangé, en principe, pour que  $A_j(k)$  dépende le moins possible de  $k$ . Ainsi, si  $A_j(k)$  varie lentement en fonction de  $k$ , alors  $|\widetilde{A_j}(r)|$  sera bien piqué en 0 et lorsqu'on

observera  $|g(r)|$  pour  $r > 0$ , on aura bien des informations sur la distribution radiale de paire, c'est-à-dire un pic pour chaque  $r_j = 2(R_j - a_j)$ <sup>44</sup>.

Pour  $r > 0$ , on peut négliger  $\widetilde{A}_j[r + 2(R_j - a_j)]$ , puisque la fonction ne prend des valeurs importantes qu'autour de 0. L'intensité  $I_j$  du pic correspondant à  $r_j$  est alors

$$I_j = \frac{1}{2} \left| \widetilde{A}_j(0) \right|$$

Or on a posé

$$A_j(k) = W(k) k^n \frac{N_j}{k R_j^2} S_0^2 |F_j(k)| \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(k)}\right)$$

donc  $A_j(k)$  et  $\widetilde{A}_j(r)$  sont proportionnels à  $N_j$ . Il en résulte que l'intensité des pics de  $g(r)$  est aussi proportionnelle à  $N_j$ .

En fait, il faut tenir compte des diffusions multiples et utiliser la formule généralisée de la page 61 pour  $\chi(k)$ . On peut donc avoir des pics de  $|g(r)|$  qui ne correspondent pas à des couches de voisins. De plus, on visualise le module de  $g(r)$  (qui est en fait une fonction à valeurs complexes) et le module d'une somme n'est pas égal à la somme des modules. Ainsi, on peut avoir un phénomène d'interférences entre les différents pics de  $g(r)$ . Enfin, les pics apparaissent décalés, à cause de la phase  $\phi_j(k)$  (terme  $a_j$ ). Tout cela complique l'interprétation physique directe de  $|g(r)|$  et c'est pourquoi on la nomme *pseudo-distribution radiale de paire*. Néanmoins, cette fonction apporte des informations et il est important, lorsqu'on compare un spectre EXAFS expérimental à des simulations, de chercher un bon accord, à la fois pour  $\chi(k)$  et pour  $|g(r)|$ <sup>45</sup>.

La détermination d'un environnement par confrontation expérience-simulations se fait donc de la manière suivante. On simule avec FEFF, en imaginant une structure hypothétique, le signal EXAFS  $\chi(k)$ . On le compare au spectre expérimental  $\chi_{\text{exp}}(k)$  et on compare également les transformées de Fourier. S'il y a un bon accord, alors la structure est *peut-être* la bonne. En effet, il n'y a absolument pas unicité d'un environnement pour un spectre EXAFS donné. Pour améliorer l'accord entre la simulation et l'expérience, en plus de modifier la structure, on peut jouer sur certains paramètres, comme un décalage de l'énergie de seuil ( $\Delta E$ ) ou le facteur de réduction d'amplitude ( $S_0^2$ ), etc. On peut faire un ajustement « à la main » ou bien utiliser le programme FEFFIT qui permet de trouver les valeurs des paramètres ajustables qui donnent le meilleur accord possible.

Comme on le verra, pour ce travail, on a souvent privilégié une démarche où interviennent le moins possible de paramètres d'ajustement, afin de s'approcher le plus possible d'un calcul *ab initio*. L'accord entre spectre expérimental et spectre simulé ainsi trouvé n'est donc pas forcément le meilleur qui soit, mais nous pensons qu'il est suffisamment satisfaisant et qu'un affinement supplémentaire à l'aide de tout un ensemble de paramètres<sup>46</sup> n'apporte pas grand chose. Toujours est-il que pour exploiter des résultats expérimentaux d'EXAFS, il faut faire des simulations et avoir une idée de l'environnement local dans l'échantillon. On peut également

<sup>44</sup>Le facteur 2 est habituellement inclus dans l'échelle des  $r$ , les pics sont donc situés à  $R_j - a_j$ .

<sup>45</sup>Par la suite on notera simplement  $g(r)$  en sachant que l'on parle du module  $|g(r)|$ .

<sup>46</sup>Qui sont souvent fortement corrélés.

déduire des informations directement d'après la pseudo-distribution radiale de paire expérimentale, mais cela reste nécessairement moins précis.

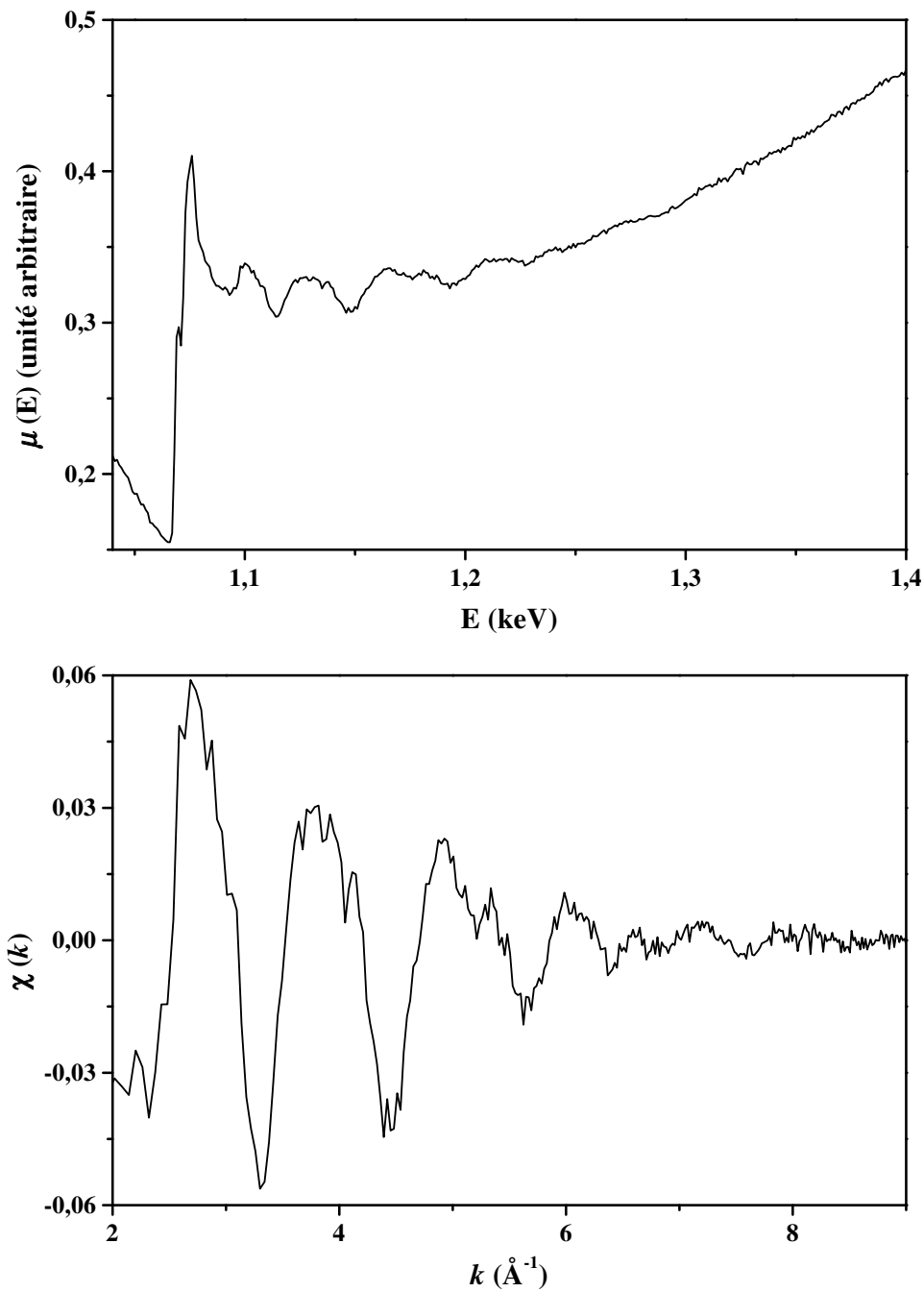


FIG. 11 – Exemple de spectre d'absorption X expérimental (en haut) et signal EXAFS obtenu après extraction (en bas).

Nous allons maintenant voir comment on passe du spectre d'absorption expérimental  $\mu(E)$  au spectre EXAFS  $\chi(k)$  (cf. figure 11). On a défini le paramètre EXAFS par

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

où  $\mu_0(E)$  est l'absorption de l'atome isolé, sans structure fine. En fait, cela suppose que l'absorption ne provient que de transitions électroniques à partir du niveau de cœur qui correspond au seuil. Or une partie de l'absorption est due à des transitions à partir de niveaux moins profonds. Pour extraire correctement  $\chi(E)$ , il faut donc enlever le fond dû aux autres absorptions et on a

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$$

où  $\Delta\mu_0(E) = \mu_0(E) - \mu_1(E)$  représente  $\mu_0(E)$  diminué du fond  $\mu_1(E)$ , extrapolé à partir de l'absorption avant le seuil. Cette extrapolation peut se faire à l'aide de polynômes ou d'autres fonctions censées représenter le fond d'absorption X.

Nous avons testé plusieurs façons d'extraire le paramètre EXAFS à partir de  $\mu(E)$ . Nous avons choisi d'utiliser le logiciel WINXAS pour effectuer cette tâche ainsi que pour le calcul des pseudo-distributions radiales de paire. Nous allons décrire deux méthodes différentes que propose WINXAS pour passer de  $\mu(E)$  à  $\chi(k)$ .

La première méthode consiste à utiliser deux polynômes,  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , pour enlever le fond.  $\mu_1$  est l'extrapolation de l'absorption avant le seuil et  $\mu_2$  sert à ajuster l'absorption après le seuil (cf. figure 12 en haut). En faisant

$$\mu'(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_2(E) - \mu_1(E)}$$

on supprime le fond et on normalise le spectre par rapport au saut d'absorption<sup>47</sup>. Loin du seuil,  $\mu(E)$  perd sa structure et tend vers  $\mu_2(E)$  donc  $\mu'(E)$  tend vers 1 (cf. figure 12 au milieu). Ensuite, il faut déterminer l'énergie de seuil  $E_0$  pour passer de la variable  $E$  à  $k$  (cf. figure 12 en bas). Comme on l'a signalé, il est difficile de savoir à quoi correspond cette énergie sur le spectre expérimental. Pour  $E = E_0$  le rayonnement a juste assez d'énergie pour exciter l'électron de cœur au niveau de Fermi. Cela devrait correspondre au début du seuil d'absorption<sup>48</sup>. Cependant, on prend souvent pour  $E_0$  (et c'est notre cas) le point d'inflexion du seuil d'absorption<sup>49</sup>. Il y a donc une incertitude relativement importante (quelques eV) sur la détermination expérimentale de l'énergie de seuil.

Enfin, on obtient  $\chi(k)$  en enlevant l'absorption de l'atome isolé. Comme celle-ci n'est pas connue, on enlève un fond lentement variable  $\mu_{at}(k)$  qui peut être modélisé avec des polynômes ou des splines<sup>50</sup> :

$$\chi(k) = \mu'(k) - \mu_{at}(k)$$

ce qui revient à faire

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu_0(k)}$$

$\Delta\mu_0$  au dénominateur dépend bien de l'énergie (ou de  $k$ ) mais le problème est qu'il est obtenu par une extrapolation de l'absorption avant le seuil qui peut s'avérer

<sup>47</sup> On a  $\mu'(E) = 1$  lorsque  $\mu_2(E) = \mu(E)$ .

<sup>48</sup> Pour les semi-conducteurs, le début du saut d'absorption ne correspond pas au niveau de Fermi puisqu'il y a un gap.

<sup>49</sup> Cela se justifie dans le cas d'un métal où l'on devrait observer un saut d'absorption discontinu à  $E_0$  qui donne en fait, à cause de la résolution expérimentale, une courbe continue dont le point d'inflexion correspond à l'énergie du saut.

<sup>50</sup> Polynômes se raccordant avec certaines conditions de continuité.

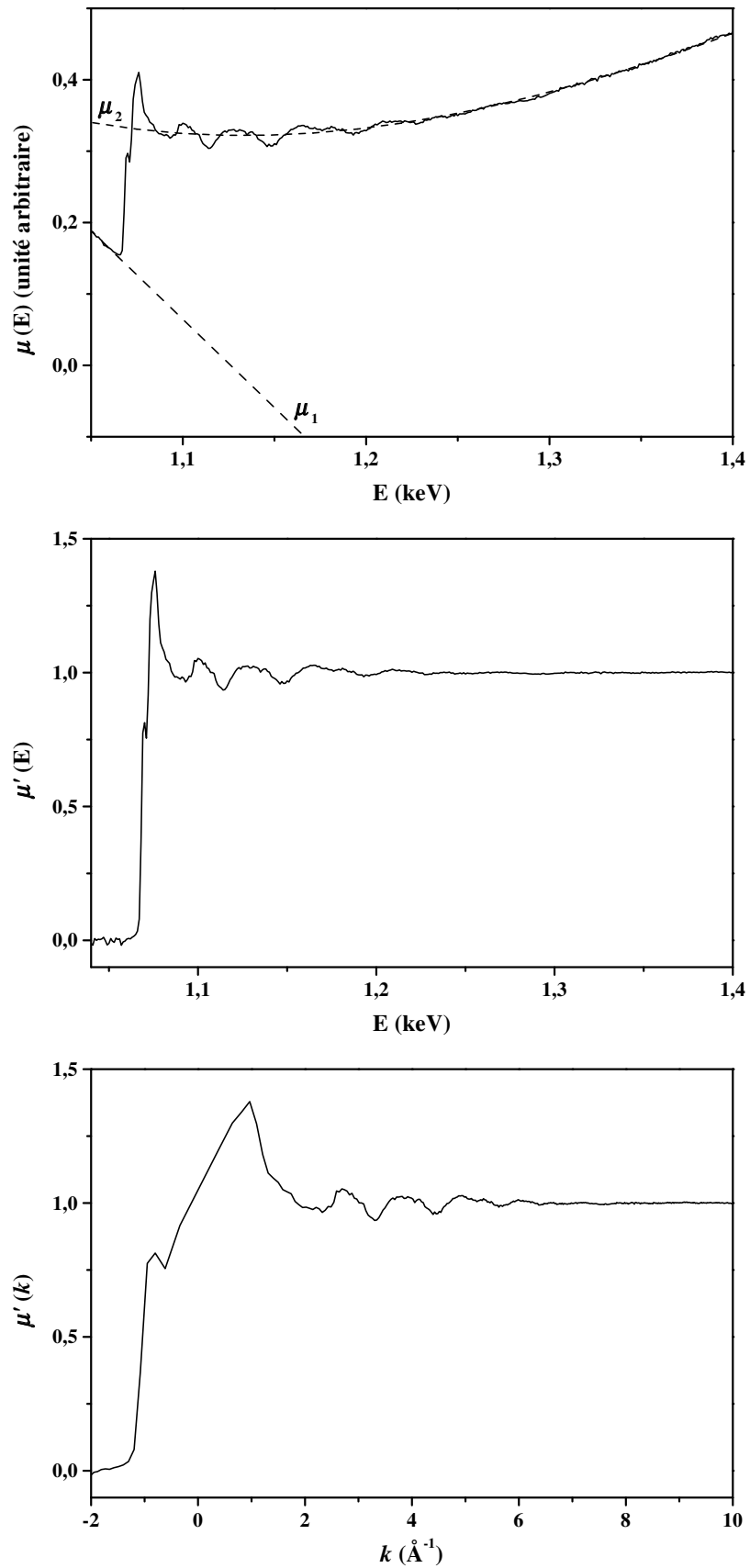


FIG. 12 – Les différentes étapes d'extraction du signal EXAFS  $\chi(k)$  à partir du spectre d'absorption expérimental  $\mu(E)$ .

très hasardeuse loin du seuil. Il est parfois plus sage (et plus simple) d'utiliser une autre méthode qui revient à calculer  $\chi(E)$  par

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

Pour cela, on commence par enlever le fond d'absorption avant le seuil, par extrapolation :

$$\mu'(E) = \mu(E) - \mu_1(E)$$

On normalise ensuite  $\mu'$  par le saut d'absorption en calculant

$$\mu''(E) = \frac{\mu'(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

où  $\Delta\mu_0(E_0)$  est une estimation du saut d'absorption<sup>51</sup>. Il reste alors à déterminer l'énergie de seuil  $E_0$  et à soustraire un fond « atomique » lisse pour obtenir

$$\chi(k) = \mu''(k) - \mu_{\text{at}}(k)$$

Il est important d'essayer plusieurs extractions différentes pour un même spectre expérimental afin d'être sûr qu'il n'y a pas d'artefact dû à l'extraction. De même, il faut être conscient qu'il reste nécessairement une incertitude due à l'extraction : incertitude sur  $E_0$ , donc sur l'échelle des  $k$  et incertitude sur les intensités (extrapolation loin du seuil ou estimation du saut d'absorption).

### III.4 Aspect expérimental

Pour clore ce chapitre sur l'EXAFS, nous allons dire quelques mots sur la mise en œuvre expérimentale de cette technique.

L'obtention d'un spectre expérimental d'absorption X nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron. En effet, il faut avoir accès à une large gamme de rayons X suffisamment intenses. Les expériences d'EXAFS ont été effectuées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique (LURE) d'Orsay, sur la ligne SA32 de l'anneau Super-ACO et sous l'encadrement de Anne-Marie Flank et Pierre Lagarde.

Le faisceau de rayons X est focalisé par un miroir torique (énergie de coupure d'environ 3,5 keV) puis passe par un monochromateur à deux cristaux. Plusieurs cristaux sont utilisables selon la gamme d'énergie souhaitée : béryls (de 0,8 à 1,5 keV), quartz (de 1,5 à 1,8 keV), InSb (au-delà de 1,8 keV), Ge (au-delà de 2,1 keV) et Si (au-delà de 2,4 keV). La résolution dépend du cristal utilisé comme monochromateur mais reste inférieure à 0,7 eV. Le diamètre du faisceau au point de focalisation est d'environ 0,5 mm.

Pour les échantillons obtenus par dépôt d'agrégats à Lyon, on utilise un dispositif de transfert ultra-vide pour transférer l'échantillon de notre laboratoire au LURE, sans remise à l'air. Par contre, les échantillons de clathrates, qui se présentent sous forme de poudre sont préparés au LURE. Les mesures se font sous vide<sup>52</sup> ou sous

<sup>51</sup>Celui-ci ne correspond pas tout à fait à  $\Delta\mu_0(E_0)$  puisqu'on n'a pas encore déterminé  $E_0$ .

<sup>52</sup>Pression de l'ordre de  $10^{-5}$  torr pour les échantillons classiques.

ultra-vide<sup>53</sup> et les échantillons peuvent être refroidis jusqu'à la température de l'hélium liquide ( $\simeq 20$  K).

Le principe d'obtention d'un spectre d'absorption X est simple : on éclaire l'échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatique obtenu à partir du faisceau blanc du synchrotron, en faisant tourner un monochromateur à deux cristaux. On mesure le flux incident  $I_0$  avant l'échantillon<sup>54</sup>, puis le flux transmis  $I_T$  derrière l'échantillon et on a ainsi accès au coefficient d'absorption  $\mu(E)$  par

$$\mu(E) \propto \ln \frac{I_0(E)}{I_T(E)}$$

Il peut être délicat, voire impossible, de mesurer directement le flux transmis, c'est pourquoi on utilise souvent des modes de détection indirects. Le processus d'absorption X crée un trou dans une couche électronique profonde de l'atome. Ce trou possède une certaine durée de vie et il va y avoir relaxation, soit par processus Auger, soit par fluorescence (un électron d'un niveau supérieur effectue une transition radiative vers l'état de cœur vide). Ces deux processus de relaxation ne dépendent pas de l'énergie du photon qui a créé le trou, ils reflètent donc, pour chaque énergie du rayonnement incident, la probabilité de créer un trou. Ainsi, l'émission d'électrons<sup>55</sup> et la fluorescence sont proportionnelles à l'absorption X et leur mesure permet d'accéder au coefficient d'absorption par

$$\mu(E) \propto \frac{I(E)}{I_0(E)}$$

où  $I(E)$  est soit l'intensité du courant de fuite d'électrons, soit l'intensité du rayonnement de fluorescence. Dans notre cas, nous avons utilisé ces méthodes de mesure indirectes<sup>56</sup>.

Un schéma du dispositif expérimental utilisé est donné figure 13. Pour plus de détails concernant cet aspect expérimental, on pourra consulter la littérature [149].

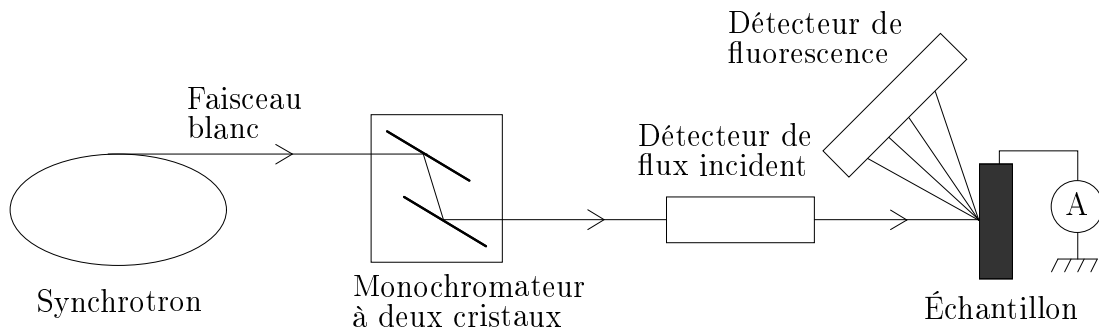


FIG. 13 – Schéma de principe d'une ligne d'EXAFS.

<sup>53</sup>Pression de l'ordre de  $10^{-9}$  torr.

<sup>54</sup>Cette mesure peut se faire à l'aide d'une chambre à ionisation ou, dans notre cas, à l'aide du rendement photoélectrique total (cf. plus loin) d'une feuille de polyuréthane recouverte de titane.

<sup>55</sup>Photoélectrons arrachés par le rayonnement X, électrons Auger, ou tous autres électrons secondaires.

<sup>56</sup>Pour la fluorescence, on utilise un détecteur multi-éléments constitué de sept détecteurs au germanium intrinsèque.





## IV Diffraction X

La diffraction de rayons X permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline d'un matériau. En effet, lorsqu'on envoie un faisceau de rayons X sur un cristal, il y a diffraction par les atomes du réseau et on obtient un diagramme de diffraction présentant des pics, nous renseignant sur la structure de l'échantillon.

### IV.1 Éléments de théorie

À l'aide d'une théorie très simple [150, 151] (théorie statique), on obtient la loi de Bragg, donnant les conditions d'interférences constructives (*i.e.* un pic dans le diagramme de diffraction) :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans cristallins d'indices de Miller ( $hkl$ ),  $\theta$  est l'angle que fait le faisceau incident de rayons X avec les plans ( $hkl$ ) (cf. figure 14),  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X<sup>57</sup> et  $n$  un entier relatif.

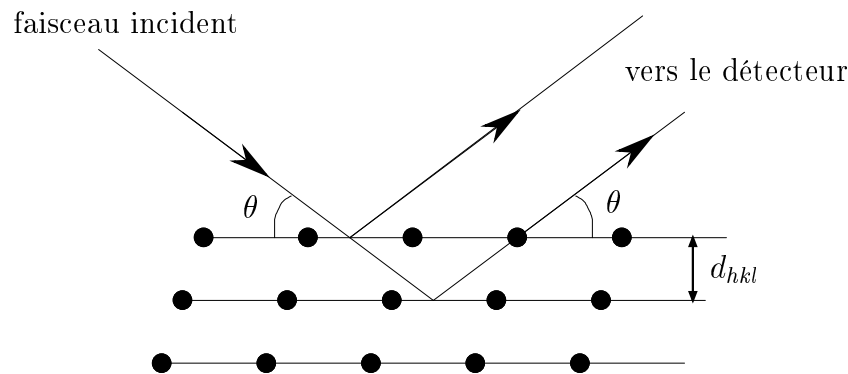


FIG. 14 – Schéma illustrant une réflexion de Bragg sur une famille de plans cristallins ( $hkl$ ).

Pour une énergie fixée, on peut obtenir un diagramme de diffraction en collectant les rayons X diffractés à différents angles  $\theta$ . Par exemple, la méthode des poudres permet d'obtenir les différents  $d_{hkl}$  d'un cristal, à partir des angles  $\theta_{hkl}$  donnant des pics sur le diagramme de dispersion angulaire et de remonter ainsi à sa structure cristalline.

On peut également travailler avec un faisceau blanc de rayons X (rayonnement synchrotron) et à  $\theta$  fixé. Dans ce cas, on compte le nombre de photons arrivant sur un détecteur situé dans une direction fixe par rapport au faisceau incident, en fonction de leur énergie  $E$  (dispersion d'énergie). Comme on a la relation  $\lambda = hc/E$ , on en déduit que l'on observe des pics pour

$$E_{hkl} = \frac{nhc}{2 d_{hkl} \sin \theta}$$

La présence de l'entier  $n$  fait apparaître des pics de diffraction qui sont des harmoniques et qui ne correspondent donc pas à une nouvelle distance inter-plans  $d_{hkl}$ ,

<sup>57</sup>Ceci correspond au cas où le faisceau de rayons X incident est monochromatique. La même formule s'applique dans le cas d'un faisceau polychromatique.

c'est pourquoi on omet souvent le  $n$  dans la formule ci-dessus. Ainsi, la détection de pics de diffraction à certaines énergies permet de déterminer les différents  $d_{hkl}$  correspondant au cristal.

La diffraction X en dispersion d'énergie ne permet pas d'exploiter l'intensité des pics car on peut avoir des orientations préférentielles et, comme on travaille à angle de déviation  $2\theta$  fixé, on ne peut pas se fier à l'intensité des pics. Avec la méthode de dispersion angulaire, en intégrant les pics du diagramme de diffraction sur le cercle correspondant à la déviation  $2\theta$ , on peut utiliser les intensités des pics. Cela permet alors d'avoir, en plus des informations sur la maille données par la position des pics, des informations sur la position des atomes à l'intérieur de la maille, via un *raffinement de Rietveld*.

## IV.2 Dispositif expérimental

Nous avons effectué des expériences de diffraction X sous pression, sur des échantillons de clathrates de silicium, de deux façons et à deux endroits différents. Au LURE, sur la ligne DW11, nous avons fait des mesures de diffraction en dispersion d'énergie, à partir d'un faisceau blanc de rayons X. À l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble, sur la ligne ID30, nous avons réalisé des mesures de diffraction en dispersion angulaire, à partir d'un faisceau monochromatique de rayons X. Nous allons brièvement décrire ces deux dispositifs ainsi que la manière dont l'échantillon est préparé.

L'échantillon est constitué de poudre de clathrates dans de l'huile de silicone qui sert de milieu transmetteur de pression, le but étant d'avoir une pression hydrostatique, homogène, sans contraintes uni-axiales. Cet échantillon est situé dans le trou percé d'un joint en acier inoxydable sur lequel viennent s'appuyer des enclumes de diamant (cf. figure 15).

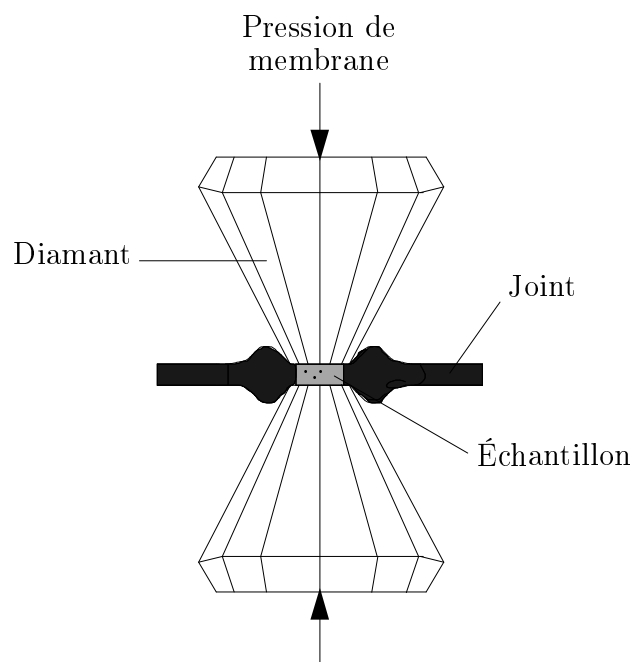


FIG. 15 – Schéma de la cellule haute pression à enclume de diamant.

On ajoute à l'échantillon quelques petites billes de rubis qui sont utilisées pour déterminer la pression qui règne dans l'échantillon. On peut parvenir à des pressions très élevées (jusqu'à 300 GPa selon l'enclume) à l'aide d'une cellule à enclume de diamant. Ces pressions sont généralement déterminées en mesurant le déplacement du pic de luminescence du rubis, qui est tabulé. On dispose de cette façon d'une mesure de pression *in situ*, pour une large gamme de pression.

Le dispositif expérimental de diffraction X en dispersion d'énergie est représenté schématiquement sur la figure 16. La cellule haute pression contenant l'échantillon peut se trouver à deux endroits selon que l'on souhaite acquérir un spectre de diffraction ou mesurer la pression. Lorsqu'on veut obtenir un spectre de diffraction, on place la cellule dans l'axe du faisceau blanc de rayons X. Le détecteur, situé à un angle fixe  $2\theta$  par rapport à la direction des rayons X incidents, mesure le nombre  $N$  de photons diffractés dans cette direction par l'échantillon, en fonction de leur énergie  $E$ . On obtient donc, pour chaque pression, un spectre  $N(E)$  qui présente des pics pour des énergies  $E_{hkl}$  vérifiant les conditions de Bragg.

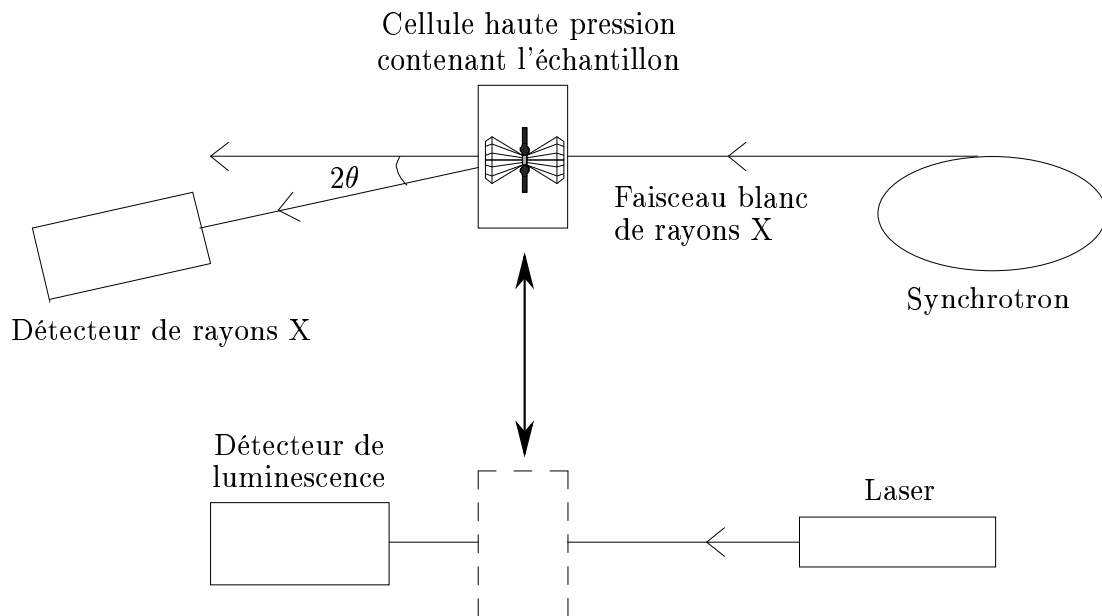


FIG. 16 – Schéma du dispositif expérimental de diffraction X haute pression, en dispersion d'énergie.

Dans le dispositif en dispersion angulaire, tout comme en dispersion d'énergie, la cellule peut se trouver à deux endroits, permettant soit de réaliser un spectre de diffraction, soit de mesurer la pression. Pour acquérir un spectre, la cellule est placée dans l'axe du faisceau de rayons X monochromatique et un détecteur plan en forme de disque, sensible aux rayons X va réagir à la quantité de photons reçus pour chaque angle de déviation  $2\theta$ . Il faut alors scanner le détecteur pour avoir un diagramme de diffraction angulaire, qui présente des anneaux pour les valeurs de  $2\theta$  satisfaisant à la relation de Bragg.



## V Simulations *ab initio*

Nous avons déjà vu, avec les simulations de spectres EXAFS, que les méthodes et les moyens de calcul actuels permettent de reproduire de manière théorique certaines observations expérimentales.

Convaincus de ce que peuvent apporter des simulations numériques, nous nous sommes intéressés au calcul de structures et de propriétés électroniques de différents systèmes. On verra que l'essentiel du calcul réside dans la détermination de la structure électronique d'un système polyélectronique. Avant d'expliquer comment se fait cette détermination, faisons une petite remarque sur la dénomination *ab initio*. On dit d'un calcul qu'il est *ab initio* ou de premier principe, lorsque celui-ci n'utilise pas de paramètre ajustable, mais uniquement des principes de physique de base. Dans notre cas, nous sommes censés partir uniquement de l'équation de Schrödinger vérifiée par notre système multiélectronique. Pourquoi censés ? Parce qu'en réalité de nombreuses approximations sont faites et que l'on introduit à cet effet un certain nombre de paramètres<sup>58</sup>. Nos simulations ne sont donc pas sans aucun paramètre ajustable, mais gardent leur appellation *ab initio* pour bien les différencier des méthodes empiriques ou semi-empiriques où un grand nombre de paramètres interviennent.

### V.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger de manière exacte pour un système à plusieurs électrons. Il nous faut donc utiliser une méthode nécessairement approximative, mais la plus précise possible, compte tenu des moyens informatiques dont on dispose et des buts recherchés. Dans notre cas, la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (en anglais DFT : *Density-Functional Theory*), qui donne de bons résultats pour une grande variété de systèmes, est tout à fait adaptée. Expliquons en quelques lignes en quoi consiste cette théorie qui a valu à W. Kohn le prix Nobel de chimie en 1998.

#### Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Avec  $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ , on peut écrire l'énergie comme une *fonctionnelle* de  $\psi$ ,  $E = E[\psi]$ , où  $\psi$  représente la fonction d'onde à N électrons et H l'hamiltonien du système polyélectronique. Pour un système à N électrons,  $\psi$  correspondant à l'état fondamental est déterminée par le potentiel extérieur  $v(\mathbf{r})$ , c'est-à-dire le potentiel ressenti par les électrons (chaque électron, en plus de ressentir  $v(\mathbf{r})$ , ressent le potentiel créé par tous les autres électrons). On peut donc écrire<sup>59</sup>

$$E = E[N, v(\mathbf{r})]$$

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [152] établit que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  de l'état fondamental correspond à un certain N et un unique  $v(\mathbf{r})$ <sup>60</sup>,

<sup>58</sup>Par exemple, le rayon de coupure pour les pseudo-potentiels ou la taille du maillage utilisé pour calculer des éléments de matrice, etc.

<sup>59</sup>L'état fondamental peut être en fait dégénéré, mais on peut toujours écrire E sous cette forme fonctionnelle.

<sup>60</sup>Le potentiel est défini à une constante près.

donc détermine toutes les propriétés de l'état fondamental. L'énergie  $E_0$  de l'état fondamental est par conséquent une *fonctionnelle de la densité électronique* :

$$E_0 = E_0[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

où  $T$  représente l'opérateur énergie cinétique des électrons,  $V$  le potentiel extérieur et  $V_{ee}$  le potentiel d'interaction entre les électrons. De plus, dans leur article [152], Hohenberg et Kohn démontrent un deuxième théorème, à savoir qu'il existe un principe variationnel qui s'applique à la fonctionnelle  $E[\rho]$ . D'après ce principe variationnel, on a pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}$

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$$

Remarquons qu'il faut que la densité d'essai  $\tilde{\rho}$  puisse venir d'une fonction d'onde antisymétrique correspondant à l'état fondamental d'un hamiltonien avec un certain potentiel  $v(\mathbf{r})$ , c'est-à-dire que  $\tilde{\rho}$  doit être *v-représentable*. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn nous dit qu'il y a une bijection entre les fonctions d'onde d'un état fondamental et les densités électroniques *v-représentables*.

On voit que la fonctionnelle  $E[\rho]$  fait intervenir  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  qui ne dépendent pas du potentiel extérieur et, avec  $V[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$ , on peut écrire

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho]$$

où  $F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$  est une fonctionnelle *universelle*. On a pris soin de mettre  $v$  en indice de la fonctionnelle pour  $E$ , afin de préciser quel est le potentiel extérieur qui intervient dans son expression. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn revient donc à appliquer le principe variationnel à  $E_v[\rho]$  et écrire

$$E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho]$$

où  $\rho$  est la densité électronique qui correspond à l'état fondamental avec le potentiel extérieur  $v(\mathbf{r})$ .

Le problème est que l'on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle  $F_{\text{HK}}$  et que l'on ne sait pas quelles sont les conditions pour qu'une densité électronique soit *v-représentable*.

## Recherche contrainte

Considérons un système où l'état fondamental  $|\psi_0\rangle$  correspond à la densité électronique  $\rho_0$ . Parmi l'infinité de fonctions d'onde  $\psi$  à  $N$  électrons qui donnent la densité  $\rho_0$ , comment trouver la bonne  $\psi_0$ ? À  $\rho_0$  fixée,  $\psi_0$  est la fonction d'onde qui minimise  $\langle T + V_{ee} \rangle$ , d'où

$$F_{\text{HK}}[\rho_0] = \langle \psi_0 | T + V_{ee} | \psi_0 \rangle = \min_{\psi \rightarrow \rho_0} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle$$

Ceci permet d'étendre le domaine de définition de la fonctionnelle  $F_{\text{HK}}[\rho]$ , des densités électroniques *v-représentables* à celles *N-représentables* (condition facilement vérifiable<sup>61</sup>). On définit ainsi

$$F[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle$$

<sup>61</sup>Les conditions sont  $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ ,  $\int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N$  et  $\int |\nabla \rho(\mathbf{r})^{1/2}|^2 \, d\mathbf{r} < \infty$ .

et si  $\rho_0$  est  $v$ -représentable, on a alors  $F[\rho_0] = F_{\text{HK}}[\rho_0]$ . Cela revient à trouver l'énergie  $E_0$  de l'état fondamental en écrivant

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\psi} \langle \psi | T + V_{ee} + V | \psi \rangle \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | T + V_{ee} + V | \psi \rangle \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\psi \rightarrow \rho} \left[ \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \right] \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \right\} \\ E_0 &= \min_{\rho} E[\rho] \end{aligned}$$

avec 
$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + F[\rho]$$

On ne connaît malheureusement toujours pas  $F[\rho]$ !

### Méthode de Kohn-Sham

L'approche de Kohn et Sham [153] consiste à revenir à un système fictif de référence de  $N$  électrons non interagissant, donnant la même densité  $\rho$ , pour lequel on sait calculer exactement l'énergie cinétique  $T_S[\rho]$ . On considère que  $T_S[\rho]$  est une bonne approximation de  $T[\rho]$  et on écrit

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

où  $E_{xc}[\rho]$  est l'énergie d'échange-corrélation définie par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

On rappelle que  $J[\rho]$ , qui est un terme de champ moyen<sup>62</sup> est donné par

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

L'intérêt de cette réécriture, qui fait apparaître un terme d'échange-corrélation, est que celui-ci sera petit par rapport aux autres.

Pour le système de référence de  $N$  électrons non interagissant, on a<sup>63</sup>

$$T_S[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad \text{et} \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2$$

la solution exacte s'écrivant sous la forme d'un déterminant de Slater des  $N$  spinorbitales occupées  $\psi_i$  orthonormées. Les  $|\psi_i\rangle$  sont les états propres d'un hamiltonien monoélectronique  $h_S$ , soit

$$h_S |\psi_i\rangle = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_S \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle$$

Il s'agit de déterminer le potentiel extérieur  $v_S$  de cet hamiltonien. Si l'on minimise  $F[\rho]$  avec la contrainte  $\int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N$ , on obtient l'équation d'Euler<sup>64</sup>

<sup>62</sup>C'est le terme de Hartree, qui correspond aux  $J_{ij}$  de Hartree-Fock.

<sup>63</sup> $s$  représente l'une des deux valeurs possibles pour le spin de l'électron.

<sup>64</sup>On rappelle que la dérivée fonctionnelle est définie par  $F[f + \delta f] - F[f] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) \, dx$ .



$$\mu = v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

le potentiel chimique  $\mu$  étant le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte, avec

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

et

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Le potentiel  $v_{\text{xc}}$  est appelé *potentiel d'échange-corrélation*. Pour l'instant, il s'agit juste d'une reformulation puisqu'on ne connaît ni  $T_S[\rho]$ , ni  $E_{\text{xc}}[\rho]$  (donc  $v_{\text{xc}}$ ). Cependant, cette équation d'Euler est précisément celle qui serait obtenue pour le système de  $N$  électrons non interagissant, dans un potentiel extérieur  $v_S = v_{\text{eff}}$ . On en déduit que  $T_S[\rho]$  peut être calculée à partir des spinorbitales solutions de l'équation à un électron

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle$$

et

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2$$

Ce système d'équations monoélectroniques constitue les *équations de Kohn-Sham*. Comme  $v_{\text{eff}}$  dépend de  $\rho$  (pour l'instant, on ne sait pas de quelle manière), ce système doit être résolu de manière auto-cohérente. À partir d'une densité électronique  $\rho_n$ , on détermine le potentiel  $v_{\text{eff}}^n$  correspondant, qui permet de calculer l'ensemble des spinorbitales  $\psi_i^n$  solutions des équations de Kohn-Sham et on obtient une nouvelle densité  $\rho_{n+1}$ . On continue ainsi par itération, jusqu'à ce qu'il y ait convergence. On a alors les  $\psi_i$  qui permettent de calculer  $T_S[\rho]$  (et évidemment  $\rho$ ). On peut ensuite calculer l'énergie fondamentale  $E_0$  du vrai système à  $N$  électrons par

$$E_0 = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_S[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

ou par

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] - \int v_{\text{xc}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

avec

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right| \psi_i \right\rangle = T_S[\rho] + \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham et ainsi calculer  $E_0$ , il faut connaître  $E_{\text{xc}}[\rho]$  qui permet d'obtenir  $v_{\text{xc}}$ . Jusqu'à ce point, la théorie développée permettrait de déterminer de manière *exacte*<sup>65</sup> l'énergie fondamentale d'un système de  $N$  électrons interagissant, dans un potentiel extérieur quelconque, si l'on connaissait l'expression exacte de  $E_{\text{xc}}[\rho]$ . Malheureusement, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation n'est pas connue et l'on doit procéder à des approximations pour mener à bien le calcul.

<sup>65</sup>À la résolution auto-cohérente près...

## Différentes fonctionnelles

Une première approximation, appelée *approximation de la densité locale*, ou *Local Density Approximation* (LDA) en anglais, consiste à prendre pour l'énergie d'échange-corrélation

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r}$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$  étant l'énergie d'échange-corrélation par particule, pour un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho$ . On a alors pour le potentiel d'échange-corrélation

$$v_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}}{d\rho}(\rho(\mathbf{r}))$$

qui ne fait intervenir que la densité électronique *locale*.

Il s'agit maintenant de connaître  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ . Pour cela, on sépare  $\varepsilon_{xc}$  en deux contributions, l'une d'échange et l'autre de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{soit} \quad E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = E_x^{\text{LDA}}[\rho] + E_c^{\text{LDA}}[\rho]$$

On prend, *arbitrairement*,  $E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -K_{\text{HF}}[\rho]$ , c'est-à-dire l'expression du terme d'échange de la méthode de Hartree-Fock (expression obtenue pour un déterminant de Slater), pour un système à couche fermée, de densité  $\rho(\mathbf{r})$ , soit<sup>66</sup>

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} \, d\mathbf{r} \quad \text{avec} \quad C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

On a donc

$$\varepsilon_x(\rho) = -C_x \rho^{1/3} \quad \text{et} \quad v_x^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = - \left( \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}$$

Pour  $\varepsilon_c(\rho)$ , on dispose d'une expression assez lourde, mais précise, grâce aux calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [154] sur un gaz homogène d'électrons.

Il y a plusieurs façons d'aller au-delà de la LDA. On peut tout d'abord considérer les densités de spin,  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  et  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$  séparément<sup>67</sup>. On obtient alors une théorie de la fonctionnelle de densité de spin. On peut écrire

$$E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = V[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + T_S[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + J[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$$

En théorie, avec l'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation, on a

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho] = \min_{\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}} E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$$

mais en fait, minimiser  $E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  par rapport à  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  donne une meilleure approximation<sup>68</sup>. En faisant intervenir dans  $E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  uniquement la *densité locale de spin*, on obtient l'approximation LSD (*Local Spin Density* en anglais). On écrit

$$E_x^{\text{LSD}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\rho, \zeta) \, d\mathbf{r}$$

<sup>66</sup>  $E_x^{\text{LDA}}[\rho]$  n'est pas identique au  $-K$  calculé par la méthode de Hartree-Fock, il a juste la même expression, mais les  $\psi_i$  et  $\rho(\mathbf{r})$  ne sont pas celles données par un calcul de Hartree-Fock, elles proviennent de la résolution des équations de Kohn-Sham.

<sup>67</sup> On a bien évidemment  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ .

<sup>68</sup> Rappelons que  $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho]$  a été obtenue pour un gaz d'électrons homogène, où les spins sont compensés.

où  $\zeta = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})/\rho$  est la *polarisation* du système. On procède de même pour  $E_c^{\text{LSD}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  et on obtient des expressions lourdes pour  $\varepsilon_x(\rho, \zeta)$  et  $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$ , par interpolation entre les cas complètement polarisé et non polarisé du gaz d'électrons homogène [155].

Pour aller encore plus loin et avoir une expression non locale pour l'énergie d'échange-corrélation, on peut faire intervenir le gradient de la densité électronique : c'est toute la classe des *approximations du gradient généralisé* (en anglais GGA : *Generalized-Gradient Approximations*). On exprime alors l'énergie d'échange-corrélation comme

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \, d\mathbf{r}$$

où  $f$  est une fonction qui peut être paramétrée de différentes façons<sup>69</sup>.

On peut également faire d'autres améliorations, comme par exemple faire une *correction de self-interaction* (en anglais SIC : *Self-Interaction Correction*), qui consiste à s'assurer qu'un électron n'interagit pas avec lui-même<sup>70</sup> [157].

Comme on peut s'en douter, plus l'expression utilisée pour l'énergie d'échange-corrélation est élaborée, plus les résultats obtenus sont *en général* [158] précis, mais plus le calcul est long et délicat. Il s'agit donc de trouver un bon compromis entre précision et temps de calcul, le fait d'utiliser des expressions de plus en plus compliquées n'améliorant pas nécessairement notre compréhension physique du système étudié. Comme on va maintenant le voir, il faut rester relativement prudent quant à la signification physique que l'on accorde aux résultats de calculs dans le cadre de la DFT.

## Signification physique

Comme on l'a vu, la théorie de la fonctionnelle de la densité, avec l'approche de Kohn-Sham, consiste à s'appuyer sur un système de référence fictif, pour exprimer  $T_S[\rho]$  et rejeter tous les problèmes dans l'énergie d'échange-corrélation. En séparant encore celle-ci en un terme d'échange (réminiscent de la méthode de Hartree-Fock) et un terme de corrélation, ce dernier apparaît véritablement comme un terme « fourre-tout » dans lequel on a regroupé tout ce que l'on ne savait pas exprimer. Dès lors, il est difficile d'y voir une réelle signification physique, même s'il est effectivement lié aux corrélations électroniques.

Rappelons que le seul lien entre le système de référence d'électrons non interagissant de la méthode de Kohn-Sham et le vrai système est qu'ils ont tous deux la même densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ <sup>71</sup>. Les énergies  $\varepsilon_i$  et les spinorbitales  $\psi_i$ , trouvées par la résolution des équations de Kohn-Sham, sont bien les énergies et les spinorbitales des électrons non interagissant du système de référence, mais n'ont pas de

<sup>69</sup>Voir par exemple [156].

<sup>70</sup>Si l'on connaissait l'expression exacte de  $E_{xc}[\rho]$ , il n'y aurait pas de self-interaction et cette correction n'aurait pas lieu d'être.

<sup>71</sup>On peut se demander d'ailleurs si pour n'importe quel système polyélectronique réel, de densité  $\rho(\mathbf{r})$ , il existe un système d'électrons non interagissant de même densité  $\rho(\mathbf{r})$  dans son état fondamental. Il existe des systèmes réels pour lesquels  $\rho(\mathbf{r})$  ne vérifie pas cette condition ( $\rho$  n'est pas *non-interacting v-representable*) et il faut alors appliquer la méthode de Kohn-Sham un peu différemment [159]. Heureusement, ce problème ne se pose pas pour la plupart des systèmes.

signification physique pour le vrai système. Elles apparaissent juste comme des intermédiaires dans la détermination de  $\rho$  et de  $E_0$ . Tout comme dans la méthode de Hartree-Fock, les énergies  $\varepsilon_i$  sont simplement des multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes d'orthonormalisation des  $\psi_i$ <sup>72</sup>. En fait, seule l'énergie la plus haute occupée a une signification physique, elle est égale à l'opposé du potentiel d'ionisation<sup>73</sup> [160–163] :

$$\varepsilon_{\max} = -I$$

Comme on l'a vu plus haut, en aucun cas l'énergie du système réel n'est égale à la somme des  $\varepsilon_i$ . De même, la véritable fonction d'onde du système *n'est pas* le déterminant de Slater formé à partir des  $\psi_i$ <sup>74</sup>.

Même s'il est clair que les  $\varepsilon_i$  et les  $\psi_i$  n'ont pas de signification physique, on fait comme si elles en avaient une. Ainsi, par exemple, dans les diagrammes de bandes, c'est  $\varepsilon_i(\mathbf{k})$  que l'on trace. Mais il faut garder en tête que seuls l'énergie  $E_0$  et la densité électronique ont un sens et sont théoriquement exactes (si l'on connaissait  $E_{xc}[\rho]$ ...).

Un des problèmes bien connus de la DFT est celui du gap [164]. Le gap est donné par

$$E_g = I(N) - A(N) = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)$$

où  $I(N)$ ,  $A(N)$  et  $E(N)$  représentent respectivement l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'énergie du système à  $N$  électrons. En notant  $\varepsilon_N(M)$  la  $N^{\text{ième}}$  énergie de Kohn-Sham<sup>75</sup> d'un système à  $M$  électrons, le gap est aussi égal à

$$E_g = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N)$$

Le « gap » que l'on obtient en DFT, à savoir la différence entre l'énergie du premier état vide et celle du dernier état occupé, est

$$E_g^{\text{DFT}} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)$$

Il y a donc une différence entre le vrai gap et celui donné par la DFT (cf. figure 17). Celle-ci est due à une discontinuité du potentiel d'échange-corrélation lorsque le système passe de moins de  $N$  électrons à plus de  $N$  électrons [161–163]. On a

$$E_g - E_g^{\text{DFT}} = \Delta_{xc} = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N)$$

Cette discontinuité étant positive, le gap en DFT est sous-estimé. Il est intéressant de noter que l'on pourrait, en théorie, obtenir à l'aide de la DFT, avec l'énergie d'échange-corrélation exacte, la vraie valeur du gap, en calculant  $\varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N)$ . Par contre, on aura beau améliorer l'expression de  $E_{xc}[\rho]$ , le bon gap ne sera jamais obtenu en faisant  $\varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)$ .

<sup>72</sup>Les équations de Kohn-Sham s'obtiennent par minimisation de  $E[\rho]$ , en écrivant

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2$$

et en cherchant les  $\psi_i$  orthonormées qui minimisent  $E[\{\psi_i\}]$ .

<sup>73</sup>Plus en détail, en notant  $\varepsilon_{\max}(N)$  l'énergie la plus haute occupée pour un système de  $N$  électrons, on a, pour  $\delta \ll 1$ ,  $\varepsilon_{\max}(N-\delta) = -I(N)$  et  $\varepsilon_{\max}(N+\delta) = -A(N)$  où  $I(N)$  et  $A(N)$  sont respectivement l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique du système à  $N$  électrons [160–163].

<sup>74</sup>Pour un système de  $N$  électrons en interaction, la fonction d'onde n'est *jamais* un déterminant de Slater.

<sup>75</sup>Il s'agit plus exactement de l'énergie du  $N^{\text{ième}}$  électron, puisqu'on a des dégénérescences.

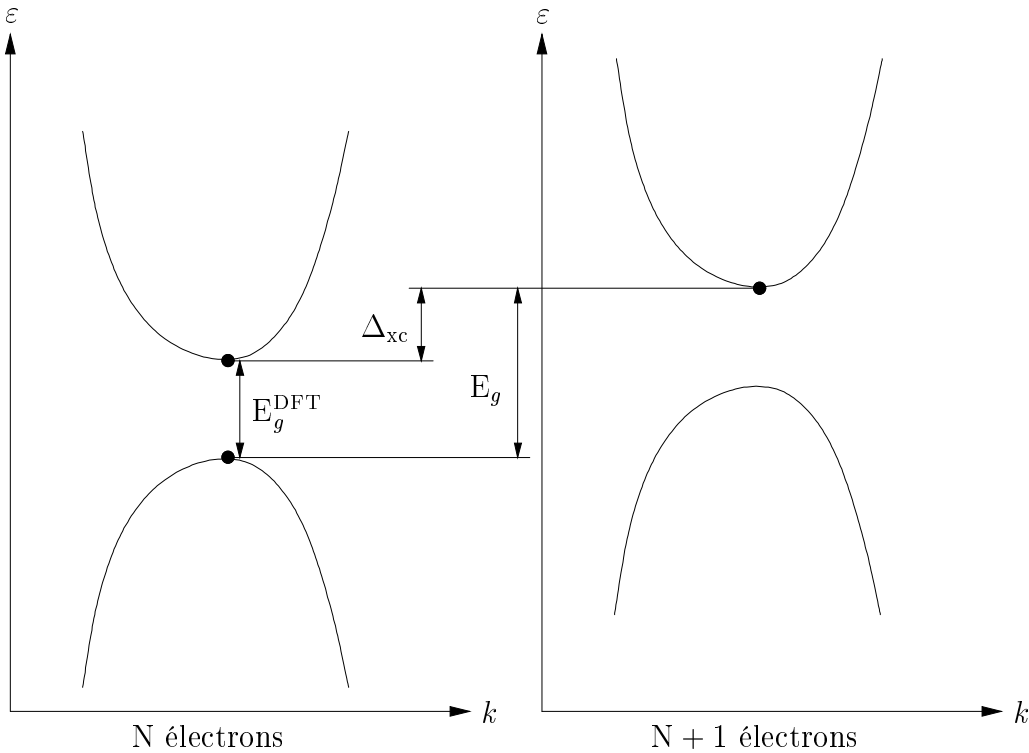


FIG. 17 – Illustration montrant la différence entre le vrai gap et le gap obtenu en DFT.

Pour avoir une valeur du gap plus réaliste, on peut utiliser une théorie qui prend correctement en compte les excitations du système, comme la méthode des *quasi-particules* [165–168]. Par ailleurs, la DFT étant une théorie s’appliquant à l’état fondamental, elle n’est en principe pas applicable lorsqu’on s’intéresse à des états excités d’un système<sup>76</sup>.

Malgré toutes ces limitations, la DFT est une méthode extrêmement puissante, qui donne de bons résultats pour un grand nombre de systèmes [164]. Mis à part le problème du gap signalé plus haut, qui a pour effet de sous-estimer d’environ 40 % sa valeur, la DFT donne des erreurs de quelques pourcents concernant les énergies, les distances de liaison, etc.<sup>77</sup> La précision dépend évidemment de la fonctionnelle utilisée pour  $E_{xc}[\rho]$ , mais même la LDA donne des résultats satisfaisants.

On peut se demander pourquoi la LDA, qui est tout de même très peu réaliste, marche si bien. En aucun cas les variations spatiales de la densité électronique ne sont suffisamment faibles pour que l’approximation de la densité locale soit justifiée. Par contre, la LDA possède l’avantage de vérifier la règle de sommation pour le trou d’échange-corrélation et le fait que seule la moyenne sphérique de la densité du trou d’échange-corrélation intervienne dans  $E_{xc}$  explique peut-être son efficacité [171].

<sup>76</sup>On peut en fait appliquer la DFT pour les états de plus basse énergie correspondant à certains nombres quantiques [169, 170].

<sup>77</sup>La LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [158].

## V.2 Utilisation de la DFT

Regardons maintenant comment on procède pour calculer effectivement la structure électronique d'un système, dans le cadre de la DFT.

### Pseudo-potentiels

La DFT, avec la méthode de Kohn-Sham, permet de trouver la densité électronique  $\rho_0$  qui minimise  $E[\rho]$ . On souhaite travailler uniquement sur les électrons de valence puisque les électrons de cœur sont supposés ne pas ressentir l'environnement de l'atome. On fait ce que l'on appelle *l'hypothèse de cœur gelé*. Pour cela, on linéarise  $E[\rho]$  en écrivant

$$E[\rho] = E[\rho_c + \rho_v] \simeq E[\rho_c] + E[\rho_v]$$

où  $\rho_c$  est la densité des électrons de cœur et  $\rho_v$  celle des électrons de valence. Cette approximation est fautive en toute rigueur puisque  $E[\rho]$  n'est absolument pas linéaire en  $\rho$ , mais elle est acceptable lorsque  $\rho_c(\mathbf{r})$  et  $\rho_v(\mathbf{r})$  se recouvrent peu<sup>78</sup>. Comme les électrons de cœur sont supposés gelés ( $\rho_c$  est alors celle de l'atome isolé),  $E[\rho_c]$  est une constante et on applique la DFT en minimisant  $E[\rho_v]$  par rapport à  $\rho_v$ .

Comme on va s'intéresser uniquement aux électrons de valence, il faut utiliser des *pseudo-potentiels*, c'est-à-dire les potentiels représentant l'interaction des électrons de valence avec le noyau écranté par les électrons de cœur. Voici comment on procède pour générer ces potentiels.

On considère un atome dans une configuration électronique donnée<sup>79</sup>. Les équations de Kohn-Sham s'écrivent

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle$$

Avec l'hypothèse d'*écranage sphérique* (soit  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{eff}}(r)$ ), on peut séparer  $\psi_i$  en une partie radiale et une partie angulaire<sup>80</sup>. La partie radiale  $R_{n\ell}$  est solution de

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + v_{\text{eff}}(r) \right] rR_{n\ell}(r) = \varepsilon_{n\ell} rR_{n\ell}(r)$$

On résout cette équation avec  $v_{\text{eff}}$  correspondant à la fonctionnelle choisie pour l'énergie d'échange-corrélation<sup>81</sup>, afin d'obtenir les « vrais »  $R_{n\ell}$  et les  $\varepsilon_{n\ell}$ . On construit des pseudo-orbitales radiales  $R_{n\ell}^{\text{PP}}$  pour les électrons de valence, s'approchant des  $R_{n\ell}$  en vérifiant certains critères<sup>82</sup> [173, 174].

On inverse ensuite l'équation de Kohn-Sham radiale pour chaque électron de valence, pour obtenir  $V_{n\ell}^{\text{PP}}$  tel que

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V_{n\ell}^{\text{PP}}(r) \right] rR_{n\ell}^{\text{PP}}(r) = \varepsilon_{n\ell} rR_{n\ell}^{\text{PP}}(r)$$

<sup>78</sup>La *correction de cœur* [172] permet d'améliorer le calcul en gardant une pseudo- $\rho_c$  gelée pour le calcul de  $E_{\text{xc}}$ .

<sup>79</sup>Proche de la configuration qu'il aura dans le système étudié.

<sup>80</sup>Il s'agit des harmoniques sphériques  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ .

<sup>81</sup>Cette fonctionnelle doit être la même que celle qui sera utilisée par la suite pour le calcul de la structure électronique du système complet.

<sup>82</sup>Raccordement de  $R_{n\ell}^{\text{PP}}$  à  $R_{n\ell}$  (et des dérivées) en un certain point, par exemple.

Puis on construit  $V_{\text{ion},nl}^{\text{PP}}$  en enlevant  $v_{\text{xc}}^{\text{PP}}$  et  $v_{\text{H}}^{\text{PP}}$ , le potentiel de Hartree. On obtient le pseudo-potentiel pour les électrons de valence de l'atome :

$$V_{\text{ion}}^{\text{PP}} = \sum_{n,\ell} V_{\text{ion},nl}^{\text{PP}} P_{n\ell}$$

où  $P_{n\ell}$  est le projecteur sur  $n$  et  $\ell$ <sup>83</sup>. À cause de cette projection, le pseudo-potentiel  $V_{\text{ion}}^{\text{PP}}$  est *non local*<sup>84</sup> [175].

Une fois que l'on a testé ce pseudo-potentiel, supposé *transférable* à la situation qui nous intéresse, on ne travaille plus que sur les électrons de valence. En pratique, on a plusieurs types d'atomes et plusieurs sites  $\mathbf{R}_i$ , le potentiel extérieur (ionique) que subissent les électrons de valence est donc

$$V_{\text{ion}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) = \sum_i V_{\text{ion},i}^{\text{PP}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$$

### Structure électronique des solides

L'utilisation de pseudo-potentiels permet de ne considérer que les électrons de valence, en remplaçant le potentiel extérieur par  $V_{\text{ion}}^{\text{PP}}$ . Dans le cas d'un solide, le potentiel effectif  $v_{\text{eff}}$  intervenant dans les équations de Kohn-Sham est périodique :

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad \mathbf{R} \text{ vecteur du réseau de Bravais}$$

Les  $\psi_i$  sont donc des fonctions de Bloch [176] :

$$\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

les vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  étant restreints à la première zone de Brillouin. Les conditions aux limites périodiques fixent le nombre de  $\mathbf{k}$  accessibles dans la zone de Brillouin. La densité de points  $\mathbf{k}$  croît linéairement avec le nombre de mailles, tout comme le nombre total d'électrons  $N_{\text{tot}}$ .

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base de projection pour les fonctions d'onde. Les ondes planes présentent l'avantage de constituer une base complète (mais on ne peut pas toutes les prendre...), tandis que des bases localisées (pseudo-orbitales atomiques par exemple) permettent un lien plus facile avec le cas atomique et ont plus de sens physique. Concentrons nous sur le cas où les fonctions d'onde solutions des équations de Kohn-Sham s'écrivent comme une combinaison linéaire d'orbitales localisées sur chaque site  $\mathbf{R}_i$ . Sur chaque site, on peut avoir plusieurs orbitales  $\phi_a, \phi_b$ , etc. En écriture simplifiée, avec  $n$  correspondant en fait à  $(n, \mathbf{k})$  et  $i$  à  $(\mathbf{R}_i, a)$ , on a

$$\psi_n = \sum_i C_{ni} \phi_i$$

Il s'agit alors de minimiser  $\langle \psi_n | \mathbf{H}^{\text{KS}} | \psi_n \rangle$ ,  $\mathbf{H}^{\text{KS}}$  étant l'« hamiltonien » des équations de Kohn-Sham. Pour cela, il faut résoudre

$$\det(\mathbf{H}_{ij}^{\text{KS}} - \varepsilon_n \mathbf{S}_{ij}) = 0 \quad \text{avec} \quad \mathbf{H}_{ij}^{\text{KS}} = \langle \phi_i | \mathbf{H}^{\text{KS}} | \phi_j \rangle \text{ et } \mathbf{S}_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

ce qui revient à un problème de diagonalisation de matrice. On obtient alors les  $\varepsilon_n$  et les  $\psi_n$ . Remarquons qu'il faut faire une minimisation (donc une diagonalisation)

<sup>83</sup>  $P_{n\ell} = \sum_m |Y_\ell^m\rangle \langle Y_\ell^m|$ .

<sup>84</sup> C'est-à-dire  $V_{\text{ion}}^{\text{PP}}(r, r') \neq V_{\text{ion}}^{\text{PP}}(r) \delta(r' - r)$ .

pour chaque point  $\mathbf{k}$ . On obtient finalement les  $\psi_n^{\mathbf{k}}$ , qui permettent de calculer  $\rho(\mathbf{r})$  et la structure de bandes, c'est-à-dire les  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ .

On remplit les niveaux les plus bas avec les  $N_{\text{tot}}$  électrons. Comme on l'a souligné,  $N_{\text{tot}}$  et le nombre de points  $\mathbf{k}$  accessibles sont liés. On calcule

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{n, \mathbf{k} \\ \text{occupés}}} \sum_s |\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, s)|^2$$

qui permet de déterminer le nouveau potentiel effectif. On recommence la résolution jusqu'à ce que l'on ait auto-cohérence. On a alors déterminé la bonne densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , qui permet de calculer  $E[\rho]$  et l'énergie totale du système, en ajoutant l'énergie d'interaction des noyaux entre eux. Remarquons qu'aussi bien la densité électronique que l'énergie du système dépendent du nombre de points  $\mathbf{k}$  utilisés pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il importe donc d'en prendre suffisamment pour atteindre une bonne convergence de l'énergie<sup>85</sup>.

### Relaxation structurale

Comme on l'a déjà fait implicitement, on se place dans l'approximation de Born et Oppenheimer : le calcul de la densité électronique se fait en considérant que les noyaux sont à des positions fixes et leurs coordonnées jouent le rôle de paramètres dans l'hamiltonien électronique. L'énergie totale du système s'obtient en ajoutant à l'énergie  $E[\rho]$ , représentant l'interaction entre les électrons et entre les électrons et les noyaux, l'énergie d'interaction entre les noyaux. On a

$$E_{\text{tot}} = E[\rho] + E_{\text{ion}}$$

C'est bien entendu  $E[\rho]$  qui est difficile à calculer et c'est pourquoi nous nous sommes attardés sur la manière dont ce calcul était fait.

On cherche quelle est la géométrie qui minimise  $E_{\text{tot}}$ . D'après le théorème de Hellmann-Feynman [177], on a, en notant  $\psi$  la fonction d'onde correspondant à l'état fondamental pour une certaine géométrie,  $H$  l'hamiltonien du système polyélectronique et  $x_i$  une coordonnée d'un noyau

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = \left\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial x_i} \right| \psi \right\rangle \quad \text{soit} \quad \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial x_i} = \left\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial x_i} \right| \psi \right\rangle + \frac{\partial E_{\text{ion}}}{\partial x_i}$$

Ceci permet de calculer la variation de  $E_{\text{tot}}$  avec les positions des atomes, sans recalculer la densité électronique [178, 179]. Connaissant les forces qui s'exercent sur les atomes, il est alors possible de faire de la dynamique moléculaire ou une simple minimisation d'énergie [179], afin de relaxer la structure.

### Utilisation du code SIESTA

SIESTA [180, 181] (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est un code de calcul *ab initio* de structure électronique et de simulations de dynamique moléculaire, pour l'étude de solides ou de molécules. Nous avons utilisé une version écrite en FORTRAN77 ainsi qu'une nouvelle version écrite en FORTRAN90. Les principales caractéristiques du code sont les suivantes :

<sup>85</sup>Une fois que la densité électronique a bien convergé, avec suffisamment de points  $\mathbf{k}$ , on peut calculer la structure de bandes  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  avec plus de points  $\mathbf{k}$ , en gardant la même densité  $\rho(\mathbf{r})$ .



- le code utilise des conditions aux limites périodiques, c'est-à-dire que le système est étendu par périodicité ;
- le code utilise des pseudo-potentiels (non locaux) générés par un autre programme : ATOM ;
- la base utilisée est une base *localisée* de pseudo-orbitales atomiques numériques (PAO) ;
- les calculs (potentiels, fonctions d'onde, termes de matrice) se font sur une grille dans l'espace réel ;
- les calculs sont effectués dans le cadre de la DFT, avec la méthode de Kohn-Sham, plusieurs fonctionnelles pouvant être choisies pour l'énergie d'échange-corrélation (LDA, LSD, GGA).

Le programme permet d'obtenir :

- l'énergie totale du système et les contributions des différents termes ;
- les forces qui s'exercent sur les atomes, le tenseur des contraintes ;
- la densité électronique, le moment dipolaire ;
- l'analyse des populations électroniques<sup>86</sup> (par site, par orbitale, etc.).

Revenons plus en détail sur certains de ces points, en précisant les paramètres importants. Le système est reproduit par périodicité, c'est-à-dire que l'on définit juste une cellule élémentaire (en donnant les angles et les normes des trois vecteurs la définissant) et on donne ensuite les positions des atomes dans cette cellule. Lorsqu'on étudie des systèmes moléculaires, il faut prendre une cellule suffisamment grande pour que les systèmes dans des cellules voisines ne se « voient » pas (c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de recouvrement orbitaire). On peut étudier des systèmes chargés, mais il faut alors faire particulièrement attention car les interactions électrostatiques sont à longue portée<sup>87</sup>.

Concernant la base, les pseudo-orbitales atomiques  $\phi_{n\ell}$  utilisées doivent être *localisées*, c'est-à-dire s'annuler pour  $r > r_c$ . Elles sont obtenues à partir des pseudo-potentiels et des énergies  $\varepsilon_{n\ell}$  en résolvant

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{n\ell}^{\text{PP}} \right] |\phi_{n\ell}\rangle = (\varepsilon_{n\ell} + \Delta E) |\phi_{n\ell}\rangle$$

où l'énergie  $\Delta E$  est un paramètre qui détermine le rayon de coupure  $r_c$ . On peut utiliser une base multiple pour chaque  $(n, \ell)$ . Une base *simple- $\zeta$* <sup>88</sup> (SZ) revient à prendre une seule  $\phi_{n\ell}$  pour le niveau  $(n, \ell)$ , alors que *double- $\zeta$*  (DZ) revient à prendre

---

<sup>86</sup>Ces analyses de populations (populations de Mulliken) doivent être considérées avec précaution. En effet, on les obtient par projection de la fonction d'onde, déterminant de Slater des  $\psi_i$  solutions des équations de Kohn-Sham, qui ne représente en rien la vraie fonction d'onde du système (qui reste inconnue...). De plus, ce ne sont pas des observables et elles sont obtenues à l'aide d'un critère arbitraire (critère de Mulliken).

<sup>87</sup>Lorsque la cellule élémentaire est chargée, il faut compenser cette charge par une « mer » d'électrons, sinon l'énergie électrostatique diverge. On ajoute donc un terme d'énergie électrostatique dans l'énergie totale. La question est de savoir si ce terme est négligeable et s'il influe sur la géométrie obtenue par relaxation. On s'arrange pour que ce terme ne pose pas de problème en prenant une cellule suffisamment grande et symétrique.

<sup>88</sup>Cette appellation vient de l'utilisation des orbitales de Slater, où  $\zeta$  est l'exposant de l'exponentielle décrivant la partie radiale [182].

deux orbitales, avec différents rayons de coupure  $r_c$  pour chaque  $(n, \ell)$ <sup>89</sup> [178, 183]. On peut également utiliser une base *polarisée* (SZP ou DZP), c'est-à-dire que l'on ajoute une orbitale de moment angulaire ( $\ell$ ) plus grand que le  $\ell_{\max}$  occupé par des électrons dans le cas de l'atome isolé. Par exemple, une base DZP pour un atome de silicium revient à prendre :

- deux pseudo-orbitales atomiques pour décrire les électrons 3s ;
- deux pseudo-orbitales atomiques pour décrire les électrons 3p ;
- une pseudo-orbitale atomique, de polarisation, qui décrirait des électrons 3d.

Évidemment, plus la dimension de la base est grande, plus on a de degrés de liberté et plus le résultat est précis, au détriment du temps de calcul.

Un autre paramètre important, qui influe sur le temps et la précision du calcul, est la valeur du pas de la grille utilisée pour l'intégration dans l'espace réel. On utilise pour cela une énergie  $E_{\text{mesh}}$ , qui détermine le vecteur d'onde  $k$  d'une onde plane<sup>90</sup>. Le maillage est alors défini par la période spatiale correspondante.

Comme on l'a déjà souligné, le nombre de points  $\mathbf{k}$  de la première zone de Brillouin utilisés pour la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham peut avoir une grande influence sur le résultat. Dans le cas de systèmes moléculaires, les molécules de chaque cellule sont bien séparées et les bandes d'énergies sont plates (elles correspondent aux niveaux moléculaires). Il suffit alors de ne prendre qu'un point  $\mathbf{k}$  ( $k = 0$  par exemple). En revanche, pour un solide, il faut prendre suffisamment de points  $\mathbf{k}$  pour que la structure de bandes ait bien convergé.

Le code SIESTA permet de choisir la fonctionnelle d'échange-corrélation, parmi LDA, LSD (Perdew-Zunger [157] ou Perdew-Wang-92 [184]) et GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof [156]). La fonctionnelle utilisée pour le calcul des pseudo-potentiels doit être la même que celle utilisée pour le calcul de la densité électronique. Par ailleurs, il est possible de jouer sur quelques paramètres afin d'optimiser la convergence du calcul de la densité électronique.

La relaxation structurale se fait par minimisation de l'énergie totale avec une méthode de gradient conjugué<sup>91</sup> [179, 185]. Pour cela, on fixe la force maximale, subie par un atome, que l'on tolère. Des contraintes peuvent également être imposées lors de la relaxation du système (comme par exemple laisser certains atomes fixes).

---

<sup>89</sup>Il existe d'autres façons d'obtenir des bases multiples. On peut par exemple prendre des gaussiennes, ou encore prendre en plus de la  $\phi_{nl}$  de plus basse énergie, solution de l'équation ci-dessus, l'orbitale correspondant au premier niveau excité.

<sup>90</sup> $E_{\text{mesh}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ,  $m$  étant la masse de l'électron.

<sup>91</sup>Il s'agit de minimiser l'énergie en se déplaçant dans l'espace des configurations, non pas selon la plus grande pente, mais selon des directions qui accélèrent la convergence.



Troisième partie

Résultats

*On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.*

H. Poincaré

# I C<sub>60</sub>+Si

## I.1 Étude des agrégats libres

L'étude des agrégats libres de C<sub>60</sub> et Si a été menée par Michel Pellarin, du LASIM et a donné lieu à un article [46]. En voici les principaux résultats.

Tout d'abord, l'étude a été réalisée sur les agrégats naturellement ionisés (cations), car il s'est avéré que l'on ne pouvait ioniser les neutres à l'aide d'un laser sans les détruire. De plus, on ne peut pas comparer à ce que l'on obtient pour des agrégats de C<sub>60</sub> purs, car les agrégats produits dans ce cas sont neutres<sup>1</sup>. La distribution en masse des agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>Si<sub>m</sub><sup>+</sup> a été mesurée et, comme on peut le voir sur la figure 1, elle dépend des conditions fixées par l'expérimentateur.

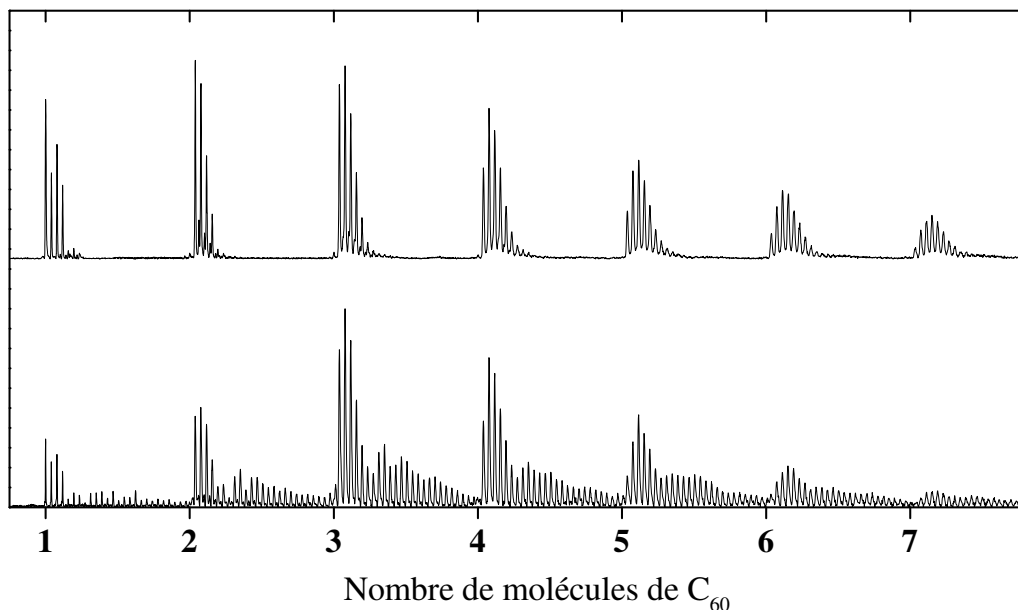


FIG. 1 – Spectres de masse d'agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>Si<sub>m</sub><sup>+</sup> obtenus pour des réglages différents. Chaque pic correspond à un nombre différent d'atomes de silicium.

Lors d'expériences de photo-fragmentation d'agrégats C<sub>60</sub>Si<sub>m</sub><sup>+</sup>, on observe une perte de Si<sub>m</sub><sup>+</sup> ou de C<sub>60</sub><sup>+</sup> selon la valeur de  $m$ . Même s'il est possible que les atomes de silicium se réarrangent à la surface du C<sub>60</sub>, il semblerait plutôt que le silicium ne « mouille » pas le C<sub>60</sub> mais forme un agrégat attaché à celui-ci. Cependant, le spectre d'abondance des agrégats C<sub>60</sub>Si<sub>m</sub><sup>+</sup> est différent de celui obtenu pour des agrégats Si<sub>m</sub><sup>+</sup>, ce qui permet d'écarter l'hypothèse d'une nucléation séparée d'agrégats de silicium allant ensuite se coller sur des molécules de C<sub>60</sub>. Le C<sub>60</sub> a donc une influence sur les agrégats de silicium et doit intervenir dans les premières étapes de la formation d'agrégats.

En ce qui concerne les agrégats avec plusieurs C<sub>60</sub>, les (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>Si<sub>m</sub><sup>+</sup>, avec  $m$  assez grand par rapport à  $n$ , semblent également être constitués d'agrégats Si<sub>m</sub> accrochés sur des C<sub>60</sub>. En effet, des expériences de photo-fragmentation sur des tailles sélection-

<sup>1</sup>Il faudrait augmenter la puissance du laser de vaporisation pour avoir des agrégats ionisés, mais on casserait les molécules de C<sub>60</sub>.

nées<sup>2</sup> montrent que l'on perd toujours tous les atomes de silicium d'un seul coup. Ces agrégats de silicium ne proviendraient pas d'une nucléation séparée, mais seraient obtenus par croissance d'îlots tridimensionnels sur un C<sub>60</sub>. Ceci permet d'expliquer l'aspect bimodal de la distribution en masse en bas de la figure 1.

Par ailleurs, lorsqu'on chauffe les agrégats avec un laser, avant extraction vers le réflectron, on observe une diminution du nombre d'atomes de silicium accrochés aux C<sub>60</sub>. Les agrégats qui apparaissent alors sont ceux qui sont particulièrement stables<sup>3</sup>. On observe que pour  $n \geq 3$ , les agrégats  $(C_{60})_nSi_m^+$  avec  $m \leq (n - 3)$  ont disparu, les trois pics correspondant à  $m = n - 2$ ,  $m = n - 1$  et  $m = n$  étant les plus intenses. On peut interpréter cela en considérant que certains atomes de silicium se trouvent entre deux ou plusieurs C<sub>60</sub> de façon à former des polymères de C<sub>60</sub>Si. On peut imaginer des structures en anneau, en chaîne ou encore triangulaires<sup>4</sup>. Ainsi, cette étude montre que le silicium peut potentiellement aider des molécules de C<sub>60</sub> à polymériser.

La charge présente sur les agrégats joue certainement un rôle, mais il n'est malheureusement pas possible d'étudier les agrégats neutres, ni les anions<sup>5</sup>. Pour avoir plus d'informations sur l'éventualité d'une polymérisation des C<sub>60</sub> avec du silicium, nous avons donc effectué d'autres expériences sur un film obtenu par dépôt des agrégats neutres.

---

<sup>2</sup>Par exemple,  $(C_{60})_2Si_m^+$  avec  $m = 3, 4, 5, 12, 20, 22$ .

<sup>3</sup>Plus précisément, ils reflètent la compétition entre cinétique de fragmentation et de formation (cf. discussion de la page 48).

<sup>4</sup>Pour  $(C_{60})_nSi_{n-3}^+$ .

<sup>5</sup>Il s'est avéré impossible de produire des anions avec suffisamment d'atomes de silicium accrochés aux C<sub>60</sub>.

## I.2 Spectroscopie Raman

Nous allons présenter les résultats d'expériences de spectroscopie Raman effectuées au LPCML. Nous allons commencer par voir les premiers résultats obtenus au tout début de la thèse, où l'on a comparé un film de  $C_{60}+Si$  à un film de  $C_{60}$  et à de la poudre de  $C_{60}$ . Dans cette étude, les films ont été déposés sur du LiF puis recouverts d'argent. Nous verrons ensuite comment les conclusions doivent finalement être nuancées, à la lumière des résultats de nouvelles mesures sur d'autres échantillons.

### Premiers résultats

Commençons par donner les résultats concernant le film de  $C_{60}$  obtenu par dépôt d'agrégats. Tout d'abord, nous avons bien identifié les modes de vibration du  $C_{60}$ . Les liaisons entre les molécules sont faibles (forces de van der Waals), ce qui entraîne que, comme pour un cristal de  $C_{60}$ , les modes de vibration sont ceux de la molécule de  $C_{60}$  (modes intramoléculaires non perturbés). Cela montre que les molécules de  $C_{60}$  sont préservées<sup>6</sup> lors du dépôt.

Le  $C_{60}$  possède  $3 \times 60 - 6 = 174$  modes normaux de vibration, qui correspondent à 46 pulsations propres distinctes (certaines coordonnées normales  $Q_k$  sont donc dégénérées) [186]. Parmi les 46 pulsations de vibration, seules dix sont actives en Raman : deux de symétrie  $A_g$  (donc deux coordonnées normales) et huit de symétrie  $H_g$  (donc 40 coordonnées normales). Le mode de vibration  $A_g(1)$  correspond à la « respiration » du  $C_{60}$ , c'est-à-dire à un déplacement radial, en phase, de tous les atomes de carbone. Le mode de vibration  $A_g(2)$  correspond à la « respiration » des pentagones du  $C_{60}$  (pentagonal pinch en anglais), c'est-à-dire que les atomes des pentagones se déplacent tangentiellement, de façon à comprimer ou dilater les pentagones. Les modes de symétrie  $H_g$  sont plus difficiles à visualiser [186].

Le spectre Raman du film de  $C_{60}$  est représenté figure 2. Pour cet échantillon et le film de  $C_{60}+Si$ , les dépôts ont été faits sur un substrat transparent de LiF puis recouverts d'argent. Les puissances laser indiquées pour les spectres Raman ne correspondent pas à la puissance réelle au niveau de l'échantillon, mais à celle avant le passage dans le système optique. On retrouve sur le spectre du film de  $C_{60}$  neuf des dix modes de vibration du  $C_{60}$ , plus quelques autres pics. Ces pics sont recensés dans le tableau 1.

On peut faire plusieurs remarques concernant ce spectre. Seul le mode situé à  $1101 \text{ cm}^{-1}$  n'a pas été observé. Le mode à  $1243 \text{ cm}^{-1}$  est juste une bosse et celui à  $1572 \text{ cm}^{-1}$  est un pic très large. On distingue un pic à  $527,5 \text{ cm}^{-1}$ , souvent observé et qui pourrait être attribué aux modes inactifs Raman  $F_{1u}(1)$  ou  $F_{2g}(1)$  [187, 190–194]. Enfin, comme on peut le voir sur la figure 3, certains modes sont en fait constitués de plusieurs pics. C'est le cas du mode  $H_g(1)$  qui s'est séparé en trois pics situés à 296, 269 et  $255,5 \text{ cm}^{-1}$ , du mode  $A_g(1)$  dont le pic possède un épaulement à  $488,5 \text{ cm}^{-1}$  et du mode  $A_g(2)$  qui est en fait constitué de trois pics, comme on le verra plus loin. Ces apparitions de nouveaux pics sont attribuées à la photo-transformation<sup>7</sup> du  $C_{60}$  [56, 186, 194–201].

<sup>6</sup>Du moins en partie.

<sup>7</sup>Pour une revue, voir plutôt Eklund *et al.* [56] et Dresselhaus et Eklund [186].



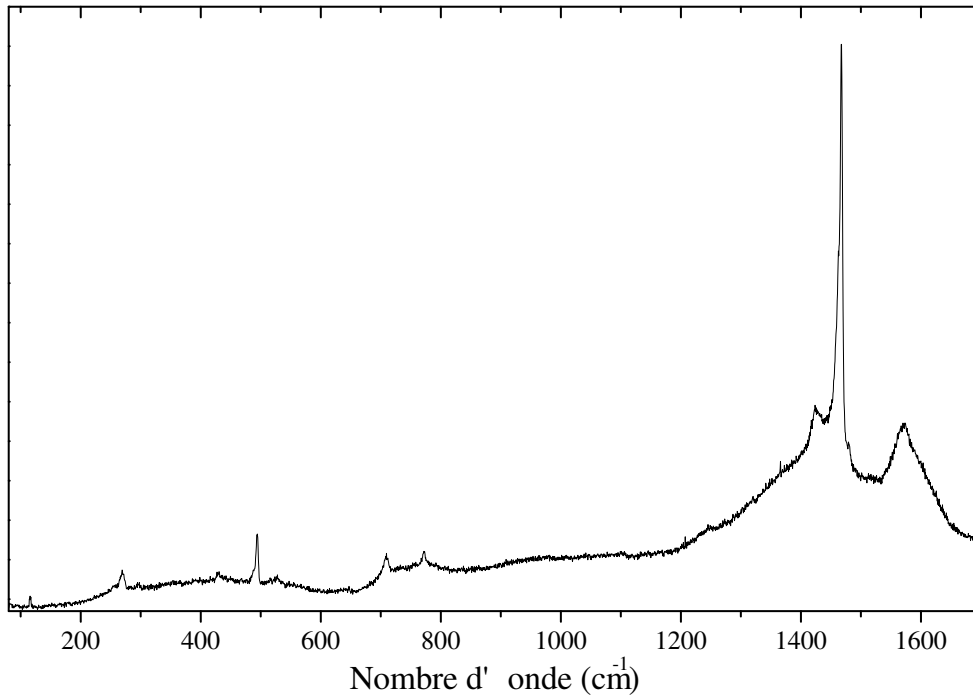


FIG. 2 – Spectre Raman du film de C<sub>60</sub>, obtenu avec une puissance laser de 5 mW et un temps d'acquisition de 500 s.

Symétrie du mode	Pulsations (cm <sup>-1</sup> ) obtenues par			
	notre étude	Shi <i>et al.</i> [187]	Dong <i>et al.</i> [188]	Jishi <i>et al.</i> [189] <sup>a</sup>
H <sub>g</sub> (1)	269 <sup>b</sup>	270	273	269
H <sub>g</sub> (2)	430	430	432,5	439
A <sub>g</sub> (1)	494 <sup>b</sup>	494	497,5	492
F <sub>1u</sub> (1) <sup>c</sup>	527,5	526		505
H <sub>g</sub> (3)	709,5	710	711	708
H <sub>g</sub> (4)	772	770	775	788
H <sub>g</sub> (5)			1101	1102
H <sub>g</sub> (6)	1243	1252	1251	1217
H <sub>g</sub> (7)	1424	1426	1426,5	1401
A <sub>g</sub> (2)	1468 <sup>b</sup>	1468	1470	1468
H <sub>g</sub> (8)	1572	1572	1577,5	1575

<sup>a</sup>Pulsations calculées.

<sup>b</sup>Pic constitué en fait de plusieurs pics (cf. texte et figure 3).

<sup>c</sup>Mode non actif Raman.

TAB. 1 – Modes de vibration du C<sub>60</sub> observés en spectroscopie Raman.

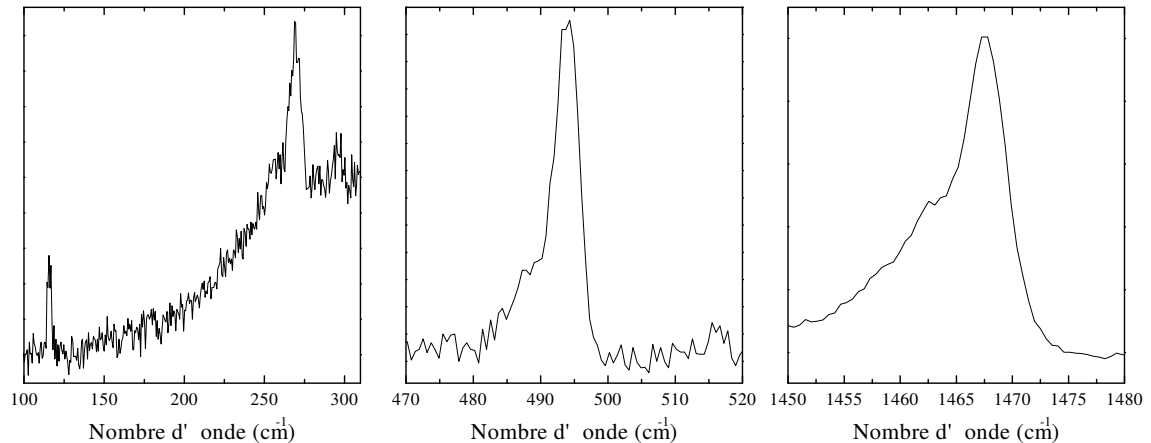


FIG. 3 – Détail de certaines zones du spectre Raman du film de  $C_{60}$ .

En effet, il est admis que lorsqu'on éclaire un échantillon de  $C_{60}$  à l'aide d'un laser dans le visible ou l'UV, on peut induire une photo-polymérisation des  $C_{60}$ , par une cycloaddition [2+2] [54–57]. Notons tout de même que la question n'est pas complètement résolue puisqu'il existe certains désaccords entre les résultats de différentes équipes et que, dans une autre théorie, ces pics sont dus à la présence de deux phases du  $C_{60}$  [202] (théorie que l'on ne retiendra pas). On considèrera donc que le pic situé à environ  $1468\text{ cm}^{-1}$  correspond à du  $C_{60}$  pur non photo-transformé. De plus, on distingue sur certains spectres un pic situé vers  $116\text{ cm}^{-1}$ , dont l'intensité et la largeur indiquent qu'il s'agit d'une raie laser<sup>8</sup>. On n'observe pas de pic Raman qui pourrait être dû aux vibrations inter- $C_{60}$  dans des polymères<sup>9</sup> de  $C_{60}$  [55, 56, 194, 201, 203–208]. Notons enfin que la présence de  $C_{70}$  dans le film n'est pas exclue, ce qui peut aussi contribuer à certains pics observés puisqu'il possède des modes de vibration à  $260, 308, 536$  et  $1569\text{ cm}^{-1}$  [186, 209].

Il semble donc que, dès  $5\text{ mW}$ , on observe une photo-transformation du film de  $C_{60}$ . C'est un gros inconvénient car cela signifie que le film évolue au cours de l'analyse et que les spectres obtenus dépendent beaucoup des paramètres tels que la puissance du laser et le temps d'exposition. Il est alors difficile de savoir si le spectre obtenu est le véritable spectre intrinsèque du matériau. Afin de mieux cerner ce phénomène, plusieurs études ont été faites concernant l'évolution des spectres en fonction du temps d'exposition au laser et pour plusieurs puissances laser.

Par exemple, la figure 4 montre l'évolution cinétique des pics correspondant au mode  $A_g(2)$ . Pour cela, on éclaire toujours le même endroit de l'échantillon, avec dans ce cas une puissance laser de  $5\text{ mW}$  et un temps d'acquisition de  $200\text{ s}$ . On voit bien que l'intensité relative du pic situé à plus haute énergie<sup>10</sup> (*i.e.* à plus grand nombre d'onde), attribué au  $C_{60}$  pur, diminue avec le temps d'exposition, indiquant bien une photo-transformation.

<sup>8</sup>Sur la figure 3, c'est surtout la largeur du pic (et la comparaison avec d'autres spectres) qui permet d'écarter l'hypothèse d'un mode de vibration.

<sup>9</sup>Ou du moins, s'il y a un tel mode, il est malheureusement masqué par la raie laser. Sur quelques spectres, il subsiste tout de même un doute et il semble qu'il y ait un petit pic de vibration.

<sup>10</sup>Le pic est en fait à plus basse énergie puisqu'on regarde le décalage Stokes par rapport à la raie laser. Cependant, il correspond bien à un mode de vibration de plus haute énergie.

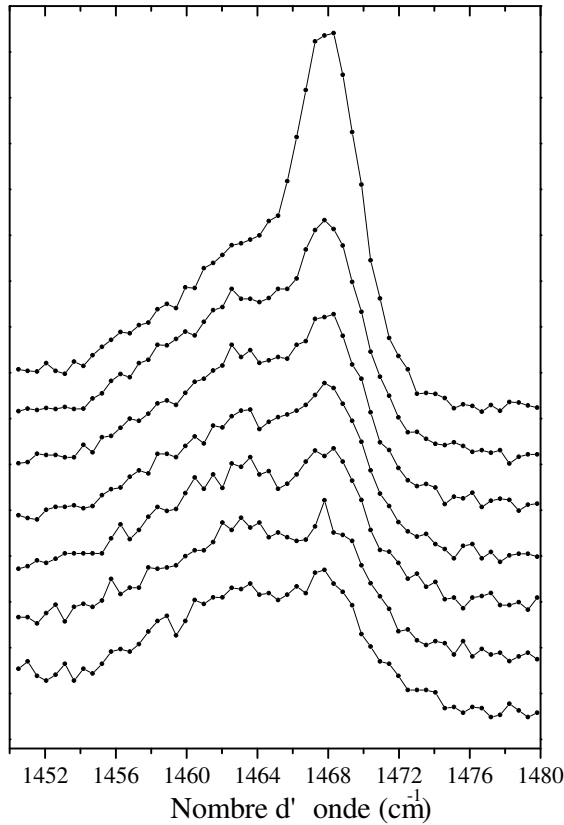


FIG. 4 – Évolution des pics du mode  $A_g(2)$  pour le film de  $C_{60}$ , pour une puissance laser de 5 mW et un temps d'acquisition de 200 s. Le temps d'exposition augmente par pas de 200 s à partir du spectre initial du haut.

Pour rendre compte correctement des spectres pour le mode  $A_g(2)$ , il faut utiliser trois pics situés à environ 1460, 1463 et 1468  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de chacun de ces pics diminue avec le temps d'exposition, mais le pic du  $C_{60}$  pur diminue plus rapidement. Pour de longs temps d'exposition, on remarque une diminution générale du signal et de l'intensité des pics, avec une augmentation d'une bosse vers 1600  $\text{cm}^{-1}$  et, de façon moins visible, vers 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Cette évolution du spectre correspond vraisemblablement à la destruction de certains  $C_{60}$  pour former du carbone amorphe. En effet, celui-ci présente une bosse (bande G) vers 1580-1620  $\text{cm}^{-1}$  et une autre (bande D) vers 1360-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Cette destruction partielle des cages de  $C_{60}$  a déjà été observée [187, 210, 211], notamment pour des expositions à des lasers intenses et semble favorisée par la présence de  $O_2$  [210–213]. Cette transformation (dégradation) du film peut expliquer que l'ensemble du signal Raman attribué au  $C_{60}$ , sous toutes ses formes, diminue<sup>11</sup>.

On observe le même type d'évolution pour les pics attribués au mode  $A_g(1)$  et, dans une moindre mesure, pour ceux attribués au mode  $H_g(1)$ <sup>12</sup>. Nous avons également remarqué que le fond continu des spectres évolue en fonction du temps d'exposition au laser. Cette évolution (qui est irréversible et n'est pas due à un chauffage du film) est difficile à expliquer et on verra plus loin qu'elle présente des différences par rapport à celle observée pour le film de  $C_{60}+Si$ .

<sup>11</sup>En plus d'une destruction partielle des  $C_{60}$ , l'amorphisation peut diminuer l'efficacité Raman et le carbone amorphe est très absorbant.

<sup>12</sup>Le pic situé à 494  $\text{cm}^{-1}$  diminue par rapport à l'épaule situé vers 488  $\text{cm}^{-1}$  et le pic situé à 269  $\text{cm}^{-1}$  diminue plus que les pics voisins.

Nous avons effectué le même type de mesures sur un film de  $C_{60}+Si$  obtenu par dépôt d'agrégats. On retrouve sur le spectre du film (cf. figure 5) les modes de vibration du  $C_{60}$ , qui sont tous moins intenses que dans le cas du film de  $C_{60}$ <sup>13</sup>. Nous n'observons pas de mode de vibration correspondant à des zones de silicium (cristallines ou amorphes), c'est-à-dire que l'on n'a pas de pic à  $520\text{ cm}^{-1}$ , ni de bande autour de  $460\text{ cm}^{-1}$  [21]. Ceci permet de s'assurer que les molécules de  $C_{60}$  ont été conservées lors du dépôt et qu'il n'y a pas eu ségrégation du silicium. Nous n'avons pas observé d'éventuels modes de vibration inter- $C_{60}$  à basse fréquence et il subsiste le problème de la raie laser à  $116\text{ cm}^{-1}$ .

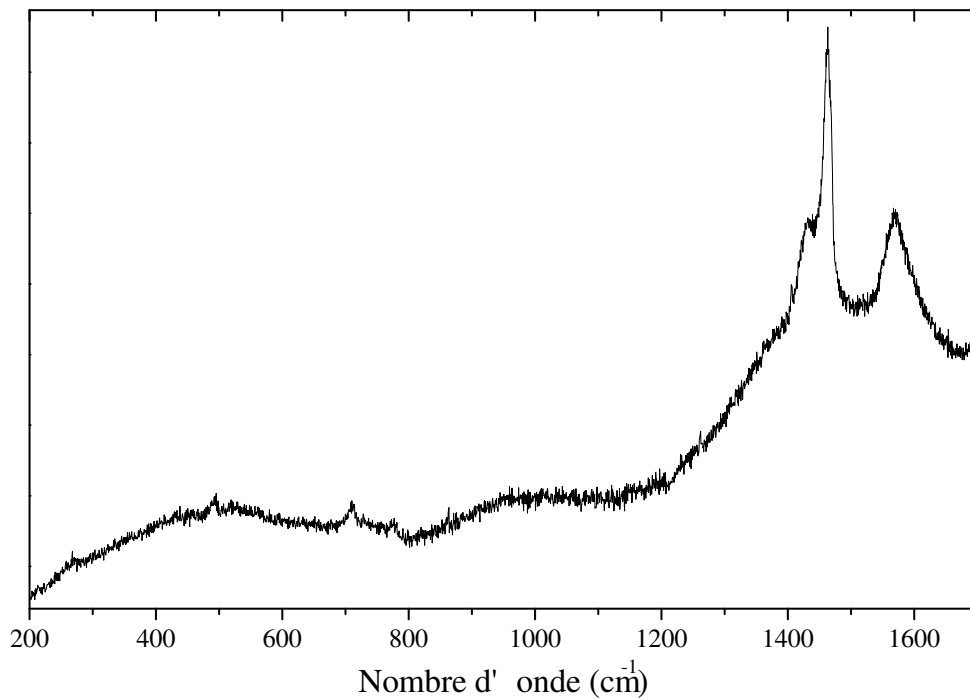


FIG. 5 – Spectre Raman du film de  $C_{60}+Si$ , obtenu avec une puissance laser de 4 mW et un temps d'acquisition de 300 s.

Nous avons également étudié la cinétique d'évolution du spectre. Comme pour  $C_{60}$ , on observe une photo-transformation et une « amorphisation » (destruction des cages) pour de fortes expositions au laser. Il existe cependant des différences entre les spectres du film de  $C_{60}+Si$  et ceux du film de  $C_{60}$ . En effet, les spectres de  $C_{60}+Si$  correspondent à du  $C_{60}$  initialement déjà bien photo-transformé (*i.e.* le pic  $A_g(2)$  attribué au  $C_{60}$  pur possède une faible intensité relative) et les pics évoluent peu sous exposition au laser. Sur la figure 6 on compare certaines régions du spectre Raman de poudre de  $C_{60}$ , du film de  $C_{60}$ , du film de  $C_{60}$  photo-transformé et du film de  $C_{60}+Si$ . Le film de  $C_{60}+Si$  semble proche de celui de  $C_{60}$  photo-transformé, c'est-à-dire polymérisé.

Contrairement au film de  $C_{60}$ , le spectre du film de  $C_{60}+Si$  n'est pas le même à trois mois d'intervalle : l'échantillon a vieilli et s'est transformé. Cette évolution consiste en une perte globale du signal Raman du  $C_{60}$ , dont on distingue tout de

<sup>13</sup>Certains pics déjà faibles, comme celui à  $1243\text{ cm}^{-1}$ , ont quasiment disparu.

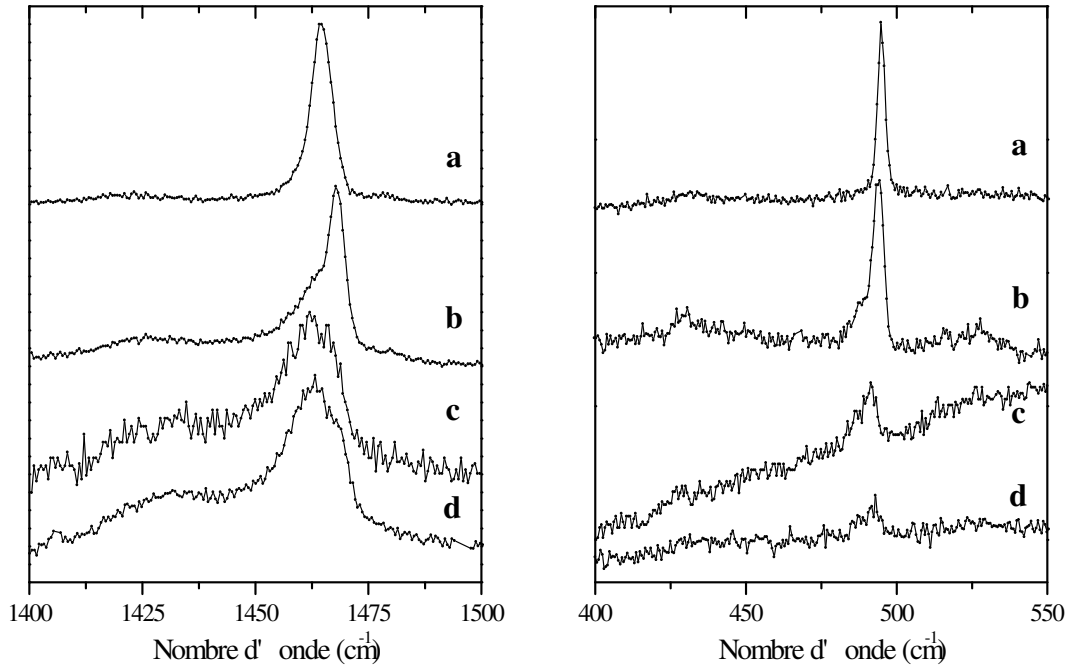


FIG. 6 – Comparaison des spectres Raman de poudre de C<sub>60</sub>, à l'air (a), du film de C<sub>60</sub> (b), du film de C<sub>60</sub> photo-transformé (c) et du film de C<sub>60</sub>+Si (d). Les spectres sont à des échelles arbitraires.

même certains pics de vibration, tandis que les bandes G et D du carbone amorphe ont notablement augmenté. De plus, la contribution du C<sub>60</sub> pur semble avoir encore diminué par rapport au C<sub>60</sub> polymérisé. Ceci semble indiquer qu'il reste peu de C<sub>60</sub> pur, une partie ayant polymérisé et l'autre ayant été détruite pour donner du carbone amorphe.

Enfin, une autre différence entre les films de C<sub>60</sub> et de C<sub>60</sub>+Si concerne l'évolution du fond continu avec l'exposition au laser. Même si celle-ci est assez similaire dans les deux cas, on voit sur la figure 7 qu'il existe une différence de comportement très visible. L'augmentation, au début de la décroissance qui suit le maximum, n'est qu'un épaulement sur la courbe du C<sub>60</sub> mais forme un véritable pic sur celle de C<sub>60</sub>+Si. L'interprétation est difficile puisque de nombreux phénomènes entrent en jeu. Il est possible que le film subisse deux transformations successives. L'augmentation du fond peut correspondre à une augmentation ou un déplacement d'un pic de luminescence de l'échantillon et la diminution finale du fond peut être due au fait que le film devient plus absorbant lorsqu'on casse des C<sub>60</sub> (le carbone amorphe est très absorbant). Cela peut également être dû à une évolution de l'efficacité Raman des C<sub>60</sub> dans le film ou à une transformation structurale de la surface de l'échantillon, conduisant à une perte de signal.

La conclusion de cette première étude est que l'on retrouve bien les molécules de C<sub>60</sub> dans le film de C<sub>60</sub>+Si et qu'il n'y a pas eu ségrégation du silicium. De plus, le spectre Raman du film de C<sub>60</sub>+Si est proche de celui du film de C<sub>60</sub> photo-transformé, certains modes attribués au C<sub>60</sub> pur étant perturbés. Cette photo-transformation correspond à une polymérisation des C<sub>60</sub> et on peut ainsi imaginer que l'introduction de silicium a permis une polymérisation des C<sub>60</sub>. Par ailleurs, le film de C<sub>60</sub>+Si subit un vieillissement, avec une dégradation des C<sub>60</sub>. Le silicium a

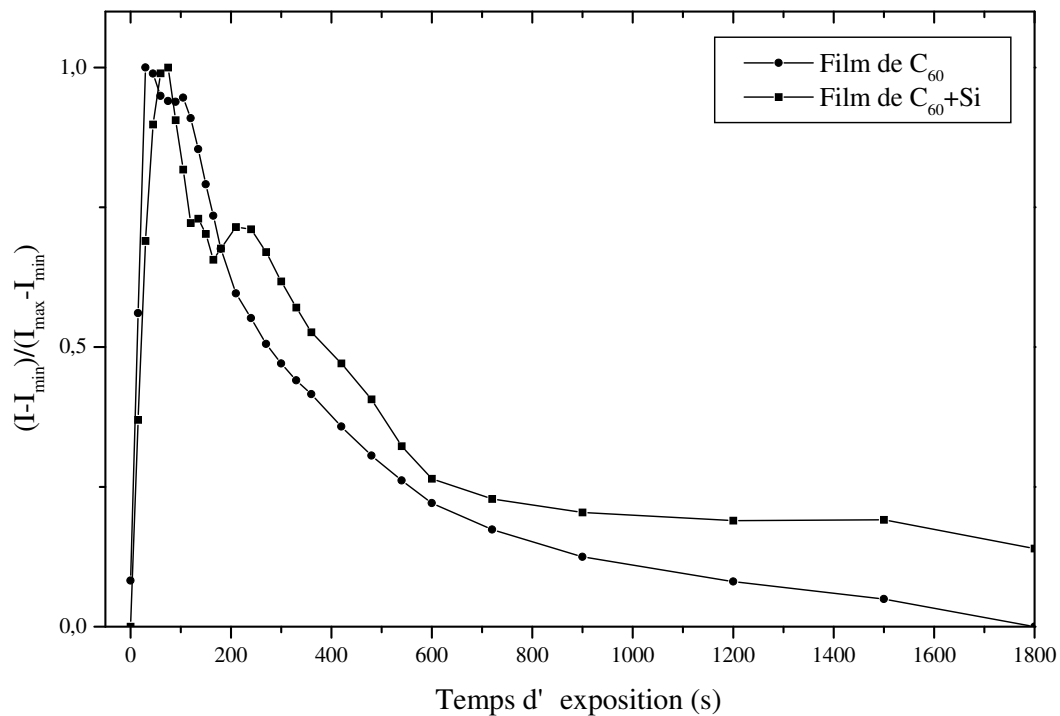


FIG. 7 – Évolution du fond continu des spectres Raman du film de C<sub>60</sub> et du film de C<sub>60</sub>+Si. Les intensités ont été normalisées et correspondent à un temps d'acquisition de 15 s avec une puissance laser de 100 mW.

peut-être fragilisé les cages de C<sub>60</sub> ou favorisé l'oxydation du film<sup>14</sup> ayant pour effet de casser certaines molécules de C<sub>60</sub>. Enfin, l'évolution cinétique du fond continu n'est pas la même pour les spectres des films de C<sub>60</sub>+Si et de C<sub>60</sub>, mais il est difficile de savoir à quel phénomène elle correspond.

### Derniers résultats

Avant de mener d'autres expériences complémentaires pour déterminer si le silicium pouvait effectivement polymériser des C<sub>60</sub>, nous avons voulu étudier un nouvel échantillon de C<sub>60</sub>+Si et, pour bien voir quelles étaient les modifications apportées par la présence de silicium, nous avons repris l'étude des spectres de référence du C<sub>60</sub>.

Nous avons cherché à bien comprendre l'influence des différents paramètres sur le spectre Raman. Pour le C<sub>60</sub> seul, nous avons donc utilisé plusieurs échantillons : de la poudre de C<sub>60</sub> à l'air, du C<sub>60</sub> déposé par sublimation et des films de C<sub>60</sub> obtenus par dépôt d'agrégats (*i.e.* par ablation laser). Dans le cas des films, les dépôts se font sous vide sur des substrats de LiF que l'on a recouvert soit d'argent, soit de LiF, pour étudier l'effet de la couche d'argent (éventuel effet SERS) sur le spectre Raman. Dans le même but, le nouveau film de C<sub>60</sub>+Si a été recouvert de LiF.

<sup>14</sup>Même si le film est protégé par du LiF et une fine couche d'argent, une oxydation peut très bien avoir lieu en trois mois.

Même pour du C<sub>60</sub> seul, il est difficile d'interpréter les spectres Raman puisque ceux-ci évoluent en fonction de différents paramètres<sup>15</sup>. Parmi les facteurs qui ont une influence sur les spectres, on peut citer [186,214] :

- la puissance et la durée de l'exposition au laser, donnant lieu à une variation de température, qui peut entraîner une transformation du film (morphologie [56,210], transition de phase [195,202,215,216], réactions chimiques telles que destruction des polymères de C<sub>60</sub> [56,197,205] ou destruction des cages [210,213]) ;
- l'exposition au laser, encore, qui peut photo-transformer le film (polymérisation<sup>16</sup> des C<sub>60</sub>), cette transformation dépendant elle-même de la température [54,208] ;
- le chauffage local dû au laser, qui peut mener à un déplacement des pics dû à l'anharmonicité ;
- la longueur d'onde du laser qui peut amener les C<sub>60</sub> dans un état électronique excité [202,217] ;
- la présence de C<sub>70</sub>, qui peut donner de nouveaux pics [190,209,218] ;
- la distribution isotopique du carbone (<sup>13</sup>C), qui change l'énergie des modes de vibration, brise des symétries et lève des dégénérescences [192,219] ;
- la morphologie du film (épaisseur, surface, couche de protection) [192,220] ;
- la présence d'une couche d'argent (ou plus généralement, l'interaction avec le substrat et la couche de protection) [220–222] ;
- la présence d'oxygène, qui a un effet sur la photo-transformation (la photopolymérisation serait diminuée [56,195,196], mais la destruction des cages favorisée [210,212,213] ) et qui peut induire l'oxydation des C<sub>60</sub> [212,223].

On voit alors à quel point il est difficile de tout maîtriser pour obtenir des spectres de référence fiables. Nous pensons qu'une étude exhaustive des spectres Raman du C<sub>60</sub> reste à faire, mais cela n'était pas le but de cette thèse. Afin d'illustrer cette difficulté à interpréter les spectres, la figure 8 donne l'évolution du pic A<sub>g</sub>(2) de poudre de C<sub>60</sub> en fonction de la puissance du laser, pour un même temps d'exposition. Le C<sub>60</sub> pur, non photo-transformé, correspond vraisemblablement au spectre avec la plus faible puissance et on observe une transformation non triviale du spectre en augmentant la puissance.

Sur la figure 9, on compare le pic A<sub>g</sub>(2) de différents échantillons : de la poudre de C<sub>60</sub>, des films de C<sub>60</sub> (obtenus par dépôt d'agrégats ou par sublimation, recouverts d'argent ou de LiF) et le film de C<sub>60</sub>+Si recouvert de LiF.

On remarque que l'on obtient un spectre tout à fait exploitable (aussi intense) sans couche d'argent, ce qui remet en question l'effet SERS attendu. Les spectres sont quasiment les mêmes pour un film recouvert de LiF ou d'argent, sauf pour le film de C<sub>60</sub> sublimé. De plus, il est nécessaire d'utiliser au moins trois ou quatre pics pour ajuster le pic A<sub>g</sub>(2) expérimental. Cela est également vrai pour les différents spectres obtenus pour la poudre de C<sub>60</sub> (cf. figure 8). En aucun cas la vision simple (souvent rencontrée dans la littérature) avec seulement deux contributions au pic

<sup>15</sup>De plus, on a parfois une mauvaise reproductibilité, ce qui signifie que l'on ne contrôle pas bien tous les paramètres.

<sup>16</sup>La position des modes de vibration dépend en plus du degré de polymérisation des C<sub>60</sub>.

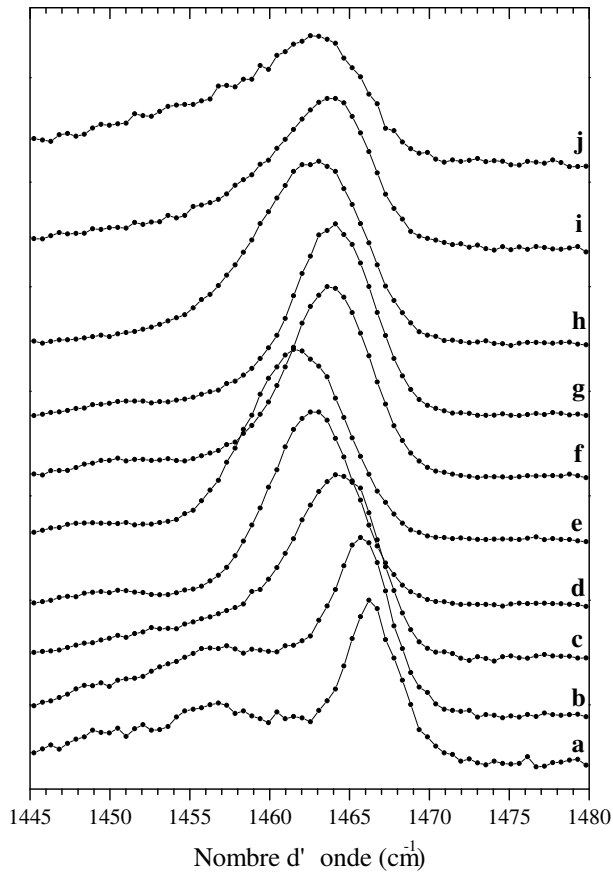


FIG. 8 – Spectres Raman de poudre de  $C_{60}$ , pour un temps d'acquisition de 300 s et différentes puissances du laser : 1 mW (a), 2 mW (b), 3 mW (c), 4 mW (d), 5 mW (e), 6 mW (f), 7 mW (g), 10 mW (h), 15 mW (i) et 25 mW (j).

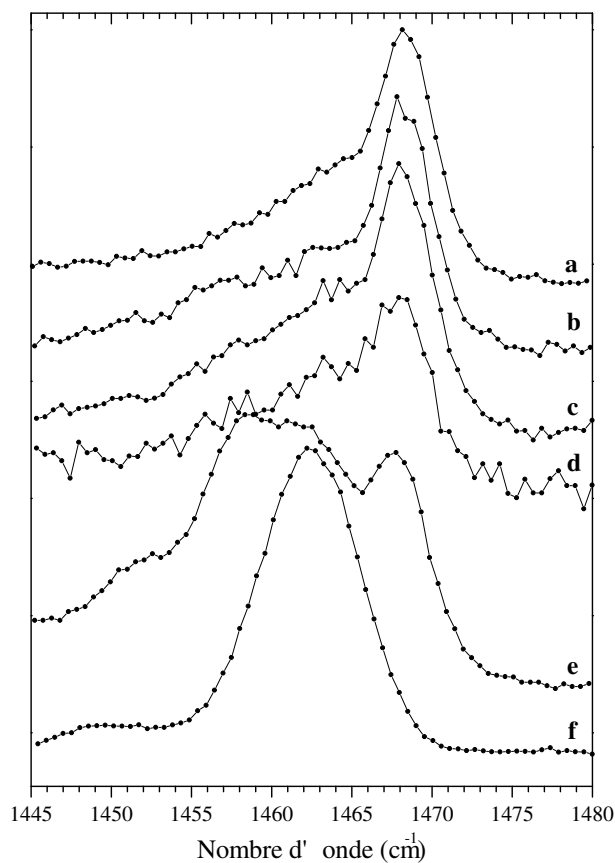


FIG. 9 – Spectres Raman, avec une puissance laser de 5 mW et un temps d'acquisition de 200 s, pour différents échantillons : film de  $C_{60}$  obtenu par dépôt d'agrégats, recouvert d'argent (a), film de  $C_{60}$  obtenu par dépôt d'agrégats, recouvert de LiF (b), film de  $C_{60}+Si$ , recouvert de LiF (c), film de  $C_{60}$  sublimé, recouvert de LiF (d), film de  $C_{60}$  sublimé, recouvert d'argent (e) et poudre de  $C_{60}$  à l'air (f).



$A_g(2)$ , l'une correspondant au C<sub>60</sub> pur et l'autre au C<sub>60</sub> photo-transformé, n'est satisfaisante. Sur tous les échantillons, on observe une transformation du spectre, le pic le plus haut en énergie (attribué au C<sub>60</sub> pur) diminuant avec l'exposition au laser.

Par ailleurs, on voit ici qu'il n'y a pas de grande différence entre le spectre du film de C<sub>60</sub>+Si et celui d'un film de C<sub>60</sub> (qu'il soit sublimé ou obtenu par dépôt d'agrégats, recouvert de LiF ou d'argent). Le film de C<sub>60</sub> sublimé recouvert de LiF semble être plus « polymérisé » que celui de C<sub>60</sub>+Si, contrairement aux premiers résultats où le spectre du film de C<sub>60</sub>+Si ressemblait à celui du C<sub>60</sub> photo-transformé<sup>17</sup>. Il y a finalement plus de différences entre certains spectres de C<sub>60</sub> seul qu'entre celui du film de C<sub>60</sub>+Si et certains spectres de films de C<sub>60</sub>.

La spectroscopie Raman ne montre, en définitive, pas de grande différence entre C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub>+Si, du moins en ce qui concerne les pics (position, intensité et évolution). De façon intéressante, nous avons détecté un comportement très différent du film de C<sub>60</sub>+Si par rapport à un film de C<sub>60</sub> : comme signalé précédemment, l'évolution du fond continu des spectres avec le temps d'exposition au laser est différente, comme on peut le voir sur la figure 10.

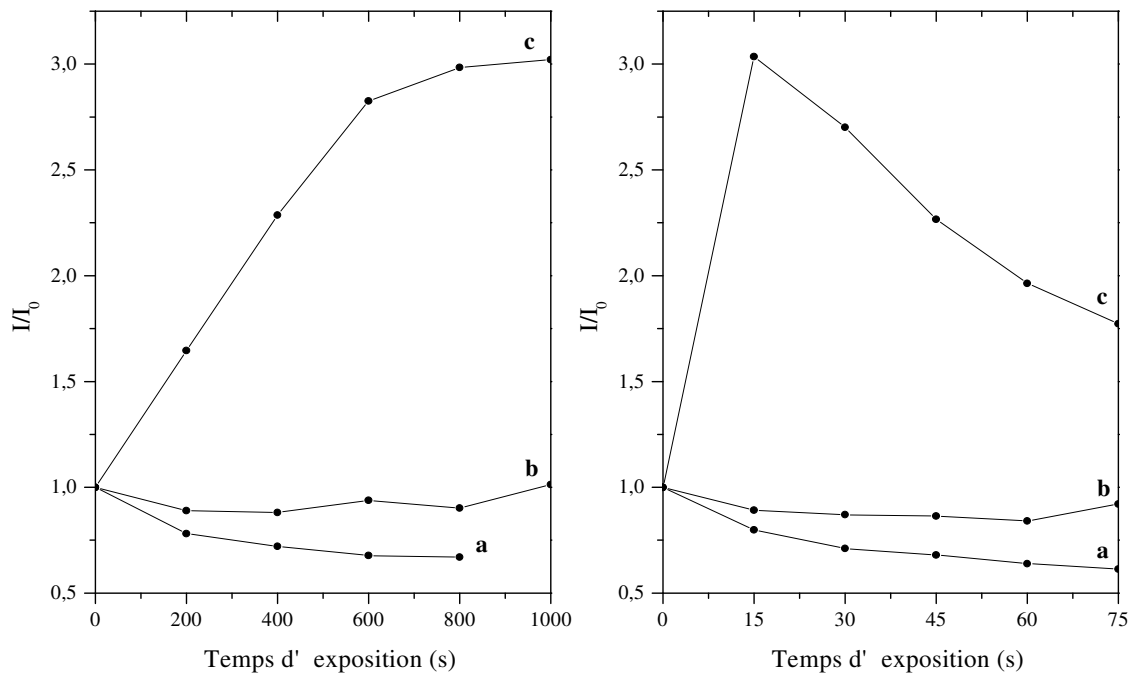


FIG. 10 – Comparaison de l'évolution du fond continu des spectres Raman des films de C<sub>60</sub> sublimé (a), de C<sub>60</sub> obtenu par dépôt d'agrégats (b) et de C<sub>60</sub>+Si (c), recouverts de LiF. À gauche, la puissance laser est de 5 mW et le temps d'acquisition de 200 s. À droite, la puissance laser est de 100 mW et le temps d'acquisition de 15 s.

<sup>17</sup>Il s'agit ici d'un autre échantillon qui est peut-être effectivement moins « polymérisé ». Cela pose alors la question de la reproductibilité des conditions de synthèse. L'autre alternative est de considérer que les films de C<sub>60</sub>+Si sont bien identiques et constater qu'une mesure par spectroscopie Raman n'est pas un moyen très fiable pour les étudier (paramètres mal contrôlés).

On observe que pour  $C_{60}+Si$ , le fond augmente très sensiblement au début de l'illumination, puis décroît (comme on l'avait observé lors des premières mesures<sup>18</sup>) tandis que le fond reste à peu près constant<sup>19</sup> pour les films de  $C_{60}$  (de façon différente de ce qui avait été observé lors des premières mesures). Encore une fois, on voit comme il est délicat d'interpréter ce comportement. Toujours est-il qu'il y a dans ce cas une différence marquée entre les films de  $C_{60}+Si$  et de  $C_{60}$ .

Cette dernière étude par spectroscopie Raman nous amène à nuancer sensiblement les conclusions de la précédente. Les systèmes à base de  $C_{60}$  apparaissent très délicats à étudier, les spectres évoluant avec de nombreux paramètres : le  $C_{60}$  à lui seul mériterait une série complète de mesures, tâche à laquelle nous n'avons pas souhaité consacrer trop de temps. Les conclusions sont que les cages de  $C_{60}$  sont préservées lors du dépôt d'agrégats et qu'il n'y a pas de ségrégation dans le film de  $C_{60}+Si$ . Même si l'on peut envisager une polymérisation des  $C_{60}$  par l'intermédiaire d'atomes de silicium, les différences entre les spectres des films de  $C_{60}$  et de  $C_{60}+Si$  sont peu significatives, mis à part une évolution différente du fond continu et un vieillissement du film de  $C_{60}+Si$ .

---

<sup>18</sup>Toutefois, on n'observe pas ici de second pic.

<sup>19</sup>Pour le film de  $C_{60}$  sublimé, le fond diminue régulièrement.

### I.3 EXAFS

#### Observations expérimentales

Nous avons réalisé des mesures d'EXAFS au LURE sur un film de C<sub>60</sub>+Si, au seuil d'absorption K du silicium, pour obtenir des informations sur l'environnement local des atomes de silicium. Les spectres expérimentaux ont été acquis en mode de détection de fluorescence. À l'aide d'un cryostat à azote liquide, plusieurs acquisitions ont été effectuées, pour des températures allant de 170 K à la température ambiante. L'intérêt de travailler à basse température est double, puisque cela permet d'avoir un meilleur spectre<sup>20</sup> et d'être en dessous de la température de transition de phase orientationnelle du C<sub>60</sub> cristallin [8, 10, 224] : les C<sub>60</sub> ne sont donc plus censés tourner librement.

Le seuil d'absorption<sup>21</sup> est situé à 1839,3 eV<sup>22</sup>, à comparer à 1839,0 eV pour le silicium diamant et 1841,3 eV pour le carbure de silicium. Étonnamment, le signal EXAFS est quasiment le même à basse température (170 K) et à température ambiante (cf. figure 11). Ceci signifie que le désordre vibrationnel intervient très peu sur cette gamme de température. De plus, il n'y a pas de changement laissant penser à une éventuelle transition de phase orientationnelle, à l'image du C<sub>60</sub> cristallin.

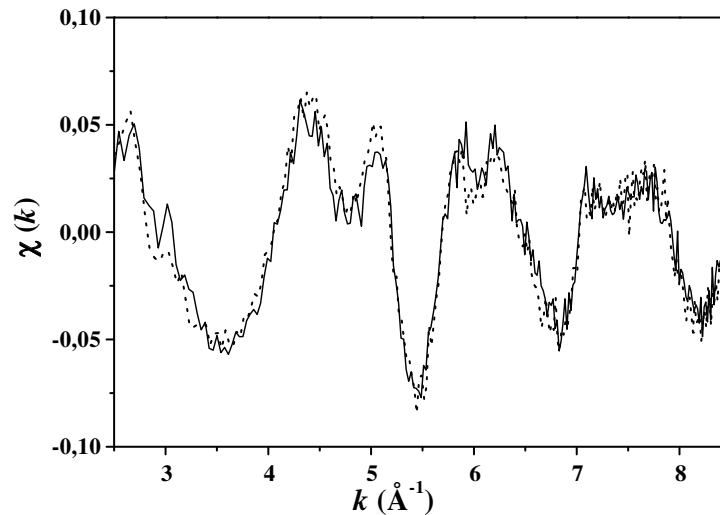


FIG. 11 – Signal EXAFS expérimental du film de C<sub>60</sub>+Si à 170 K (ligne pleine) et à 300 K (ligne en pointillés).

On compare sur la figure 12 le spectre EXAFS expérimental du film de C<sub>60</sub>+Si à celui du silicium diamant, du carbure de silicium<sup>23</sup> et d'un film obtenu par dépôt d'agrégats de silicium. On compare également les pseudo-distributions radiales de paire,  $g(r)$ .

<sup>20</sup> On réduit le désordre vibrationnel à l'origine du terme d'atténuation de type Debye-Waller dans l'expression de  $\chi(k)$ .

<sup>21</sup> On prend arbitrairement le point d'inflexion du saut d'absorption.

<sup>22</sup> Le coefficient d'absorption présente une sorte de double seuil, avec un second point d'inflexion situé vers 1844 eV, mais il est difficile de savoir si cela provient de deux types de silicium différents n'absorbant pas à la même énergie.

<sup>23</sup> 2HSiC.

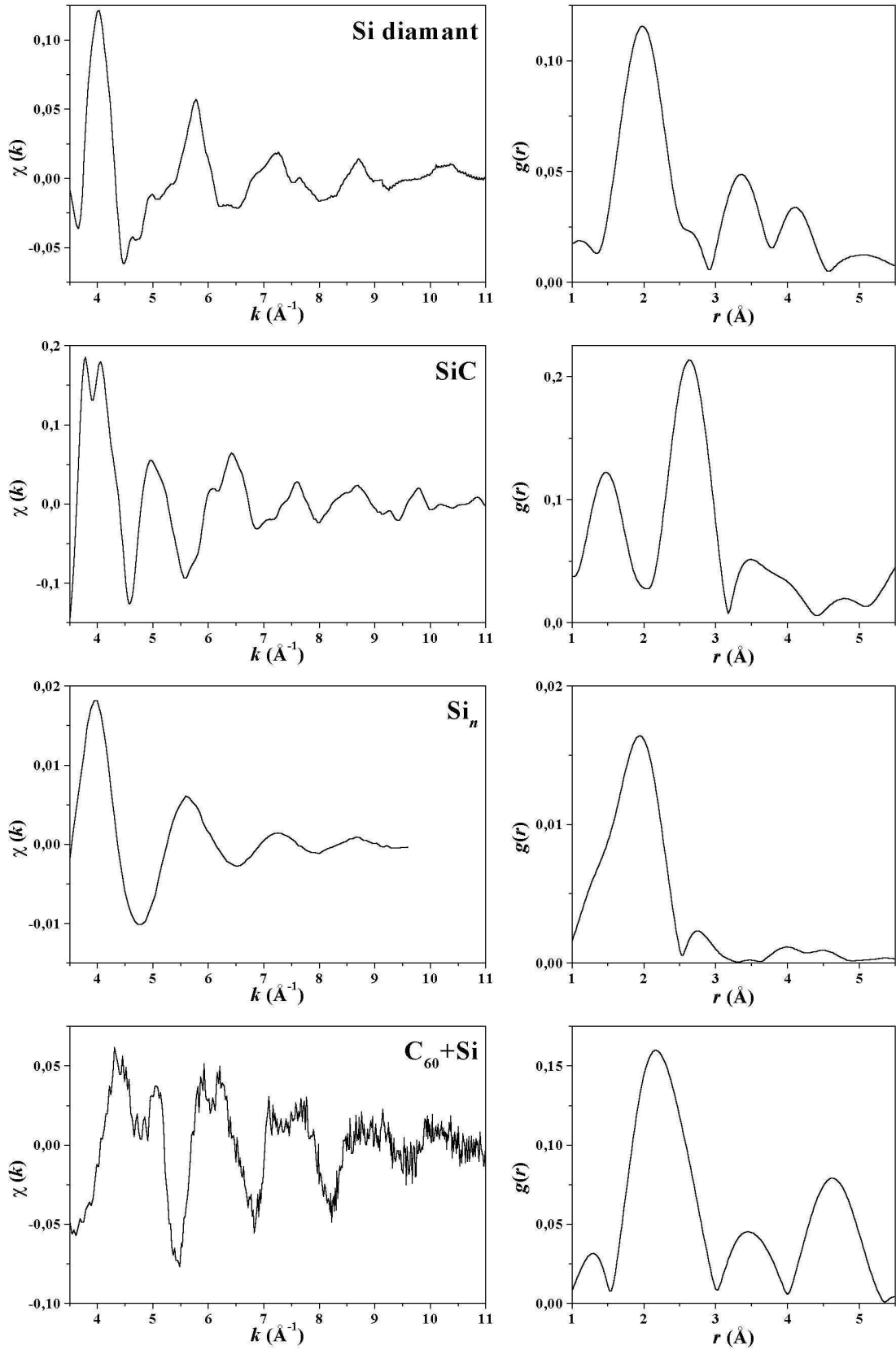


FIG. 12 – Spectres EXAFS expérimentaux,  $\chi(k)$ , du silicium diamant, du carbure de silicium, d'un film d'agrégats de silicium et du film de  $\text{C}_{60}+\text{Si}$ . À droite sont représentées les pseudo-distributions radiales de paire,  $g(r)$ .

Il est frappant que le spectre du film de C<sub>60</sub>+Si ne ressemble à aucun autre : l'environnement local du silicium est donc différent. De plus, le spectre est étonnamment structuré. En effet, on a un signal EXAFS bien défini jusqu'à environ 10 Å<sup>-1</sup> et  $g(r)$  présente des pics jusqu'à 5 Å. En comparaison, pour le film d'agrégats de silicium, on ne distingue que le pic de premiers voisins. Il apparaît donc que le silicium est dans un environnement bien défini : l'échantillon est très ordonné, au moins autour des atomes de silicium. Remarquons qu'il peut également y avoir des atomes de silicium avec un environnement mal défini (un grand nombre d'environnements différents par exemple) de sorte que ces atomes ne donnent pas de contribution à  $\chi(k)$  mais contribuent au saut d'absorption de  $\mu(E)$ . On voit, d'après  $g(r)$ , que la distance aux premiers voisins ne correspond ni à celle du silicium diamant (liaison Si-Si) ni à celle du carbure de silicium (liaison Si-C). On peut vraisemblablement penser que les atomes de silicium sont entourés de molécules de C<sub>60</sub> car, comme on l'a vu grâce à la spectroscopie Raman, celles-ci survivent au dépôt.

### Simulation des spectres EXAFS

Nous avons cherché à reproduire le spectre EXAFS expérimental du film de C<sub>60</sub>+Si à l'aide du programme FEFF8. Dans un premier temps, nous avons effectué des tests pour bien maîtriser le programme et ses différents paramètres. Nous avons commencé par simuler le spectre EXAFS du 2HSiC, pour voir quel accord pouvait être espéré avec les expériences. La figure 13 montre de quelle façon on peut avoir un bon accord, sans utiliser de paramètre ajustable.

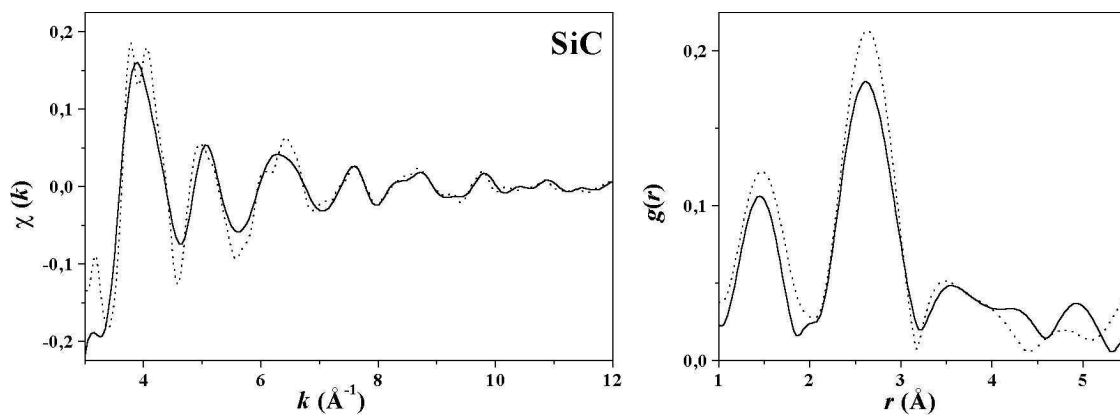


FIG. 13 – Comparaison entre le spectre EXAFS expérimental du 2HSiC (pointillés) et celui obtenu par simulation avec FEFF8 (trait plein).

Pour le film de C<sub>60</sub>+Si, nous sommes partis du principe que les seules espèces présentes étaient des atomes de silicium et des molécules de C<sub>60</sub><sup>24</sup>. De plus, nous avons fait l'hypothèse que tous les atomes de silicium avaient le même environnement local. Avoir, en plus d'un environnement bien défini pour certains atomes de silicium, un grand nombre d'environnements différents ne changerait que l'intensité du signal EXAFS. L'hypothèse simplificatrice que nous avons faite s'est révélée satisfaisante. Nous avons essayé de déterminer, dans un premier temps, quels étaient les premiers

<sup>24</sup>Même si l'on ne peut pas complètement exclure une graphitisation partielle, de toute façon, un atome de silicium entouré de graphite ne donnerait pas du tout le bon spectre EXAFS.

voisins du silicium. Pour reproduire le premier pic de  $g(r)$  avec des voisins silicium, il en faut un nombre très élevé, qui plus est, à une distance ne correspondant pas du tout à la distance Si-Si habituelle. Cette hypothèse a donc été écartée et nous avons imaginé que les atomes de silicium devaient se trouver entre deux ou plusieurs  $C_{60}$ .

Nous avons envisagé plusieurs configurations où un atome de silicium se trouve entre deux  $C_{60}$ , sur l'axe reliant leur centre. Nous avons utilisé des  $C_{60}$  « figés » définis par leurs deux longueurs de liaison C-C : 1,40 Å pour les liaisons « doubles » (liaisons hexagone-hexagone) et 1,45 Å pour les liaisons simples (liaisons pentagone-hexagone)<sup>25</sup>. En plus de pouvoir ajuster la distance entre le silicium et les  $C_{60}$ , il existe une infinité de géométries possibles, selon les orientations des  $C_{60}$ . Nous avons donc considéré les cas symétriques, les plus simples.

Dans la configuration « arête », les deux  $C_{60}$  présentent une arête hexagone-hexagone (HH) à l'atome de silicium. Dans la configuration « hexagone », respectivement « pentagone », ils présentent une face hexagonale, respectivement pentagonale, à l'atome de silicium. Ces configurations sont représentées figure 14. Il est inutile de préciser l'orientation mutuelle fine des  $C_{60}$  (par exemple, les arêtes HH peuvent être parallèles ou perpendiculaires, ou encore, les faces peuvent être décalées ou éclipsées) puisqu'on a vérifié qu'elle n'avait quasiment pas d'influence sur les spectres EXAFS simulés<sup>26</sup>. Dans chacun de ces cas, le silicium est équidistant des deux  $C_{60}$ <sup>27</sup>, la distance entre l'atome de silicium et le plus proche voisin étant notée  $d_{\text{SiC}}$ .

Nous avons essayé d'approcher au mieux le spectre expérimental en ajustant les configurations décrites plus haut. Les programmes FEFF et FEFFIT proposent un grand nombre de paramètres ajustables, en plus du changement de l'environnement local de l'atome absorbant. Comme nous l'avons dit page 66, l'utilisation d'un grand nombre de paramètres n'est pas forcément intéressante. Nous n'avons donc ajusté que la distance  $d_{\text{SiC}}$  et l'énergie de seuil, via le paramètre  $\Delta E_0$  qui permet de décaler  $E_0$ <sup>28</sup>. Nous n'avons pas utilisé de facteur de Debye-Waller ni de facteur de réduction d'amplitude. Nous n'avons pas non plus cherché à optimiser la géométrie des  $C_{60}$ . Même avec ces seuls paramètres, une véritable optimisation avec FEFFIT n'est pas profitable. En effet, FEFFIT ne peut travailler qu'avec un nombre limité de chemins de diffusion et les paramètres à ajuster sont très corrélés, ce qui peut donner des résultats peu satisfaisants. Nous avons donc simplement fait un ajustement manuel, nécessairement approximatif et nous sommes bien conscients que l'on doit pouvoir améliorer l'accord avec l'expérience. Néanmoins, nous pouvons considérer que, dans ces conditions, un bon accord simulations-expérience constitue un résultat robuste.

Nous avons fait un grand nombre de tests pour simuler au mieux les spectres EXAFS correspondant à ces configurations. Le premier problème est celui du calcul des potentiels. Nous avons choisi d'effectuer un calcul auto-cohérent des potentiels, ce qui est bien plus long, mais améliore nettement la précision des simulations. Nous n'avons considéré qu'un seul potentiel pour tous les atomes de carbone des  $C_{60}$

<sup>25</sup>Ces valeurs sont celles obtenues par analyse de spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  [4]. Il existe d'autres déterminations expérimentales donnant des valeurs qui peuvent être légèrement différentes [5].

<sup>26</sup>Du moins pour les distances  $C_{60}$ - $C_{60}$  considérées.

<sup>27</sup>Nous avons également essayé des configurations dissymétriques, mais sans résultat.

<sup>28</sup>Une valeur positive de  $\Delta E_0$  correspond à une diminution de l'énergie de seuil  $E_0$  pour la simulation. Cela revient, au contraire, à augmenter  $E_0$  lors de l'extraction du  $\chi(k)$  expérimental.

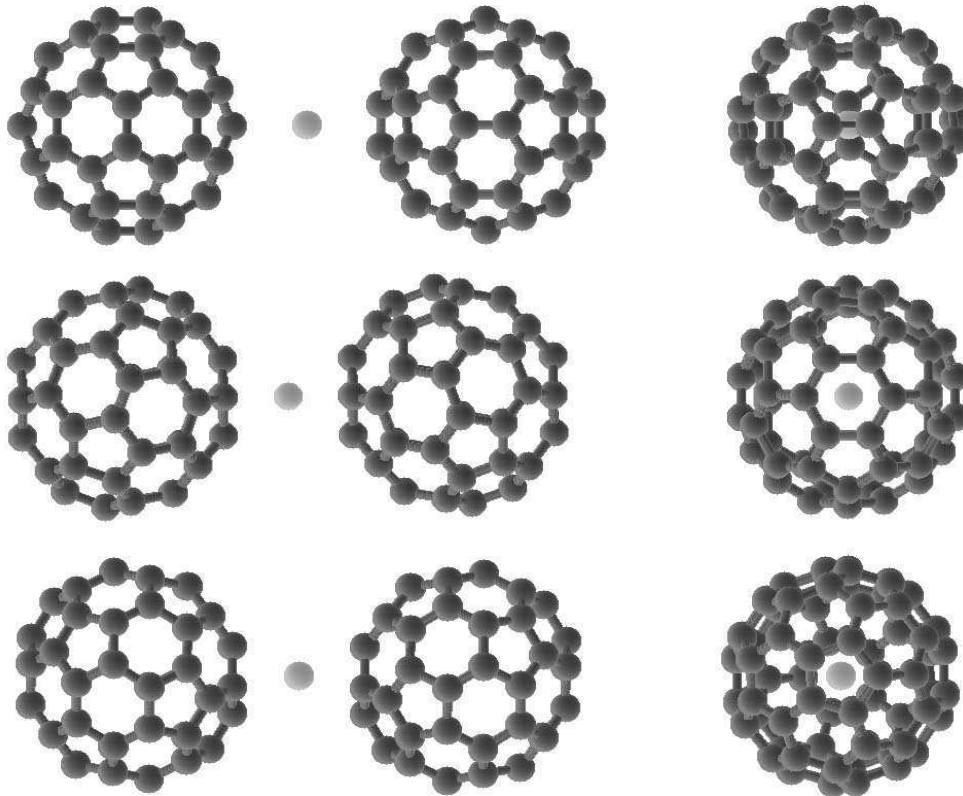


FIG. 14 – Configurations envisagées pour obtenir le premier pic de  $g(r)$ , vues de côté (à gauche) et selon la direction Si-C<sub>60</sub> (à droite). De haut en bas : configuration « arête », « hexagone » et « pentagone ».

voisins du silicium. Un autre choix à faire est celui de la géométrie utilisée pour les simulations. En effet, le nombre de chemins de diffusion à prendre en compte dans le calcul augmente très rapidement avec la distance  $R_{\text{path}}$ , qui représente la demi-longueur du chemin le plus long. Avec le système complet (un atome de silicium entre deux C<sub>60</sub>), les limitations du programme nous obligent à prendre un  $R_{\text{path}}$  relativement petit, de l'ordre de 6 ou 7 Å. Une solution pour augmenter  $R_{\text{path}}$  consiste à diminuer la taille du système. Ainsi, on peut faire une simulation avec un atome de silicium et un seul C<sub>60</sub>, puis multiplier le  $\chi(k)$  obtenu par deux afin de simuler la vraie configuration. Avec cette approche, on augmente le nombre de chemins faisant intervenir un seul C<sub>60</sub> pris en compte mais, par contre, on perd tous les chemins de diffusion faisant intervenir les deux C<sub>60</sub>. Diminuer la taille du système permet également d'augmenter le nombre de chemins de multidiffusion qui seront pris en compte. Dans tous les cas, les potentiels utilisés doivent être ceux calculés avec la configuration complète. Nous avons essayé les différentes méthodes, qui donnent généralement des résultats très proches<sup>29</sup>. Il est difficile de trancher pour savoir quelle simulation est la plus précise et nous avons choisi de présenter les résultats de simulations sur les systèmes complets. Il faut cependant garder à l'esprit que la précision diminue pour les grandes valeurs de  $r$ <sup>30</sup>.

<sup>29</sup>Pour  $g(r)$ , surtout lorsque  $r$  n'est pas trop grand.

<sup>30</sup>Pour  $r > R_{\text{path}}$ , les simulations ne seront certainement pas fiables, mais le fait d'omettre des chemins de diffusion de demi-longueur supérieure à  $R_{\text{path}}$  peut se répercuter sur  $g(r)$  à des valeurs de  $r$  inférieures.

Sur la figure 15 sont représentés les meilleurs ajustements que l'on a pu obtenir avec les trois configurations présentées plus haut. La configuration « arête » peut clairement être écartée : il n'y a pas du tout assez de premiers voisins, comme on le voit en comparant les courbes  $g(r)$ . En revanche, l'accord est plutôt bon, en ce qui concerne le pic de premiers voisins, pour les deux autres configurations. On a ici  $d_{\text{SiC}} = 2,55 \text{ \AA}$  et  $\Delta E_0 = 0 \text{ eV}$  pour la configuration « arête »,  $d_{\text{SiC}} = 2,54 \text{ \AA}$  et  $\Delta E_0 = 4 \text{ eV}$  pour la configuration « hexagone » et  $d_{\text{SiC}} = 2,52 \text{ \AA}$  et  $\Delta E_0 = 3 \text{ eV}$  pour la configuration « pentagone ».

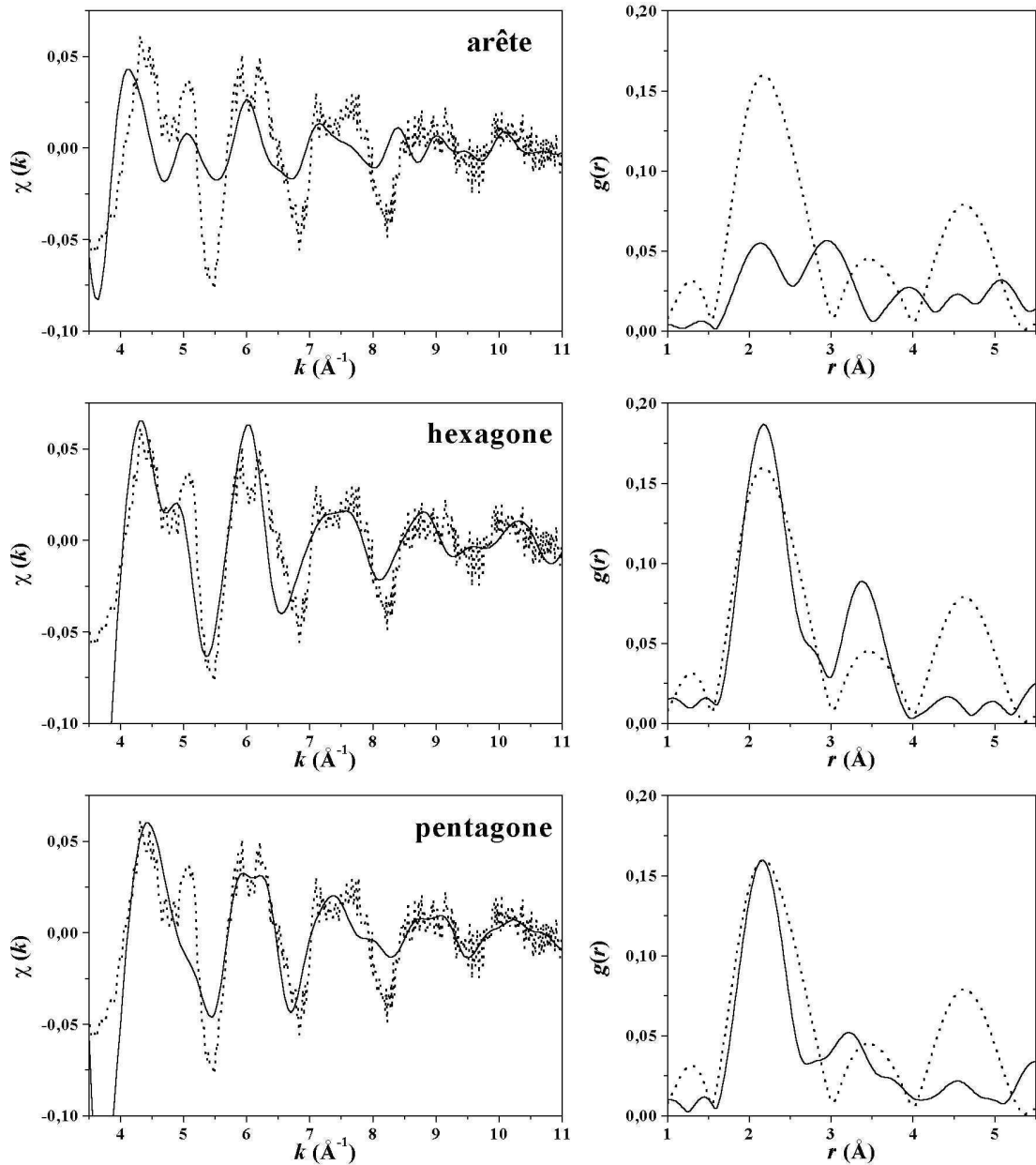


FIG. 15 – Comparaison entre le spectre expérimental (pointillés) et les simulations d'EXAFS (trait plein) pour différentes configurations.

Même si l'on arrive bien à rendre compte du premier pic de  $g(r)$  avec deux  $\text{C}_{60}$  entourant l'atome de silicium, il manque une contribution au niveau du troisième pic, situé vers  $4,5 \text{ \AA}$ . Ceci correspond à une distance trop grande pour que ces atomes



soient liés au silicium absorbant<sup>31</sup>. Le silicium ne peut donc pas être directement responsable de la structure à cette distance.

Comme pour les premiers voisins, il faut déterminer s'il s'agit de silicium ou de C<sub>60</sub>. Dans le cas d'atomes de silicium, il en faut un nombre élevé et la structure doit vérifier des conditions très contraignantes : ces atomes de silicium « lointains » sont aussi des centres absorbants et doivent être dans le même environnement local que le silicium central. Nous n'avons pas pu imaginer de structure satisfaisant ces critères et nous avons essayé avec des C<sub>60</sub><sup>32</sup>.

Il se pose de nouveau la question de l'orientation de ces C<sub>60</sub> lointains. La configuration « arête » ne convient pas : il faudrait une dizaine de C<sub>60</sub> et le pic n'a pas la bonne forme. Les configurations « hexagone » et « pentagone » donnent quasiment le même résultat : avec cinq C<sub>60</sub>, l'accord est satisfaisant<sup>33</sup>. Comme pour les premiers voisins, on utilise un  $\Delta E_0$ , qui doit être le même que pour les simulations avec deux C<sub>60</sub> et on ajuste à la main la distance  $d'_{\text{SiC}}$  entre le silicium et le plus proche carbone d'un C<sub>60</sub> lointain. Bien sûr, le spectre n'est pas sensible à l'orientation fine des C<sub>60</sub> lointains. Il n'est pas non plus sensible à la position angulaire de ces cinq C<sub>60</sub> autour du silicium. L'EXAFS ne permet donc pas de connaître précisément la disposition des C<sub>60</sub> lointains<sup>34</sup>.

Quelle peut donc être cette structure avec un atome de silicium entouré de deux C<sub>60</sub> proches et de cinq autres plus lointains ? La première idée, puisque le silicium n'est pas responsable de la structure lointaine, est de se tourner vers les phases du C<sub>60</sub>. Malheureusement, celles-ci ne conviennent pas : les sites interstitiels ne peuvent donner le bon spectre EXAFS et le silicium ne peut se trouver à égale distance de deux C<sub>60</sub> proches et avoir cinq C<sub>60</sub> en deuxièmes voisins<sup>35</sup>. Nous avons alors imaginé un décaèdre de C<sub>60</sub> avec un atome de silicium en son centre (cf. figure 16). Une telle structure revient à prendre un silicium entre deux C<sub>60</sub> et à ajouter un pentagone de C<sub>60</sub> lointains, perpendiculairement à l'axe reliant le centre des deux C<sub>60</sub> proches du silicium.

Cette structure est parfaitement envisageable. Elle a déjà été prédite à partir de l'étude d'agrégats libres de C<sub>60</sub> [39, 225–227] et les calculs sur des agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>N</sub> sont en faveur de structures décaédriques ou icosaédriques<sup>36</sup> [123–125, 228]. Par ailleurs, dans le décaèdre utilisé pour nos simulations, les distances entre les C<sub>60</sub> sont très proches de celles que l'on aurait dans un décaèdre de C<sub>60</sub> parfait, de côté 10,02 Å (c'est-à-dire la distance rencontrée dans un cristal de C<sub>60</sub> [7]). Comme on le voit sur la figure 17, les simulations avec cette géométrie sont en bon accord avec l'expérience. Les courbes présentées ont été calculées pour le système complet, les cinq C<sub>60</sub> lointains présentant une face pentagonale au silicium. En plus des paramètres donnés précédemment, on a pour les deux configurations  $d'_{\text{SiC}} = 4,86$  Å.

<sup>31</sup>En fait, les atomes seront même un peu plus loin, car il y a un facteur de phase (cf. page 66).

<sup>32</sup>Nous avons alors utilisé un potentiel différent pour les atomes de carbone des C<sub>60</sub> lointains.

<sup>33</sup>Avec une légère amélioration lorsque les C<sub>60</sub> lointains présentent une face pentagonale au silicium.

<sup>34</sup>Cependant ces C<sub>60</sub> ne doivent pas être orientés aléatoirement, sinon le signal EXAFS disparaîtrait, comme nous l'avons vérifié.

<sup>35</sup>Il existe des structures cubiques à faces centrées déformées où il est possible d'avoir un atome de silicium ayant deux C<sub>60</sub> proches et quatre C<sub>60</sub> lointains pour voisins. En revanche, à notre connaissance, aucune phase cristalline ne permet d'avoir deux voisins proches et cinq voisins lointains.

<sup>36</sup>Pour des valeurs de N pas trop grandes.

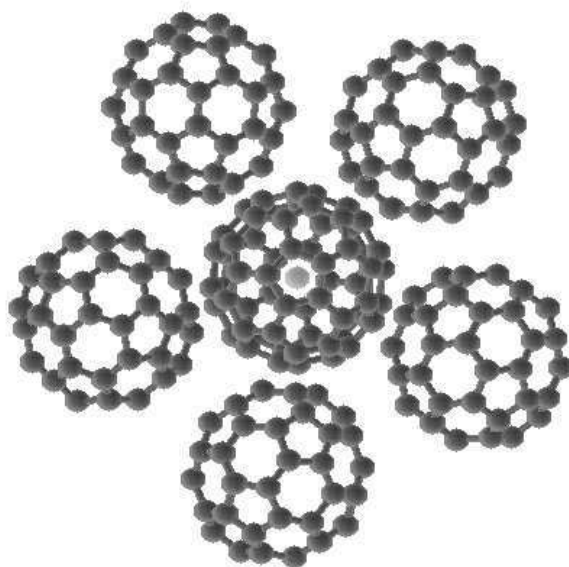


FIG. 16 – Atome de silicium au centre d'un décaèdre de  $C_{60}$ , vu selon l'axe de symétrie d'ordre cinq.

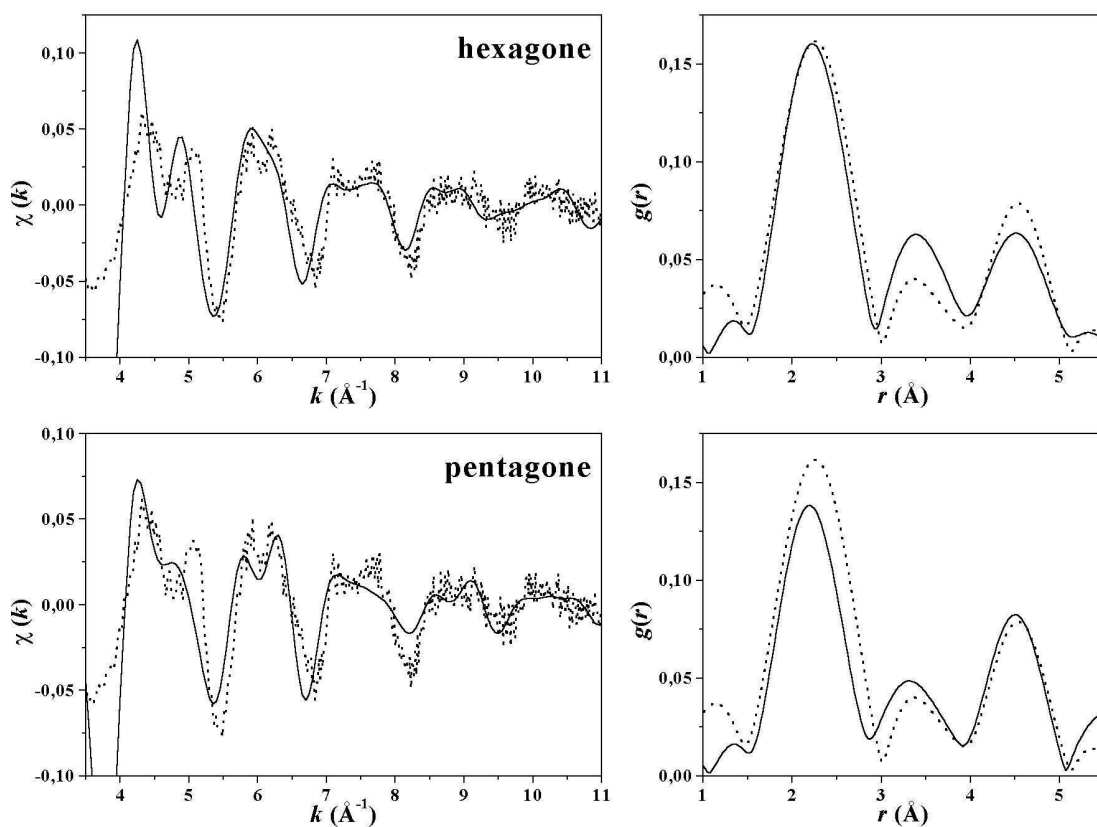


FIG. 17 – Comparaison entre le spectre expérimental (pointillés) et les simulations d'EXAFS (trait plein) pour différentes configurations des  $C_{60}$  proches, l'atome de silicium étant au centre d'un décaèdre de  $C_{60}$ .

Nous ne pouvons pas, pour l'instant, privilégier l'une ou l'autre de ces configurations<sup>37</sup> (« hexagone » ou « pentagone »), compte tenu de l'incertitude sur le spectre expérimental<sup>38</sup>.

Les résultats de ces expériences d'EXAFS sur notre film de C<sub>60</sub>+Si sont les suivants. L'observation d'un signal EXAFS expérimental bien structuré implique que les atomes de silicium sont dans un environnement local bien défini : l'échantillon est localement bien ordonné. En outre, le silicium est dans un environnement tout à fait inhabituel : entre deux C<sub>60</sub>, avec 10 à 12 voisins carbone, situés à une distance  $d_{\text{SiC}} \simeq 2,53 \text{ \AA}$ . Par ailleurs, la présence de C<sub>60</sub> lointains n'est pas compatible avec un cristal de C<sub>60</sub> et suggère un ordre local décaédrique. Ce point sera discuté plus loin. Enfin, nous n'observons pas de transition de phase orientationnelle et le spectre EXAFS reste structuré à température ambiante. Cela signifie que le silicium empêche la rotation libre des C<sub>60</sub>, puisque celle-ci détruirait le signal EXAFS. Ces résultats sont surprenants et nous avons voulu les confronter à des calculs *ab initio* pour voir si une telle structure pouvait être obtenue de façon théorique. De plus, des calculs *ab initio* peuvent nous apporter des renseignements sur la liaison Si-C<sub>60</sub>.

---

<sup>37</sup>Une configuration mixte, avec l'atome de silicium entre une face hexagonale et une face pentagonale est également envisageable.

<sup>38</sup>Il ne faut pas accorder trop d'importance au fait que le premier pic de  $g(r)$  semble être en meilleur accord avec l'expérience pour la configuration « hexagone » que pour la configuration « pentagone », car en changeant la façon d'obtenir  $g(r)$  (paramètres de la TF), on peut inverser la tendance.

## I.4 Simulations *ab initio*

Nous cherchons à étudier des complexes formés de  $C_{60}$  et de silicium et en particulier les structures envisagées à l'aide des simulations d'EXAFS. Toutes ces simulations *ab initio* ont été faites avec le code de calcul SIESTA dans le cadre de la DFT, généralement en LDA<sup>39</sup>. Nous avons utilisé une base double- $\zeta$  (DZ) pour le carbone et double- $\zeta$  polarisée (DZP) pour le silicium. La relaxation structurale est obtenue par minimisation de l'énergie totale, la force résiduelle étant de  $0,04 \text{ eV}/\text{\AA}$ <sup>40</sup>. Remarquons que, contrairement à la plupart des travaux dans la littérature, les  $C_{60}$  ne sont pas considérés comme « rigides » mais peuvent se déformer librement. La première étape consiste à étudier l'interaction d'un atome de silicium avec une molécule de  $C_{60}$ .

### $C_{60}\text{Si}$

Pour cette étude, nous sommes partis des configurations les plus simples et nous avons laissé le système relaxer. L'atome de silicium a été pris, soit au-dessus d'une arête, hexagone-hexagone (HH) ou pentagone-hexagone (PH), soit au-dessus d'une face, hexagonale (H) ou pentagonale (P). La distance initiale  $d_{\text{SiC}}$  entre le silicium et le carbone le plus proche était d'environ  $2,50 \text{ \AA}$ .

La géométrie la plus stable est obtenue lorsque l'atome de silicium est lié à une arête HH (cf. figure 18). Il existe également deux configurations métastables : une où l'atome de silicium est lié à une arête PH et une où il se trouve au-dessus d'une face pentagonale, sur l'axe de symétrie d'ordre cinq (cf. figure 18). Les caractéristiques de chacune de ces configurations, notées respectivement HH, PH et P, sont données dans le tableau 2. L'« angle entre les liaisons » est celui entre les deux liaisons Si-C, ou entre deux liaisons Si-C adjacentes pour la configuration P. L'énergie de cohésion,  $E_{\text{cohésion}}$ , est calculée en faisant la différence entre l'énergie d'un  $C_{60}$  et un atome de silicium séparés et celle du système lié. On apporte une correction empirique de  $0,72 \text{ eV}$  pour tenir compte de la stabilisation supplémentaire de l'atome de silicium isolé, du fait que les deux électrons  $p$  ont leur spin aligné [229]. Enfin, le moment dipolaire est dirigé du centre du  $C_{60}$  vers l'atome de silicium.

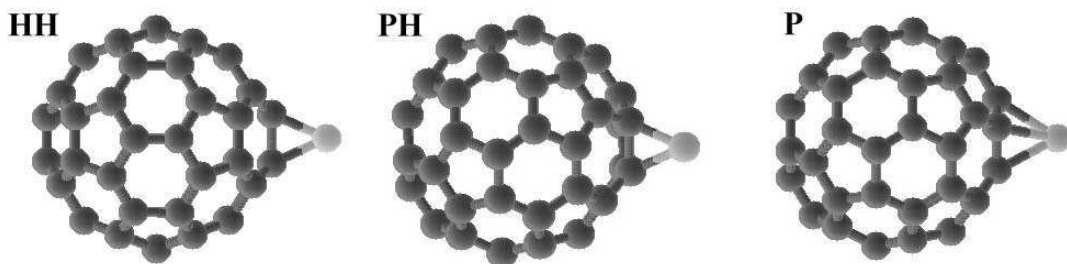


FIG. 18 – Géométries stables (ou métastables) obtenues pour un atome de silicium et un  $C_{60}$  : configurations HH, PH et P.

Concernant la configuration stable, HH, la distance  $d_{\text{SiC}}$  est très proche de celle rencontrée dans un cristal de SiC ( $1,88 \text{ \AA}$ ). Ce résultat est en accord avec d'autres

<sup>39</sup>Certains résultats importants ont été confirmés par des calculs en GGA ou LSD.

<sup>40</sup>Dans certains cas, elle est de  $0,025 \text{ eV}/\text{\AA}$ .

Configuration	Nombre de voisins	$d_{\text{SiC}}$ (Å)	Angle entre les liaisons (°)	$E_{\text{cohésion}}$ (eV)	Moment dipolaire (D)
HH	2	1,93	47,9	2,82	4,0
PH	2	1,93	49,8	1,97	3,7
P	5	2,31	37,0	1,44	5,2

TAB. 2 – Caractéristiques des différentes configurations possibles pour C<sub>60</sub>Si.

calculs sur des C<sub>60</sub> libres dopés ou recouverts de silicium [45, 47]. En revanche, des calculs sur l'adsorption de C<sub>60</sub> sur une surface Si{100} [106] montrent que les doubles liaisons (HH) se cassent pour se lier au silicium, mais que les atomes de silicium sont liés à un seul atome de carbone. Ce système est différent puisqu'il s'agit d'une surface : les atomes de silicium ont des voisins, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

L'angle entre les liaisons Si-C est beaucoup plus petit que les 109°24' de la liaison  $sp^3$  idéale. Il est important de noter que la cage de C<sub>60</sub> s'est déformée à cause de la liaison avec le silicium. En particulier, l'arête HH à laquelle l'atome de silicium est lié est passée d'une longueur de 1,41 Å pour le C<sub>60</sub> isolé<sup>41</sup> à 1,56 Å. Les liaisons adjacentes sont également étirées, passant de 1,46 Å à 1,50 Å. Ces déformations sont significatives et remettent en question la validité des calculs où le C<sub>60</sub> est considéré comme indéformable. La liaison du silicium au C<sub>60</sub> brise la symétrie et l'édifice présente alors un moment dipolaire, dans la direction allant du centre du C<sub>60</sub> vers l'atome de silicium. Ceci indique un transfert d'électron du silicium vers le C<sub>60</sub>, conformément aux électronégativités respectives de Si et C<sup>42</sup>. Cette configuration possède une énergie de cohésion appréciable, indiquant qu'une liaison forte s'est établie entre le silicium et le C<sub>60</sub>.

Nous allons décrire plus en détail cette liaison. La figure 19 donne la répartition des niveaux moléculaires<sup>43</sup> autour du « gap<sup>44</sup> », pour le C<sub>60</sub> isolé et pour le C<sub>60</sub>Si. Pour effectuer une comparaison, on a aligné les états similaires, en prenant le niveau de Fermi de C<sub>60</sub>Si comme origine des énergies<sup>45</sup>. L'hybridation entre Si et C lève la dégénérescence de la HOMO ( $h_u$ , dégénérée cinq fois) et de la LUMO ( $t_{1u}$ , dégénérée trois fois) du C<sub>60</sub>, pour donner dans chaque cas trois niveaux. Les niveaux situés à -0,8 eV et 1,0 eV sont essentiellement des états du carbone<sup>46</sup>, tandis qu'au contraire, l'état vide à 0,43 eV (LUMO de C<sub>60</sub>Si) provient quasiment uniquement du silicium. Le gap est réduit de 1,80 eV à 0,87 eV pour C<sub>60</sub>Si.

<sup>41</sup>D'après nos calculs sur un C<sub>60</sub> isolé relaxé, les longueurs moyennes des liaisons C-C sont de 1,41 Å et 1,46 Å.

<sup>42</sup>L'électronégativité de Pauling est de 1,8 pour Si et de 2,5 pour C.

<sup>43</sup>Pour cette densité d'états électroniques et pour les suivantes, on a élargi les pics avec une gaussienne de largeur 0,075 eV.

<sup>44</sup>Par abus de langage, on appellera gap l'écart LUMO-HOMO, *i.e.* l'écart entre la première orbitale moléculaire vide et la dernière occupée.

<sup>45</sup>On procédera de la même façon par la suite, pour d'autres systèmes.

<sup>46</sup>La contribution du silicium n'est jamais vraiment nulle, mais est très faible.

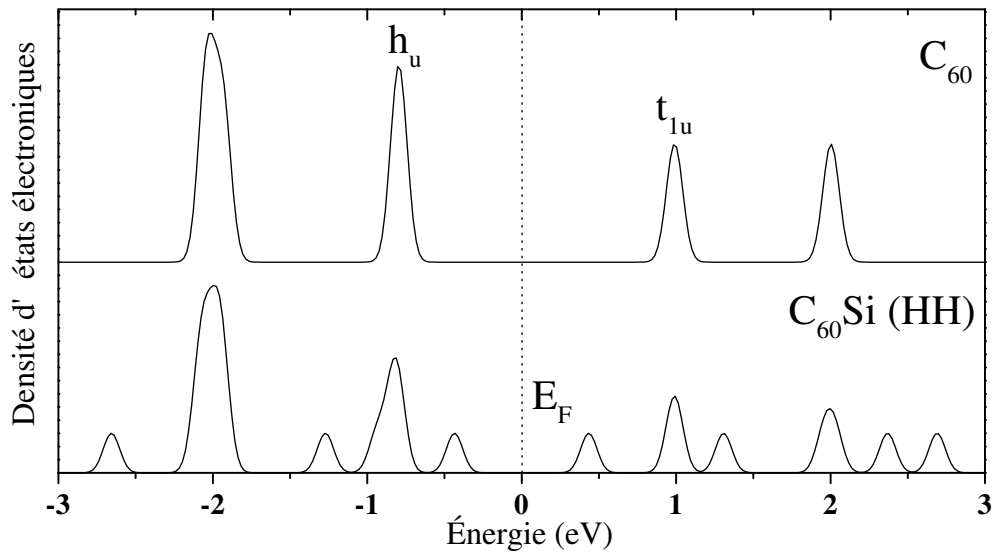


FIG. 19 – Niveaux d'énergie pour un  $C_{60}$  isolé (en haut) et pour  $C_{60}Si$  dans la configuration HH (en bas).

Pour confirmer cette hybridation entre le silicium et le  $C_{60}$ , on a représenté sur la figure 20 les contours d'isodensité électronique pour la configuration HH. On y voit que la densité électronique est importante entre l'atome de silicium et les atomes de carbone de l'arête HH, ce qui révèle un recouvrement d'orbitales.

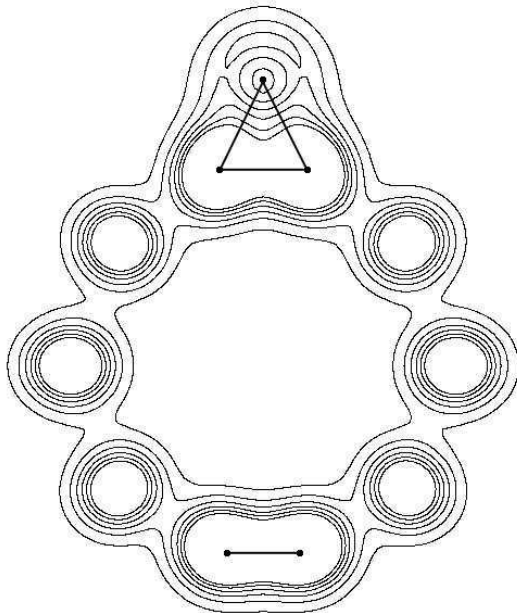


FIG. 20 – Carte des contours isodensité électronique pour  $C_{60}Si$  dans la configuration HH. Les traits pleins représentent les liaisons entre les atomes (points). La figure est dans le plan contenant l'arête HH et l'atome de silicium (en haut). Les contours représentés correspondent à des densités électroniques variant de 0 à  $0,01 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  par pas de  $0,001 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

Cette hybridation est également très clairement visible sur la figure 21-a où sont représentés les contours isodensité électronique pour la HOMO de  $C_{60}Si$ . Cette orbitale est essentiellement localisée vers le silicium, sur les liaisons Si-C. Sur la figure 21-b sont représentés les contours isodensité électronique correspondant à la LUMO de  $C_{60}Si$ . Cette orbitale est très localisée sur l'atome de silicium et peut être assimilée à une liaison pendante. La liaison Si- $C_{60}$  résulte d'une hybridation

entre les orbitales du silicium et celles des atomes de carbone et est donc de type covalente. De plus, comme on l'a dit, il y a un transfert de charge, ce qui fait que la liaison Si-C<sub>60</sub> est partiellement ionique. Cette liaison peut finalement être qualifiée de *iono-covalente*.

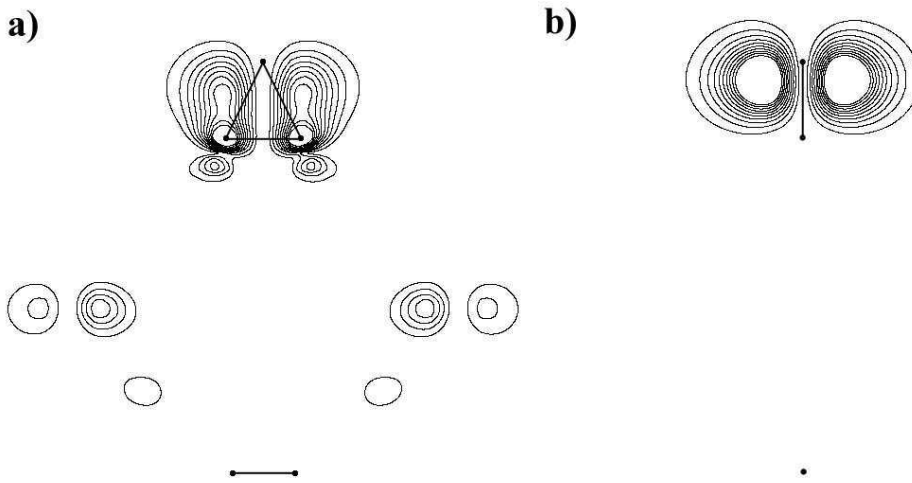


FIG. 21 – Contours isodensité électronique pour la HOMO (a) et la LUMO (b) de C<sub>60</sub>Si. Les traits pleins représentent les liaisons entre les atomes (points), le silicium étant en haut. (a) La figure est dans le plan contenant l'arête HH et l'atome de silicium et la densité électronique varie de 0 à  $4 \cdot 10^{-6} \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , par pas de  $4 \cdot 10^{-7} \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . (b) La figure est dans le plan perpendiculaire à l'arête HH, contenant l'atome de silicium et la densité électronique varie de 0 à  $0,03 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , par pas de  $0,003 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

La configuration métastable PH ressemble beaucoup à celle HH, c'est pourquoi nous ne la décrivons pas en détail et nous nous restreindrons aux données du tableau 2. En revanche, la configuration métastable P est plus intéressante, car très inhabituelle. Elle est particulière au silicium car elle n'est pas obtenue par le calcul avec un atome de carbone. Le silicium possède alors cinq voisins carbone situés à une distance très différente de celle dans le carbure de silicium. L'édifice possède une énergie de cohésion environ deux fois plus petite que la configuration HH, mais qui reste appréciable et un moment dipolaire relativement grand. Pour obtenir cette géométrie par relaxation, il faut partir d'un atome de silicium proche d'un axe de symétrie d'ordre cinq du C<sub>60</sub> (au-dessus d'une face pentagonale). La géométrie stable ou métastable la plus facilement accessible depuis la configuration P est la configuration PH puisqu'elle nécessite juste de déplacer l'atome de silicium vers un des côtés de la face pentagonale.

Pour avoir une estimation de la barrière d'énergie à franchir, nous avons déplacé l'atome de silicium à altitude constante au-dessus d'une face pentagonale rigide. La valeur obtenue de 0,03 eV, qui est une surestimation, est proche de l'énergie d'agitation thermique à température ambiante. Ainsi, l'atome de silicium doit pouvoir quitter assez facilement la configuration P. Dans cette approximation, le puits de potentiel pour cette configuration P possède un rayon de 0,2 Å autour de l'axe de symétrie d'ordre cinq. Nous avons vérifié par un calcul en GGA que cette configuration n'était pas un artefact de calcul lié au choix de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation.

La figure 22 permet de comparer la densité d'états électroniques de la configuration P à celle d'un  $C_{60}$  isolé. L'hybridation entre le silicium et le carbone, ainsi que l'abaissement de la symétrie, lèvent les dégénérescences et font apparaître de nombreux nouveaux pics. De plus, la HOMO de  $C_{60}Si$  en configuration P n'est qu'à moitié occupée. La figure 23 donne une carte de la densité électronique de cette configuration et de celle correspondant à la HOMO. On voit que celle-ci est un état mixte carbone-silicium avec tout de même une forte localisation sur l'atome de silicium (liaison pendante).

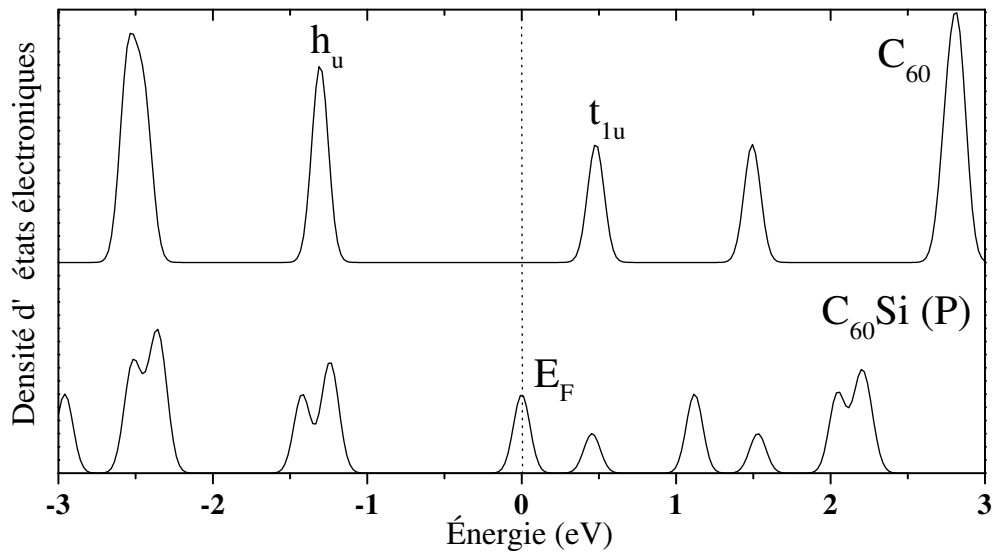


FIG. 22 – Niveaux d'énergie pour un  $C_{60}$  isolé (en haut) et pour  $C_{60}Si$  dans la configuration P (en bas).

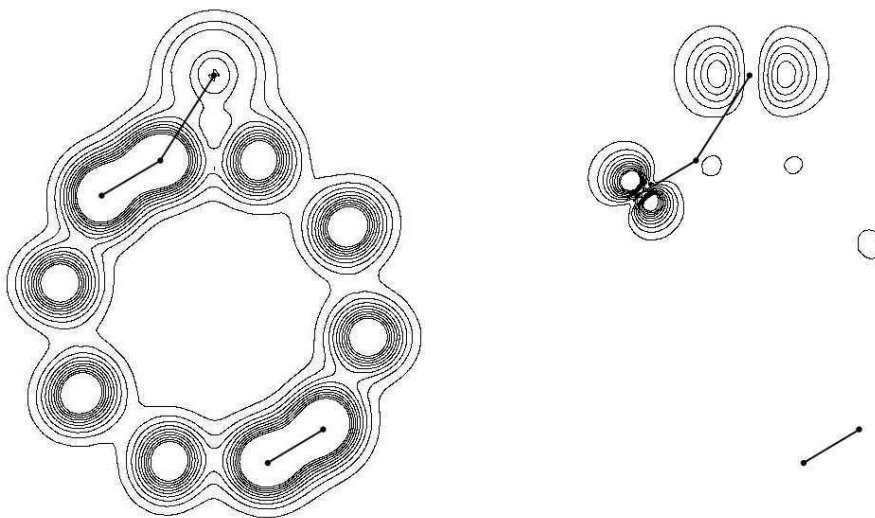


FIG. 23 – Carte des contours isodensité électronique pour la configuration P de  $C_{60}Si$  (à gauche) et pour son HOMO (à droite). Les traits pleins représentent les liaisons entre les atomes (points), le silicium étant en haut. À gauche, la densité électronique varie de 0 à  $0,15 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , par pas de  $0,015 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . À droite, elle varie de 0 à  $0,02 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , par pas de  $0,002 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .



Nous avons observé que les configurations avec l'atome de silicium au-dessus d'un atome de carbone ou d'une face hexagonale ne sont même pas métastables. Durant la relaxation, l'atome de silicium se déplace vers l'arête HH la plus proche et on obtient la configuration HH.

Dans chacune de ces trois configurations possibles, l'atome de silicium est chimiquement actif et représente un site privilégié pour se lier à un autre C<sub>60</sub>. En effet, dans la théorie des orbitales frontières de Fukui [230], il faut regarder la localisation de la HOMO et de la LUMO pour connaître les sites réactifs. Nous avons donc étudié les agrégats constitués d'un atome de silicium entre deux molécules de C<sub>60</sub>.

### (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si

Nous sommes partis des configurations obtenues pour un atome de silicium avec un C<sub>60</sub>, que nous avons fait réagir (relaxation structurale) avec un C<sub>60</sub> supplémentaire. Les différentes configurations possibles sont représentées sur la figure 24. L'atome de silicium peut être lié à deux arêtes HH (configuration HH-HH), à une arête HH et une arête PH (configuration HH-PH), à deux arêtes PH (configuration PH-PH), à une arête HH et une face pentagonale (configuration HH-P), ou à deux faces pentagonales (configuration P-P)<sup>47</sup>.

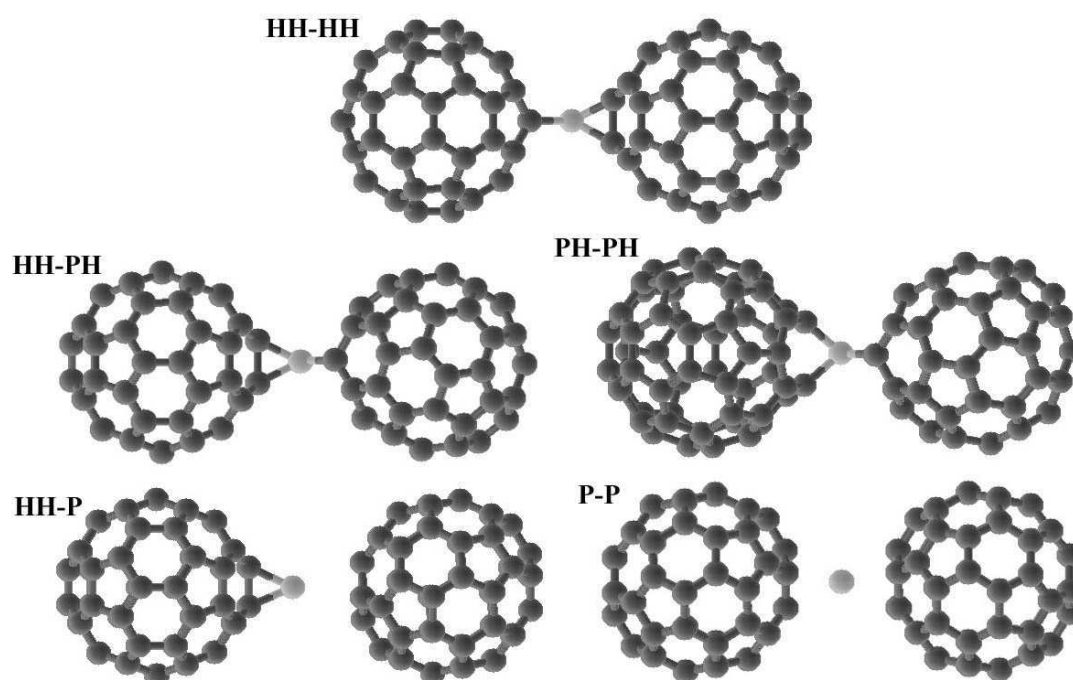


FIG. 24 – Différentes configurations d'agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si. La configuration HH-HH est celle qui est stable, les autres étant métastables.

Le tableau 3 donne les énergies de liaison  $E_{\text{liaison}}$  et de cohésion  $E_{\text{cohésion}}$  de chacune de ces structures. L'énergie de liaison est l'énergie à apporter pour casser l'une des liaisons C<sub>60</sub>-Si et l'énergie de cohésion celle pour casser les deux liaisons

<sup>47</sup>Nous n'avons pas considéré la configuration moins intéressante où le silicium est lié à une arête PH et une face pentagonale.

C<sub>60</sub>-Si. Ce tableau donne également le nombre de voisins carbone de l'atome de silicium ainsi que les distances  $d_{\text{SiC}}^1$  et  $d_{\text{SiC}}^2$  au plus proche carbone du premier et du deuxième C<sub>60</sub>.

Configuration	Nombre de voisins	$d_{\text{SiC}}^1$ (Å)	$d_{\text{SiC}}^2$ (Å)	$E_{\text{liaison}}$ (eV)	$E_{\text{cohésion}}$ (eV)
HH-HH	4	1,82	1,82	0,84	3,66
HH-PH	4	1,85	1,81	0,51 <sup>a</sup> /1,36 <sup>b</sup>	3,33
PH-PH	4	1,80	1,80	0,80	2,77
HH-P	7	1,92	3,05	0,10 <sup>c</sup> /1,47 <sup>b</sup>	2,92
P-P	10	2,53	2,53	0,50	1,94

<sup>a</sup>Lorsqu'on casse la liaison Si-arête PH.

<sup>b</sup>Lorsqu'on casse la liaison Si-arête HH.

<sup>c</sup>Lorsqu'on casse la liaison Si-face P.

TAB. 3 – Caractéristiques des différentes configurations d'agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si.

La configuration HH-HH est celle qui est stable. Elle est tout à fait similaire à la configuration HH de C<sub>60</sub>Si, que l'on aurait doublée. Les arêtes HH des deux C<sub>60</sub> sont en conformation décalée, c'est-à-dire que les plans contenant les liaisons Si-C des deux C<sub>60</sub> sont perpendiculaires. Le silicium possède alors quatre voisins dans une sorte de configuration  $sp^3$  très déformée (le plus petit angle entre deux liaisons est de 54,6°). La distance Si-C est plus courte que pour C<sub>60</sub>Si, elle est même plus courte que pour le carbure de silicium. La distance centre à centre entre les deux C<sub>60</sub><sup>48</sup> est de 10,62 Å, ce qui est proche de celle rencontrée dans les cristaux moléculaires de C<sub>60</sub> (10,02 Å [7]).

Concernant la liaison Si-C<sub>60</sub> dans la configuration stable, celle-ci peut encore être qualifiée de iono-covalente. En effet, il y a toujours une hybridation entre les orbitales du silicium et celles des C<sub>60</sub> et un transfert d'électron du silicium vers les C<sub>60</sub>. Il est difficile de quantifier ce transfert de charge, car il dépend de la façon dont il est évalué. Comme on l'a dit en présentant les calculs de DFT, on ne peut guère se fier à l'analyse des populations de Mulliken<sup>49</sup>. Une façon d'évaluer le transfert de charge est d'intégrer la densité électronique dans une sphère de rayon 1,1 Å (rayon covalent du silicium) centrée sur l'atome de silicium. On trouve alors trois électrons, ce qui indique que le silicium transfère 0,5 électron à chaque C<sub>60</sub>. Ceci donne une ionicité de 0,5<sup>50</sup> pour la liaison Si-C<sub>60</sub>, si l'on considère le C<sub>60</sub> dans son ensemble. Si l'on se réfère à la configuration HH de C<sub>60</sub>Si<sup>51</sup>, une autre façon de procéder consiste à utiliser le moment dipolaire M pour calculer la charge  $q$  transférée à l'ensemble d'un C<sub>60</sub> par

$$q = \frac{M}{d_{\text{SiC}_{60}}}$$

<sup>48</sup>Les C<sub>60</sub> étant légèrement déformés, il ne s'agit plus d'icosaèdres tronqués et on prend comme « centre » le barycentre des atomes de carbone.

<sup>49</sup>Celle-ci donne un transfert d'électron du carbone vers le silicium pour C<sub>60</sub>Si, ce qui est contraire au sens du dipôle calculé et à la différence entre les électronégativités des deux éléments.

<sup>50</sup>Une liaison 100 % ionique correspond à un transfert d'un électron.

<sup>51</sup>Pour (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si, la molécule est symétrique et le moment dipolaire est nul.

où  $d_{\text{SiC}_{60}}$  est la distance entre l'atome de silicium et le centre du C<sub>60</sub>. Ceci est une grossière approximation puisque cela suppose que le barycentre des charges positives se trouve au niveau de l'atome de silicium et celui des charges négatives au centre du C<sub>60</sub>. Un tel calcul donne un transfert de 0,2 électron du Si vers le C<sub>60</sub> pour la configuration HH de C<sub>60</sub>Si. On peut extrapoler et considérer que dans le cas de la configuration HH-HH de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si le transfert est le même vers chacun des C<sub>60</sub>.

Il y a donc clairement un transfert électronique de Si vers C<sub>60</sub>, délicat à quantifier et l'ionicité de la liaison est difficile à comparer à celle d'autres liaisons. À titre de comparaison, dans le carbure de silicium, d'après la valeur de l'ionicité (0,11), le silicium transfère environ 0,1 électron à chaque atome de carbone<sup>52</sup>.

Les autres configurations métastables ont des énergies de cohésion moindres, allant de 1,94 eV à 3,33 eV. Dans toutes les configurations, il y a un transfert d'électron du silicium vers les C<sub>60</sub>. Lorsque l'atome de silicium est lié à une arête HH ou PH, celle-ci s'allonge par rapport au C<sub>60</sub> isolé. Lorsque le silicium est lié à deux arêtes, une arête HH mesure alors environ 1,66 Å et une PH environ 2,39 Å. Cette dernière valeur est très grande et on peut considérer que la liaison entre les deux carbones est même rompue. Cela montre encore une fois à quel point il est important de laisser les C<sub>60</sub> libres de se déformer, car, même s'ils ont une structure solide, ils peuvent néanmoins subir des déformations notables.

Lorsque le silicium est lié à deux arêtes, celles-ci sont en position décalée (perpendiculaires). On peut obtenir d'autres configurations métastables<sup>53</sup> en tournant les liaisons, mais elles sont plus hautes en énergie<sup>54</sup>. Par contre, pour la configuration P-P, le fait de changer la conformation change très peu l'énergie, la différence entre les positions décalée et éclipse étant de l'ordre de  $kT$  à température ambiante. Dans ce cas, la rotation des C<sub>60</sub> autour de leur axe de liaison est relativement facile.

Dans la configuration métastable P-P, l'atome de silicium se trouve à égale distance des deux C<sub>60</sub>, distants d'environ 11,08 Å. Cette configuration est encore une fois spécifique au silicium puisqu'elle n'est pas obtenue avec un atome de carbone. Cependant, il semblerait que le puits de potentiel selon l'axe C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> soit peu étendu, puisque si le silicium n'est initialement pas tout à fait équidistant des deux C<sub>60</sub>, il se déplace vers l'une des faces pentagonales et la configuration relaxée est dissymétrique :  $d_{\text{SiC}}^1 = 2,45$  Å et  $d_{\text{SiC}}^2 = 2,94$  Å. Curieusement, cette configuration possède la même énergie que la configuration symétrique. Dans le cas de la configuration P-P, un calcul avec le rayon atomique de Si<sup>55</sup> donne un transfert de 0,5 électron vers chaque C<sub>60</sub>.

La figure 25 permet de comparer la densité d'états électroniques de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si dans la configuration P-P à celle d'un C<sub>60</sub> isolé. De plus, une carte des contours isodensité électronique est représentée sur la figure 26. La liaison Si-C<sub>60</sub> est toujours iono-covalente.

<sup>52</sup>Dans ce cas, le transfert est conforme à la formule empirique de Pauling  $i = 1 - \exp(-\Delta\chi^2/4)$ , donnant l'ionicité  $i$  d'une liaison en fonction de la différence d'électronégativités  $\Delta\chi$  des deux éléments.

<sup>53</sup>Du moins avec la force résiduelle que l'on s'autorise.

<sup>54</sup>Plus d'un eV moins stable en conformation éclipse.

<sup>55</sup>Dans ce cas on utilise le rayon atomique car la liaison Si-C est particulièrement longue et très différente de la liaison Si-C habituelle.

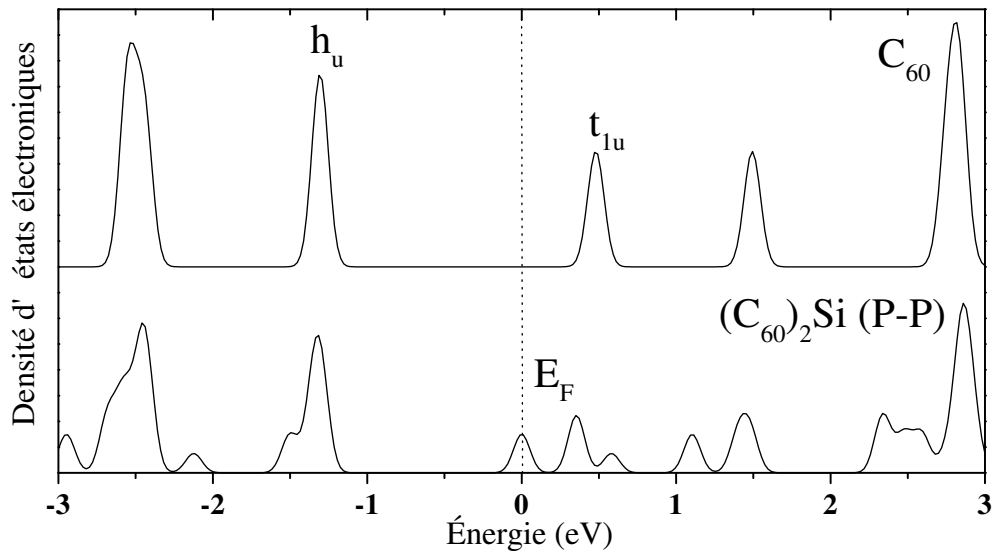


FIG. 25 – Niveaux d'énergie pour un  $C_{60}$  isolé (en haut) et pour  $(C_{60})_2Si$  dans la configuration P-P (en bas).

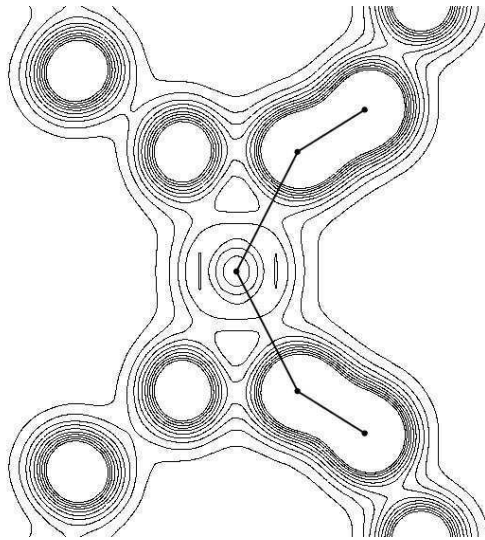


FIG. 26 – Carte des contours iso-densité électronique pour la configuration P-P de  $(C_{60})_2Si$ . Les traits pleins représentent les liaisons entre les atomes (points), le silicium (au milieu) étant représenté entre deux demi- $C_{60}$ . La densité électronique varie de 0 à  $0,75 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , par pas de  $0,075 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

Tout comme pour  $C_{60}Si$ , les géométries où le silicium se trouve au-dessus d'un atome ou d'une face hexagonale ne sont pas métastables. Le système évolue alors de façon à ce que l'atome de silicium soit lié à un  $C_{60}$  dans l'une des configurations vues précédemment pour les agrégats  $C_{60}Si$ .

On peut faire une dernière remarque sur ces agrégats  $(C_{60})_2Si$ . Les énergies de liaison (cf. tableau 3), c'est-à-dire celles qu'il faut fournir pour casser une liaison Si- $C_{60}$  sont faibles<sup>56</sup> comparées aux valeurs des énergies de cohésion des agrégats  $C_{60}Si$  (cf. tableau 2). Cela signifie que la première étape, où un atome de silicium se lie à un  $C_{60}$ , est beaucoup plus favorable énergétiquement que l'établissement d'une deuxième liaison Si- $C_{60}$ .

<sup>56</sup>Particulièrement dans le cas d'une liaison avec une face pentagonale.

## (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

La croissance d'agrégats mixtes C<sub>60</sub>+Si peut également se faire par « collage » de deux agrégats C<sub>60</sub>Si qui, on l'a vu, constituent une première étape de croissance très favorable énergétiquement. Plus on considère des gros systèmes, plus le nombre de cas à envisager est grand et il devient rapidement impossible d'en faire une description exhaustive. Nous n'avons donc étudié que les agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> obtenus par collage de deux C<sub>60</sub>Si de même configuration, HH ou P.

Même dans ce cas, il y a un grand nombre de possibilités en fonction de l'orientation des deux agrégats. Comment savoir comment se fera l'attaque d'un C<sub>60</sub>Si sur l'autre? D'après la théorie des orbitales frontières, l'atome de silicium est le site d'attaque privilégié puisque la HOMO et la LUMO de C<sub>60</sub>Si sont localisées sur le silicium<sup>57</sup>. Ainsi, avec un contrôle orbitalaire, l'atome de silicium devrait attaquer l'autre atome de silicium du C<sub>60</sub>Si, de façon à maximiser le recouvrement orbitalaire. Cependant, il y a aussi un contrôle « stérique » de la réaction, à savoir que le silicium a plus de chance de rencontrer le C<sub>60</sub> d'un autre C<sub>60</sub>Si plutôt que son silicium. De plus, et c'est peut-être le plus important, il y a un contrôle de charge de la réaction, qui fait que les deux C<sub>60</sub>Si auront tendance à aligner leur moment dipolaire. Celui-ci étant relativement grand pour les deux configurations (HH et P), l'effet d'orientation doit être fort. Dans ce cas, l'atome de silicium attaque l'autre C<sub>60</sub>Si du côté opposé à son atome de silicium. On obtient alors une structure linéaire, alternée, avec un atome de silicium entre deux C<sub>60</sub> et l'autre à l'extérieur.

Nous avons donc considéré uniquement le cas d'une croissance linéaire, c'est-à-dire en alignant (initialement) les centres des C<sub>60</sub> et les atomes de silicium. Nous avons envisagé le cas où l'on formait soit une liaison Si-Si soit une liaison Si-C<sub>60</sub><sup>58</sup>. Commençons par présenter les structures alternées.

Les deux structures alternées métastables sont représentées sur la figure 27. La configuration stable, notée 3HH, est celle où les atomes de silicium sont liés à des arêtes HH. Elle est quasiment identique à la configuration HH-HH de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si, en ce qui concerne le silicium central et à la configuration HH de C<sub>60</sub>Si, pour le silicium externe. La distance centre à centre entre les C<sub>60</sub> est de 10,71 Å. La structure obtenue à l'aide de deux C<sub>60</sub>Si en configuration P est notée 3P, les atomes de silicium étant liés à des faces pentagonales. Cette configuration diffère de la P-P de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si du fait que le silicium central n'est pas équidistant des deux C<sub>60</sub>. Bien que la position initiale soit symétrique, l'atome de silicium s'est déplacé pour donner une géométrie dissymétrique, déjà signalée pour (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si. La distance entre les C<sub>60</sub> est ici de 11,08 Å.

Le tableau 4 donne les caractéristiques des différentes configurations alternées d'agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Les distances  $d_{\text{SiC}}^1$  et  $d_{\text{SiC}}^2$  représentent, comme précédemment, les longueurs de liaison Si-C pour le silicium central, tandis que  $d_{\text{SiC}}^3$  correspond au silicium externe.  $E_{\text{liaison}}^1$  représente l'énergie à fournir pour casser une liaison Si-C<sub>60</sub> de façon à obtenir deux C<sub>60</sub>Si,  $E_{\text{liaison}}^2$  celle qu'il faut fournir pour obtenir Si et (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si et  $E_{\text{cohésion}}$  celle qu'il faut fournir pour obtenir deux C<sub>60</sub> et deux Si. Comme précédemment, le moment dipolaire est orienté selon l'axe C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>, vers le silicium externe (c'est-à-dire de la droite vers la gauche sur la figure 27).

<sup>57</sup>Pour la configuration P, il suffit de considérer la HOMO, qui n'est pas complètement occupée.

<sup>58</sup>Le silicium étant le site actif, nous n'avons pas considéré le cas où les deux siliciums sont à l'extérieur, puisqu'on étudierait alors principalement la liaison C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>, moins à même de s'établir.

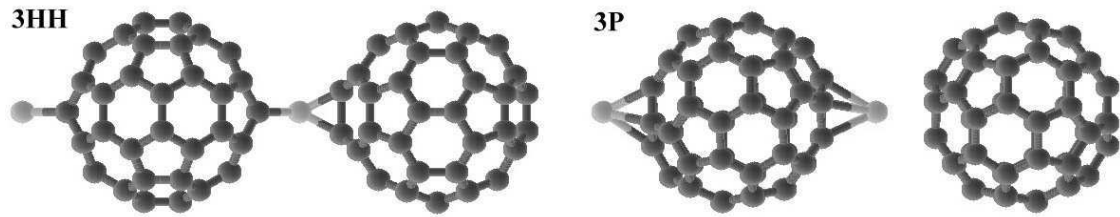


FIG. 27 – Différentes géométries d'agrégats  $(C_{60})_2Si_2$  alternés. À gauche, la configuration stable 3HH. À droite, la configuration métastable 3P.

Configuration	$d_{SiC}^1$ (Å)	$d_{SiC}^2$ (Å)	$d_{SiC}^3$ (Å)	$E_{liaison}^1$ (eV)	$E_{liaison}^2$ (eV)	$E_{cohésion}$ (eV)	Moment dipolaire (D)
3HH	1,83	1,83	1,92	0,86	2,83	6,49	4,5
3P	2,45	2,65	2,30	0,85	1,79	3,73	5,1

TAB. 4 – Caractéristiques de configurations alternées de  $(C_{60})_2Si_2$ .

Lorsqu'on compare les valeurs des énergies de liaison de la configuration 3HH à celles des tableaux 2 et 3, on voit que le gain énergétique lors de l'établissement des liaisons Si- $C_{60}$  est identique, qu'il y ait ou non un autre atome de silicium diamétralement opposé. Un silicium se lie de la même façon à un  $C_{60}$  libre qu'à un  $(C_{60})_2Si$  ou à un  $C_{60}Si$ . L'interaction entre le silicium et le  $C_{60}$  est, dans ce cas, localisée sur une arête HH. La comparaison des distances de liaison Si-C des tableaux 4, 3 et 2 confirme que les deux atomes de silicium ne se « voient » pas : le silicium n'est sensible qu'à son environnement très local. Une croissance de polymères  $C_{60}Si$  linéaires, en configuration HH, peut donc avoir lieu. Le moment dipolaire reste grand et dans le même sens<sup>59</sup>, favorisant une croissance orientée.

N'ayant pas testé des structures non linéaires (coudées) pour  $(C_{60})_2Si_2$ , on ne peut extrapoler ce résultat qu'avec précaution au cas général d'une croissance de polymères non linéaires. Lorsque les atomes de silicium ne sont pas diamétralement opposés, ils doivent pouvoir ressentir leur interaction mutuelle, ce qui peut perturber la polymérisation telle que l'on l'a présentée ici. Nous n'avons pas non plus envisagé le cas de plusieurs branches de polymères partant d'un même  $C_{60}$ , ou d'un même atome de silicium (structures triangulaires par exemple, avec trois atomes de silicium liés à un  $C_{60}$ , ou trois  $C_{60}$  liés à un atome de silicium).

Concernant la structure 3P, le silicium central est perturbé par la présence de l'atome de silicium situé de l'autre côté du  $C_{60}$ . La symétrie étant brisée, l'atome ne reste pas à égale distance des  $C_{60}$ , mais se rapproche de l'autre silicium. Cela montre bien que le puits de potentiel au milieu des deux  $C_{60}$  possède une faible extension selon l'axe  $C_{60}$ - $C_{60}$ . La longueur de liaison Si-C pour le silicium externe est, par contre, très proche de celle de  $C_{60}Si$  en configuration P. Si l'on compare les énergies de liaison du tableau 4 à celles des tableaux 2 et 3, on observe certaines différences. En effet, la liaison entre deux  $C_{60}Si$  fait gagner 0,85 eV contre 0,5 eV pour la liaison

<sup>59</sup> Avec une valeur un peu plus grande que pour  $C_{60}Si$ .

entre un C<sub>60</sub>Si et un C<sub>60</sub>. Il y a pourtant dans les deux cas établissement d'une liaison entre l'atome de silicium et une face pentagonale. Le silicium central n'est donc pas insensible à la présence du silicium externe. Réciproquement, l'influence du silicium central fait passer l'énergie de liaison du silicium à un C<sub>60</sub> de 1,44 eV à 1,79 eV dans le cas de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Il y a donc une stabilisation supplémentaire d'environ 0,35 eV due à l'interaction des atomes de silicium diamétralement opposés. Enfin, il subsiste un moment dipolaire de même orientation et quasiment de même valeur que pour C<sub>60</sub>Si en configuration P. Tout comme pour la configuration 3HH, on peut envisager que le processus de polymérisation linéaire se poursuive.

Considérons à présent les structures obtenues par « réaction » de deux C<sub>60</sub>Si menant à l'établissement d'une liaison Si-Si. Les configurations sont représentées sur la figure 28. Lorsque deux C<sub>60</sub>Si dans la configuration HH réagissent, on obtient la configuration stable notée stick-HH. Il s'établit une liaison entre les deux atomes de silicium, qui restent liés à une arête HH, mais qui ne sont plus sur l'axe C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>. Lorsque les deux C<sub>60</sub>Si sont en configuration P, on obtient la configuration stick-P constituée d'un « stick » de deux Si entre les deux C<sub>60</sub>, sur leur axe de liaison.

Les caractéristiques de ces configurations sont données dans le tableau 5.  $d_{C_{60}C_{60}}$  est la distance centre à centre entre les deux C<sub>60</sub>.  $E_{\text{liaison}}^1$  est l'énergie à fournir pour casser la liaison Si-Si afin d'obtenir deux C<sub>60</sub>Si et  $E_{\text{liaison}}^2$  est celle à fournir pour casser une liaison Si-C<sub>60</sub>. Dans ce dernier cas, on considère que le fragment C<sub>60</sub>Si<sub>2</sub> garde le même type de géométrie (avec un stick Si<sub>2</sub>) qui, comme on le verra plus loin, n'est pas la plus favorable.

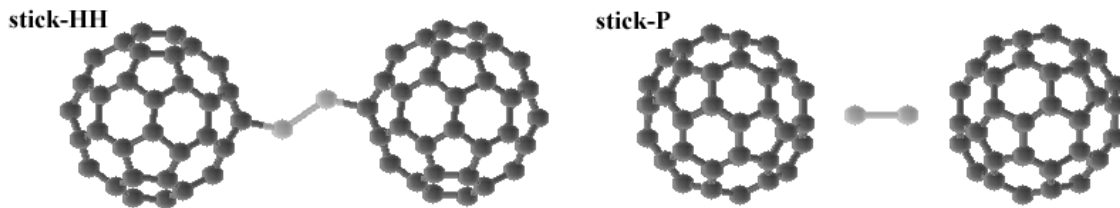


FIG. 28 – Différentes configurations d'agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. À gauche, la configuration stable stick-HH. À droite, la configuration métastable stick-P.

Configuration	$d_{\text{SiC}}$ (Å)	$d_{\text{SiSi}}$ (Å)	$d_{C_{60}C_{60}}$ (Å)	$E_{\text{liaison}}^1$ (eV)	$E_{\text{liaison}}^2$ (eV)	$E_{\text{cohésion}}$ (eV)
stick-HH	1,92	2,30	12,7	1,38	1,56	7,01
stick-P	2,59	2,22	13,4	1,42	0,32	4,30

TAB. 5 – Caractéristiques des configurations stick-HH et stick-P de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

La configuration stick-HH est la plus stable de tous les agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. L'angle entre les liaisons Si-C et la liaison Si-Si est de 130°, soit une valeur très proche de celle de la liaison  $sp^3$  idéale. L'angle entre les liaisons Si-C reste tout de même très faible (49°). De même, les distances de liaison Si-C et Si-Si sont proches de celles rencontrées habituellement. La liaison Si-Si est forte, mais moins que celle entre le

silicium et le  $C_{60}$  qui est exceptionnellement forte (cf. valeurs des autres tableaux). Ce stick HH représente donc un moyen très efficace de lier deux  $C_{60}$  entre eux, puisqu'il n'y a pas de point faible dans la structure. C'est cette structure que l'on devrait obtenir si l'agrégation des  $C_{60}Si$  était contrôlée par la thermodynamique<sup>60</sup>. Comme on l'a dit plus haut, il y a de bons arguments pour penser que les structures alternées peuvent également être obtenues. De plus, rien n'empêche d'inclure un stick-HH dans une chaîne de  $C_{60}Si$  polymérisés.

La configuration stick-P, quant à elle, est plus stable que la 3P. La liaison Si-Si est également forte, mais celles entre les siliciums et les  $C_{60}$  sont très faibles. Cela vient sûrement du fait que le silicium est plus loin du  $C_{60}$  que dans les autres structures. Cette géométrie est très fragile et a finalement peu de chances d'exister.

## $C_{60}Si_2$

Nous avons considéré les agrégations des  $C_{60}Si$  avec  $C_{60}$  et des  $C_{60}Si$  entre eux, il nous reste donc à étudier l'interaction de  $C_{60}Si$  avec Si. Par ailleurs, l'étude de la dissociation d'agrégats  $(C_{60})_2Si_2$  nous a déjà amenés à considérer des fragments  $C_{60}Si_2$ .

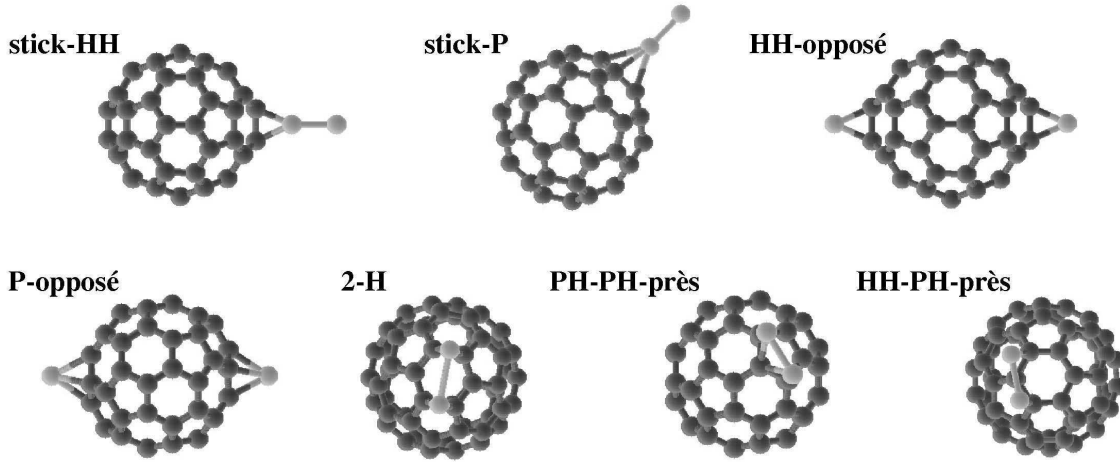
Tout comme pour l'agrégation de deux  $C_{60}Si$ , le silicium du  $C_{60}Si$  est le site d'attaque privilégié pour un autre silicium (contrôle orbitalaire). Si l'on met un atome de silicium en présence d'un  $C_{60}Si$ , le système devrait établir une liaison Si-Si, même si ce n'est pas la seule possibilité. Les différentes configurations envisagées pour les agrégats  $C_{60}Si_2$  sont représentées sur la figure 29. Les caractéristiques de ces configurations sont données dans le tableau 6. Pour la distance  $d_{SiC}$ , on donne les distances extrêmes lorsqu'il y en a plusieurs.  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie à fournir pour dissocier le système en un  $C_{60}Si$  et un atome de silicium et  $E_{\text{cohésion}}$  est celle qu'il faut pour obtenir un  $C_{60}$  et deux atomes de silicium séparés.

Les configurations les plus favorables énergétiquement sont celles où une liaison Si-Si s'est établie, la configuration stable étant celle où les atomes de silicium sont liés à deux arêtes adjacentes d'une face hexagonale. La structure HH-opposé est une exception puisqu'elle est plus stable que la stick-P et aussi stable que la stick-HH, alors que les atomes de silicium sont diamétralement opposés. En revanche, l'énergie des agrégats est minimale lorsque les atomes de silicium, en plus d'être liés entre eux, sont liés à des carbones. La liaison Si-Si correspond à un gain d'environ 2,6 eV pour les sticks (le silicium terminal n'a qu'un seul voisin silicium) et d'environ 1,7 eV pour les  $Si_2$  sur une face du  $C_{60}$  (chaque silicium a des voisins carbone). Dans ce cas, l'énergie moyenne de la liaison Si-Si est estimée en soustrayant  $E_{\text{cohésion}}$  du tableau 2 à  $E_{\text{liaison}}$  du tableau 6. La liaison Si-Si est donc plus forte lorsque c'est la seule qu'établit l'atome de silicium initialement libre. Le fait que pour les agrégats  $(C_{60})_2Si_2$  l'énergie de liaison Si-Si ne soit que d'environ 1,4 eV (cf. tableau 5) confirme ce résultat.

Les énergies de liaison de l'atome de silicium au  $C_{60}Si$ , pour les configurations HH-opposé et P-opposé, diffèrent quelque peu de celles calculées pour  $C_{60}Si$  et  $(C_{60})_2Si_2$ . Ainsi, on trouve que l'énergie de liaison Si- $C_{60}$  sur une arête HH est abaissée de 2,82 eV pour  $C_{60}Si$  à 2,62 eV ici. Au contraire, celle d'une liaison Si- $C_{60}$  sur une face pentagonale augmente de 1,44 eV pour  $C_{60}Si$  à 1,90 eV ici. La

<sup>60</sup>Comme on l'a vu précédemment, un contrôle orbitalaire donnerait aussi cette structure.



FIG. 29 – Différentes configurations d'agrégats C<sub>60</sub>Si<sub>2</sub>.

Configuration	$d_{\text{SiC}}$ (Å)	$d_{\text{SiSi}}$ (Å)	$E_{\text{liaison}}$ (eV)	$E_{\text{cohésion}}$ (eV)
stick-HH	1,93	2,19	2,63	5,45
stick-P	2,42	2,17	2,54	3,98
HH-opposé	1,92	10,91	2,62	5,44
P-opposé	2,28	10,38	1,90	3,34
2-H	2,01/2,04	2,74	3,43 <sup>a</sup> /4,28 <sup>b</sup>	6,25
PH-PH-près	2,03/2,16	2,31	4,02	5,99
HH-PH-près	2,01/2,14	2,31	3,68 <sup>a</sup> /4,53 <sup>b</sup>	6,50

<sup>a</sup>Pour obtenir un C<sub>60</sub>Si en configuration HH et un atome de silicium.

<sup>b</sup>Pour obtenir un C<sub>60</sub>Si en configuration PH et un atome de silicium.

TAB. 6 – Caractéristiques des différentes configurations de C<sub>60</sub>Si<sub>2</sub>.

variation, relativement grande dans ce cas, confirme que les atomes de silicium liés à des pentagones interagissent, même s'ils sont diamétralement opposés. Pour les atomes de silicium liés à des arêtes HH, la légère variation nous amène à nuancer les résultats obtenus pour (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. En effet, il peut exister une certaine influence d'un silicium sur l'autre. Un atome de silicium, qui attaque seul un C<sub>60</sub>Si, ressent davantage la présence du silicium opposé que lorsque c'est un C<sub>60</sub>Si qui attaque.

## Interactions entre C<sub>60</sub>

Afin de pouvoir discuter des résultats des simulations *ab initio* et les mettre en regard avec les résultats expérimentaux, nous allons maintenant étudier les interactions entre les C<sub>60</sub>. Il s'agit de voir si ces interactions peuvent favoriser certaines orientations des C<sub>60</sub> et ainsi mener à des configurations particulières de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si. Nous allons uniquement nous intéresser à l'interaction de deux C<sub>60</sub> « éloignés<sup>61</sup> » se

<sup>61</sup>C'est-à-dire séparés d'une dizaine d'angströms (centre à centre), distance habituellement rencontrée dans les cristaux de C<sub>60</sub>.

faisant face dans différentes orientations. Nous n'allons pas étudier ici les véritables liaisons entre les  $C_{60}$  (obtenues par cycloaddition par exemple).

Tout d'abord, il faut se demander quelles vont être les interactions entre deux  $C_{60}$  à une telle distance. Lorsque la distance centre à centre entre les deux  $C_{60}$  est d'environ 10 Å, la plus courte distance entre deux atomes de carbone appartenant à des molécules différentes est en fait de 3-4 Å, soit de l'ordre du rayon d'un  $C_{60}$ . Il peut donc tout à fait y avoir un recouvrement d'orbitales entre les deux molécules<sup>62</sup>. Cependant, ce recouvrement restera faible et il ne s'établira pas de « vraie » liaison. Les deux molécules gardant leur individualité, on parlera plutôt d'interactions de van der Waals (vdW).

Rappelons que les interactions de van der Waals recouvrent sous ce nom les interactions intermoléculaires à longue distance. Celles-ci peuvent être décomposées en plusieurs termes (découlant d'un traitement perturbatif) [231] :

- un terme *électrostatique*, résultant de l'interaction entre moments électriques permanents ;
- un terme d'*induction*, résultant de l'interaction des moments permanents d'une molécule avec les moments induits par polarisation dans l'autre molécule ;
- un terme de *dispersion*, d'origine purement quantique et qui peut être relié aux polarisabilités électroniques des deux molécules ;
- un terme d'*échange*, répulsif, se manifestant à courte distance intermoléculaire, lorsque les « nuages électroniques » ne peuvent plus être considérés comme appartenant à une seule molécule. Ce terme est généralement traité de façon empirique.

En principe, la DFT donne l'énergie et la densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système quelconque, incluant les interactions de vdW à longue portée. Malheureusement, les approximations usuelles sur la fonctionnelle d'échange-corrélation, que ce soit en LDA ou GGA, n'arrivent pas à rendre compte des interactions de vdW de façon satisfaisante et la DFT peut donner de très mauvais résultats sur certains systèmes où ces interactions sont importantes<sup>63</sup> [232–235]. Cela n'est finalement pas très étonnant, puisque les interactions de vdW font intervenir les corrélations de fluctuations de densité électronique à des grandes séparations. La recherche de fonctionnelles et de méthodes permettant d'inclure correctement les interactions de vdW en DFT est un problème tout à fait actuel [236–243]. Il est très difficile d'avoir une fonctionnelle suffisamment simple qui soit efficace à la fois pour décrire des systèmes liés et des systèmes bien séparés. Ces améliorations de la DFT, qui font souvent intervenir une approximation locale à une étape de calcul, restent peu utilisées.

Pour notre part, nous nous sommes contentés de la LDA pour étudier l'interaction entre deux  $C_{60}$ , mais nous sommes conscients des limites de la méthode de calcul. Par ailleurs, comme on l'a dit, nous sommes à une distance intermoléculaire telle qu'il y a tout de même un certain recouvrement de la densité électronique des deux molécules. Comme on va le voir, cela représente un progrès par rapport à la façon dont ces interactions sont habituellement traitées.

---

<sup>62</sup>Le rayon de coupure des orbitales du carbone est lui-même de l'ordre du rayon d'un  $C_{60}$ .

<sup>63</sup>Par exemple pour l'interaction entre deux atomes d'hélium.

Un modèle très populaire pour l'interaction entre deux C<sub>60</sub> est celui de Girifalco [244]. Ce dernier est basé sur une interaction empirique de Lennard-Jones (LJ) entre des atomes de carbone répartis de façon homogène sur la surface d'une sphère, représentant la molécule de C<sub>60</sub>. Ce potentiel de Girifalco traite donc les C<sub>60</sub> comme des sphères et ne prend pas du tout en compte l'influence de l'orientation mutuelle des C<sub>60</sub> sur leur interaction. Ce modèle a été utilisé pour l'étude d'agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>N</sub> [124, 245–247].

Pacheco et Prates Ramalho [248] ont récemment proposé un nouveau potentiel intermoléculaire, basé sur des calculs *ab initio* des interactions entre deux C<sub>60</sub>. Ils ont ajusté l'expression d'un potentiel analytique qui reproduit leurs résultats de DFT-LDA pour les courtes séparations et DFT-LDA dépendant du temps (réponse linéaire) pour les grandes séparations. Leur potentiel comporte également un terme d'interaction à trois centres, mais ne tient pas compte de l'orientation des C<sub>60</sub>. Ce potentiel, qui rend mieux compte de certaines propriétés expérimentales du C<sub>60</sub>, a été utilisé pour l'étude d'agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>N</sub> [228, 249, 250].

Certains auteurs ont affiné le modèle de Girifalco, en sommant réellement les interactions entre les atomes de chaque C<sub>60</sub>. Avec un tel potentiel, LJ-tous atomes, des agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>N</sub> [123, 125] et l'orientation des C<sub>60</sub> dans la phase cristalline à basse température [251, 252] ont été étudiés. Certains, au lieu d'utiliser un potentiel LJ pour l'interaction entre deux atomes de carbone, ont utilisé un potentiel de Morse [253, 254], de Buckingham [255] ou encore des dipôles [256]. Avec ce genre d'approche, on obtient une faible dépendance angulaire de l'interaction entre les C<sub>60</sub>. Ces potentiels, complètement empiriques, souffrent d'un gros défaut : ils sont incapables de rendre compte du fait que la phase stable du C<sub>60</sub> est cubique à faces centrées, prédisant à la place une phase tétragonale<sup>64</sup>.

Pour corriger cela, on a encore amélioré le modèle et des potentiels mixtes sont apparus. En plus d'une interaction de LJ entre les atomes de carbone, on a ajouté d'autres centres d'interaction et/ou des charges ponctuelles (sur les atomes, les liaisons, les faces...) faisant ainsi apparaître des termes multipolaires [252, 257–261]. Ceci a pour effet d'augmenter la sensibilité de l'interaction entre les C<sub>60</sub> par rapport à leur orientation. On a enfin pu rendre compte de la structure cristalline du C<sub>60</sub> à basse température et de la transition de phase orientationnelle. On retrouve de cette manière que dans la phase cubique simple Pa3, à basse température, le minimum énergétique est obtenu pour un angle  $\phi$  [11] de 22° environ<sup>65</sup> [8–10, 258, 262]. Cet angle correspond à la situation où les C<sub>60</sub> voisins présentent une liaison HH à une face pentagonale. Cette configuration serait favorisée électrostatiquement, du fait que la liaison « double », riche en électrons, se trouve face à un pentagone, pauvre en électrons [9]. Il existe également une deuxième orientation ( $\phi \simeq 82^\circ$ ), légèrement plus haute en énergie où une liaison HH fait face à un hexagone [10] (cf. figure 30).

Yildirim *et al.* [261] ont discuté, à partir d'un calcul *ab initio* de la densité de charge du C<sub>60</sub>, la pertinence physique des différents potentiels mixtes utilisés, qui donnent de bons résultats. Ils démontrent que les modèles avec des charges ponctuelles sur les liaisons et les atomes n'ont pas de fondement physique. En particulier, il n'y a en fait quasiment pas de différence entre une liaison simple et une double

<sup>64</sup>De plus, pour la phase Pa3, stable expérimentalement, ils ne donnent pas la bonne valeur de l'angle  $\phi$  [11], c'est-à-dire la bonne orientation des C<sub>60</sub> [257].

<sup>65</sup>Ou 98°, l'angle étant défini modulo 120°, le sens positif variant d'un auteur à l'autre.

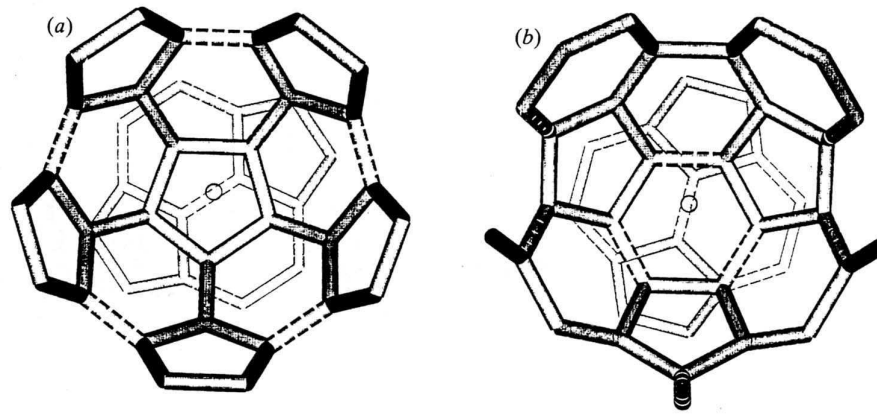


FIG. 30 – Les deux orientations de plus basse énergie dans la phase  $Pa3$  du  $C_{60}$  à basse température, d'après David *et al.* [263]. (a) Une arête HH fait face à un pentagone d'un  $C_{60}$  voisin. (b) Une arête HH fait face à un hexagone d'un  $C_{60}$  voisin.

et les modèles habituellement utilisés ne sont pas du tout en accord avec les termes multipolaires calculés à partir de la densité de charge. De plus, ils concluent qu'un potentiel intermoléculaire correct doit prendre en compte les aspects quantiques à partir d'un calcul *ab initio*.

Plus tard, Savin *et al.* [264] ont montré que les précédents potentiels d'interaction entre  $C_{60}$  ne donnaient pas la bonne stabilisation électrostatique. En utilisant la densité électronique d'un  $C_{60}$  isolé, calculée en DFT-LDA, ils montrent qu'il y a un recouvrement électronique entre deux  $C_{60}$  voisins et que l'interaction ne peut être réduite à un développement multipolaire. Ils trouvent que l'interaction électrostatique ne stabilise pas l'orientation observée dans un cristal de  $C_{60}$  à basse température. Afin de rendre compte des observations expérimentales, ils distribuent alors, de façon empirique, des centres d'interaction de Lennard-Jones sur la surface du  $C_{60}$ . La transition de phase du  $C_{60}$  ainsi que sa structure à basse température ne sont donc toujours pas expliquées du point de vue microscopique<sup>66</sup>.

Tous ces potentiels, pour la plupart complètement empiriques, ne sont pas satisfaisants pour une étude correcte de l'interaction de deux  $C_{60}$  en fonction de leur orientation. Ces modèles ne prennent pas mieux en compte les interactions de vdW qu'un calcul de DFT en LDA et l'interaction électrostatique n'est pas correctement traitée<sup>67</sup>. Enfin, dans tous les cas, les molécules de  $C_{60}$  sont considérées rigides, aucun calcul n'a été fait en autorisant leur déformation.

L'orientation mutuelle de deux  $C_{60}$  libres ayant été très peu étudiée, un calcul *ab initio*, même s'il n'est pas complètement satisfaisant, représente donc un apport important. Gunnarsson *et al.* [265] ont bien étudié l'interaction de deux  $C_{60}$ , mais les molécules étaient figées et il s'agissait d'un calcul de liaisons fortes assez sommaire, n'incluant donc pas de forces de vdW ni de répulsion. Parmi le petit nombre de

<sup>66</sup>Nous avons voulu essayer de retrouver, à partir d'un calcul *ab initio*, l'orientation des  $C_{60}$  dans un cristal à basse température, mais le calcul reste encore hors de portée compte tenu des moyens actuels.

<sup>67</sup>Le potentiel de Pacheco et Prates Ramalho est une exception, puisqu'il a été construit pour reproduire les résultats de calculs *ab initio*. Cependant, l'interaction entre les  $C_{60}$  est indépendante de leur orientation.

configurations envisagées (pour quelques distances C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> fixées), ils trouvent que les orientations les plus favorables sont celles où deux pentagones ou deux arêtes PH se font face. L'interaction par des faces pentagonales n'étant pas compatible avec la symétrie cubique du cristal, cela expliquerait que l'on observe en fait une orientation différente.

L'étude la plus convaincante de l'orientation de deux C<sub>60</sub> est celle de Savin *et al.* [264] et elle n'a finalement pas grand chose d'*ab initio*. En effet, l'interaction entre deux C<sub>60</sub> (fixes et indéformables) est calculée en sommant l'interaction électrostatique, à partir d'une superposition de la densité électronique d'un C<sub>60</sub> isolé (calculée en DFT-LDA), en prenant bien en compte le recouvrement de charge des deux molécules et une interaction de LJ (empirique) entre des centres répartis sur la surface<sup>68</sup> des C<sub>60</sub>. Ils trouvent alors que l'orientation la plus stable est obtenue avec un C<sub>60</sub> présentant un atome (sommets) à une face hexagonale de son voisin. Les géométries avec une arête face à un hexagone ou un pentagone viennent ensuite. Celles-ci seraient observées à cause de la symétrie du cristal de C<sub>60</sub>.

Nous avons donc voulu étudier à l'aide de simulations *ab initio* l'interaction entre deux C<sub>60</sub> dans des orientations différentes. Ne faisant pas de dynamique moléculaire, nous n'avons considéré que quelques configurations choisies, les plus symétriques. Il y a alors plusieurs approches possibles, pour chaque orientation :

- partir d'une certaine distance  $d_{C_{60}C_{60}}$  et laisser relaxer complètement le système ;
- se fixer une distance  $d_{C_{60}C_{60}}$  et ne rien laisser relaxer<sup>69</sup> ;
- ou encore, se fixer à la distance  $d_{C_{60}C_{60}}$  du système complètement relaxé mais garder des C<sub>60</sub> parfaits, non relaxés.

Nous avons effectué les calculs pour chacune de ces possibilités. La dernière alternative permet de voir l'influence de la relaxation de la géométrie des C<sub>60</sub>, par comparaison avec le cas complètement relaxé, ainsi que l'influence de la distance C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>, par comparaison avec le deuxième cas. L'idéal serait, en plus d'étudier les systèmes complètement libres de relaxer, de tracer la courbe d'évolution de l'énergie en fonction de  $d_{C_{60}C_{60}}$ , pour différentes orientations des C<sub>60</sub>. Pour cela, il faudrait pouvoir fixer la distance entre les C<sub>60</sub> mais avec la possibilité de relaxer la structure de chaque molécule, ce qui n'a malheureusement pas été possible<sup>70</sup>.

Nous avons considéré des configurations désormais familières, aux noms suffisamment explicites. Pour comparer nos résultats à ceux de Savin *et al.* [264], nous avons également considéré les cas où un atome se trouve face à un hexagone ou un pentagone, c'est-à-dire les configurations H-Sommet et P-Sommet. Nous avons utilisé le C<sub>60</sub> parfait défini par ses deux longueurs de liaison C-C : 1,41 Å et 1,46 Å. Ce C<sub>60</sub> parfait n'est pas strictement celui que l'on obtient avec un calcul où le C<sub>60</sub> est complètement relaxé<sup>71</sup>, mais en est très proche (en énergie et en géométrie<sup>72</sup>).

<sup>68</sup>La répartition a été optimisée pour rendre compte au mieux de certaines observations expérimentales.

<sup>69</sup>C'est le seul cas que l'on trouve dans la littérature.

<sup>70</sup>On pourrait faire le calcul avec des C<sub>60</sub> rigides, mais, même dans ce cas, cela représente un gros volume de calcul.

<sup>71</sup>Avec une force résiduelle de 0,025 eV/Å, le C<sub>60</sub> n'est alors plus tout à fait un icosaèdre tronqué.

<sup>72</sup>Il possède une énergie plus élevée de 14 meV et l'écart maximum entre les positions des atomes de carbone est de 0,006 Å. La relaxation consiste principalement en une contraction du C<sub>60</sub> (diminution de son rayon).

Pour chaque configuration, le tableau 7 donne la distance  $d_{C_{60}C_{60}}$  relaxée,  $d_{\text{relax}}$  et les différences d'énergie par rapport à deux  $C_{60}$  séparés.  $\Delta E_1$  est la « vraie » énergie de liaison, c'est-à-dire la différence entre deux  $C_{60}$  relaxés séparés et le système complètement relaxé.  $\Delta E_2$  est l'écart d'énergie entre deux  $C_{60}$  parfaits séparés et deux  $C_{60}$  parfaits à une distance de 10,02 Å (distance dans un cristal de  $C_{60}$ ). Enfin,  $\Delta E_3$  est la différence entre l'énergie de deux  $C_{60}$  parfaits séparés et celle de deux  $C_{60}$  parfaits à la distance  $d_{\text{relax}}$ .

Configuration	$d_{\text{relax}}$ (Å)	$\Delta E_1$ (eV)	$\Delta E_2$ (eV)	$\Delta E_3$ (eV)
H-Sommet	10,07	0,34	0,26	0,26
P-Sommet	10,00	0,30	0,24	0,24
HH-HH	10,24	0,35	0,05	0,38
PH-PH	9,91	0,31	0,24	0,26
HH-H	10,14	0,37	0,20	0,28
HH-P	10,10	0,34	0,19	0,26
H-H	10,04	0,31	0,23	0,23
P-H	10,00	0,30	0,24	0,25
P-P	9,93	0,28	0,25	0,28

TAB. 7 – Distances à l'équilibre et différences d'énergie pour deux  $C_{60}$ , en fonction de leur orientation mutuelle.

D'après le tableau 7, on voit qu'il y a une grande différence entre les configurations HH-HH et PH-PH. En effet, la distance d'équilibre est sensiblement plus grande dans le cas des arêtes HH que pour des arêtes PH. C'est étonnant puisqu'il n'y a pas de grande différence entre les deux types de liaisons C-C. En revanche, ce qui semble plus logique, les configurations HH-H et HH-P d'une part, H-H, P-H et P-P d'autre part, ont des caractéristiques proches. Nous avons trouvé que, particulièrement pour certaines configurations, la relaxation des  $C_{60}$  est significative, tant au niveau géométrique qu'énergétique. Les énergies de relaxation sont de l'ordre des écarts d'énergie entre les différentes configurations. La relaxation structurale des  $C_{60}$  peut donc changer complètement l'ordre de stabilité des configurations, comme c'est le cas ici.

On remarque que les « énergies de liaison » entre deux  $C_{60}$  (cf. tableau 7) sont tout à fait du bon ordre de grandeur. En effet, en ajustant ses paramètres à partir de l'énergie de sublimation du cristal de  $C_{60}$ <sup>73</sup>, Girifalco [244] trouve un puits de potentiel de 0,28 eV pour l'interaction entre deux  $C_{60}$ . La profondeur du puits de potentiel de Pacheco et Prates Ramalho est quasiment identique [248]. Nos résultats montrent tout de même une certaine variation, à la fois de l'énergie de cohésion et de la distance à l'équilibre, en fonction de l'orientation des  $C_{60}$  et il est dommage que les auteurs ne précisent pas les conditions exactes de leur calcul. Les distances entre

<sup>73</sup>Pour un cristal cubique à faces centrées, chaque  $C_{60}$  possède 12 premiers voisins, il faut donc fournir, pour chaque  $C_{60}$ , six fois l'énergie d'interaction de paire pour casser toutes les liaisons (on néglige alors les interactions au-delà des premiers voisins).

les C<sub>60</sub> à l'équilibre, obtenues par notre calcul, correspondent parfaitement à celles observées habituellement. Ceci nous conforte dans l'idée qu'un calcul de DFT-LDA est à même de rendre compte correctement de l'interaction entre deux C<sub>60</sub> à ces distances<sup>74</sup>.

Le classement par ordre de stabilité dépend de la façon dont le problème est abordé. Avec des C<sub>60</sub> parfaits, à une distance correspondant à celle du cristal (*i.e.* le  $\Delta E_2$  du tableau 7), les configurations où une arête HH se trouve en regard d'une face (HH-H ou HH-P) ne sont pas les plus stables, en désaccord avec les arguments qualitatifs<sup>75</sup> de David *et al.* [9, 10]. Les configurations les plus favorables sont H-Sommet, P-Sommet, P-P ou PH-PH<sup>76</sup>. Pour ces deux dernières, nous sommes en accord avec Gunnarsson *et al.* [265], qui n'ont pas considéré H-Sommet ni P-Sommet. Le calcul de Savin *et al.* ayant été fait à distance fixe, avec des C<sub>60</sub> parfaits, leur classement peut être comparé à celui des  $\Delta E_2$ . Tout comme nous, ils trouvent que H-Sommet est l'orientation la plus favorable. Cependant, la suite du classement et les écarts d'énergie ne concordent pas. En particulier, dans notre cas, c'est la configuration P-P qui vient en deuxième, tandis que c'est HH-H dans leur cas. Les énergies des différentes configurations sont tout de même très proches, sauf pour HH-HH qui possède une énergie significativement plus élevée<sup>77</sup>.

Si l'on considère toujours des C<sub>60</sub> parfaits, mais en ajustant la distance C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> au mieux<sup>78</sup> (*i.e.* le  $\Delta E_3$  du tableau 7), le classement est totalement différent. En effet, cette fois c'est la configuration HH-HH qui est la plus stable, suivie de P-P et des autres configurations aux énergies proches. Enfin, si l'on considère les systèmes complètement relaxés, on obtient encore un classement différent, avec moins de 0,1 eV d'écart entre les énergies de liaison extrêmes. De façon complètement opposée à précédemment, la configuration P-P est la moins favorable, les configurations HH-HH, H-Sommet<sup>79</sup>, HH-H et HH-P (chères à David [9, 263]) se partageant les premières places. Les interactions avec deux faces en regard sont sensiblement moins stabilisatrices.

Ces résultats montrent que l'interaction entre deux C<sub>60</sub> est un problème extrêmement délicat à appréhender. À l'heure actuelle, il n'existe aucune étude satisfaisante prédisant les orientations favorables des C<sub>60</sub> de façon convaincante (et pas uniquement qualitative). On voit qu'il est difficile d'avoir une « intuition » de la stabilité des différentes configurations qui ont finalement des énergies très proches et on met ainsi en évidence la nécessité de prendre en compte la déformation des C<sub>60</sub>. D'après notre étude, aucune orientation n'est favorisée de façon flagrante et toutes les configurations sont donc envisageables.

<sup>74</sup>Pacheco et Prates Ramalho utilisent d'ailleurs des résultats de DFT-LDA jusqu'à une distance d'environ 10,5 Å pour construire leur potentiel [248].

<sup>75</sup>Ces arguments électrostatiques n'ont finalement pas de fondement physique, comme l'ont montré Savin *et al.* [264].

<sup>76</sup>P-H et H-H ont une énergie légèrement plus élevée.

<sup>77</sup>En accord avec Savin *et al.*

<sup>78</sup>Ce n'est pas vraiment ce que l'on a fait, puisque la distance  $d_{\text{relax}}$  ne correspond pas forcément au minimum énergétique pour des C<sub>60</sub> non relaxés, mais elle ne doit pas en être très éloignée.

<sup>79</sup>On retrouve que cette configuration est particulièrement stable, mais contrairement aux résultats de Savin *et al.*, HH-HH l'est encore plus.

## I.5 Discussion

Les spectres de masse ont montré que, pour les cations, le silicium ne « mouille » pas les  $C_{60}$  et laissent entrevoir la possibilité d'avoir des polymères de  $C_{60}Si$ .

À l'aide de la spectroscopie Raman, nous nous sommes assurés que les molécules de  $C_{60}$  ont été conservées lors du dépôt d'agrégats et qu'il n'y a pas eu de ségrégation des atomes de silicium. En revanche, les différences avec un film de  $C_{60}$ , sans silicium, sont difficiles à établir et délicates à interpréter.

L'EXAFS a permis de conclure que le film de  $C_{60}+Si$  était bien structuré (même à température ambiante), avec un environnement très inhabituel pour le silicium : 10 à 12 voisins carbonés, à une distance de 2,53 Å, le silicium étant entre deux  $C_{60}$  en configuration H-H ou P-P. La présence de  $C_{60}$  lointains indique un éventuel ordre local décaédrique autour des atomes de silicium.

Les calculs *ab initio* sur l'agrégation de  $C_{60}$  avec Si ont montré que le collage d'un atome de silicium sur un  $C_{60}$  était très favorable. Il peut se faire sur une arête HH (plus stable), mais aussi sur une face pentagonale. On a également vu qu'il y avait plusieurs façons de lier des  $C_{60}Si$  avec des Si, des  $C_{60}$  ou des  $C_{60}Si$ , de sorte qu'un processus de polymérisation avec des chaînes (linéaires) de  $C_{60}Si$  pouvait être envisagé. Les énergies de liaison de ces édifices sont appréciables et bien supérieures à l'énergie d'interaction de vdW entre deux  $C_{60}$ .

D'après nos calculs, la configuration H-H n'est pas métastable, ce qui nous permet de l'écarter. La configuration métastable P-P de  $(C_{60})_2Si$ , obtenue par nos calculs *ab initio*, est en excellent accord avec les résultats d'EXAFS. En revanche, ces calculs prévoient que le déplacement de l'atome de silicium et la rotation des  $C_{60}$  autour de leur axe de liaison doivent pouvoir se faire assez facilement. De plus, cette configuration n'étant pas la plus stable, comment expliquer que la configuration HH-HH<sup>80</sup> ne soit pas observée ? Cela peut être dû à la cinétique de croissance des agrégats (ou du film) ou à l'influence d'autres  $C_{60}$  (nous n'avons considéré que les voisins immédiats du silicium).

Nous avons voulu voir si l'interaction entre les  $C_{60}$  favorisait la configuration P-P. L'orientation mutuelle de deux  $C_{60}$  est délicate à étudier et nos calculs *ab initio* ne permettent pas une telle conclusion. Nous pouvons cependant continuer sur cette idée et considérer un plus grand nombre de  $C_{60}$ . L'arrangement des  $C_{60}$  dans des agrégats  $(C_{60})_N$  se faisant avec un ordre décaédrique ou icosaédrique [39, 123–125, 225–228], regardons comment peuvent s'orienter les  $C_{60}$  dans un décaèdre<sup>81</sup>.

### Décaèdre de $C_{60}$

Parmi l'infinité de possibilités d'orientation des  $C_{60}$ , le plus simple est d'essayer de faire correspondre les éléments de symétrie du décaèdre et des  $C_{60}$ . On rappelle qu'un décaèdre régulier est un polyèdre à dix faces, constitué de sept sommets, dont cinq sont dans un même plan (que l'on notera  $\mathcal{P}$ ) et forment un pentagone régulier (cf. figure 31). Les deux sommets restants sont situés de part et d'autre de ce plan. Il y a la même distance, notée  $a$  (côté du pentagone, c'est-à-dire arête du décaèdre), entre deux sommets adjacents dans  $\mathcal{P}$  et entre un sommet dans  $\mathcal{P}$  et

<sup>80</sup>Ou HH pour un atome de silicium et un seul  $C_{60}$ .

<sup>81</sup>Un icosaèdre s'obtient à partir de deux décaèdres.



un hors du plan. La distance  $d$  entre les deux sommets hors de  $\mathcal{P}$  est différente de  $a$  mais en est proche<sup>82</sup>. Un décaèdre possède donc un axe de symétrie d'ordre cinq, passant par les deux sommets hors du plan  $\mathcal{P}$ , qui lui est un plan de symétrie. Les plans perpendiculaires à  $\mathcal{P}$ , contenant un sommet de  $\mathcal{P}$  et l'axe d'ordre cinq, sont également des plans de symétrie. Chaque sommet de  $\mathcal{P}$  appartient donc à deux plans de symétrie perpendiculaires.

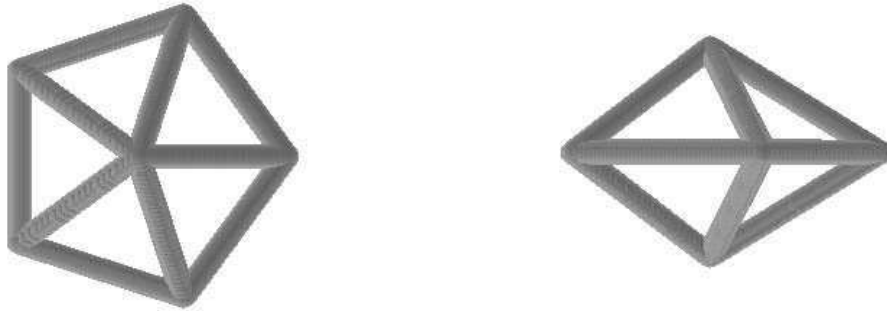


FIG. 31 – Décaèdre régulier vu de dessus (à gauche), selon l'axe de symétrie d'ordre cinq et vu de côté (à droite).

Les axes de symétrie d'ordre cinq du C<sub>60</sub> passent par son centre et le centre d'une face pentagonale. Les plans contenant une arête HH et le centre du C<sub>60</sub> sont des plans de symétrie ainsi que ceux perpendiculaires à une arête HH et contenant le centre du C<sub>60</sub><sup>83</sup>.

Pour un décaèdre de C<sub>60</sub>, lorsqu'on fait correspondre l'axe de symétrie d'ordre cinq du décaèdre avec un de ceux du C<sub>60</sub>, les deux C<sub>60</sub> hors de  $\mathcal{P}$  (qui correspondent aux deux C<sub>60</sub> proches du silicium en EXAFS) se présentent une face pentagonale. La configuration P-P<sup>84</sup> apparaît donc « naturellement » dès lors que l'on suppose un arrangement décaédrique des C<sub>60</sub>. Les cinq autres C<sub>60</sub> (correspondant aux C<sub>60</sub> lointains de l'EXAFS) appartenant à deux plans de symétrie perpendiculaires du décaèdre, doivent, pour coïncider avec leurs symétries, présenter une arête HH vers le centre du décaèdre. Il existe alors deux possibilités : soit l'arête HH est perpendiculaire au plan  $\mathcal{P}$  (orientation 1), soit elle est contenue dans celui-ci (orientation 2). Dans le premier cas, les C<sub>60</sub> présentent une face pentagonale aux C<sub>60</sub> du plan et à ceux hors du plan<sup>85</sup>. Dans le deuxième cas, les C<sub>60</sub> du plan se présentent une arête PH<sup>86</sup> et n'ont pas d'orientation bien définie<sup>87</sup> vers les C<sub>60</sub> hors du plan.

Considérons toujours le cas où les deux C<sub>60</sub> hors du plan  $\mathcal{P}$  se présentent une face pentagonale. Si l'on cherche encore à faire coïncider les éléments de symétrie, ces deux C<sub>60</sub> doivent en plus faire correspondre leurs plans de symétrie avec ceux

<sup>82</sup>On a  $d = 2a\sqrt{1 - \frac{1}{4\sin^2(\pi/5)}}$ , ce qui donne  $d = 10,54 \text{ \AA}$  pour  $a = 10,02 \text{ \AA}$ .

<sup>83</sup>Ce sont en fait les mêmes plans puisqu'un plan perpendiculaire à une arête HH et contenant le centre du C<sub>60</sub> contient deux autres arêtes HH du C<sub>60</sub>.

<sup>84</sup>Pour les deux C<sub>60</sub> hors du plan.

<sup>85</sup>L'orientation des faces pentagonales vers les C<sub>60</sub> hors du plan est quasiment parfaite (moins de 0,1° d'écart) mais il y a un écart d'environ 4° pour les C<sub>60</sub> dans le plan  $\mathcal{P}$ , c'est-à-dire que les centres des pentagones ne sont pas tout à fait dans les directions C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>.

<sup>86</sup>Avec un écart de moins de 6°.

<sup>87</sup>Leur orientation est intermédiaire entre une face hexagonale et une arête PH.

du décaèdre. Cela signifie qu'ils ne peuvent pas être tournés arbitrairement autour de l'axe de symétrie d'ordre cinq et, pour chacun d'eux, il n'y a que deux orientations possibles<sup>88</sup> par rapport aux cinq  $C_{60}$  de  $\mathcal{P}$ . L'une revient à présenter une arête HH à chaque  $C_{60}$  de  $\mathcal{P}$  (orientation A) tandis que l'autre revient à leur présenter une face pentagonale<sup>89</sup> (orientation B). L'orientation B, conjointement avec l'orientation 1 pour les cinq  $C_{60}$  de  $\mathcal{P}$  (*i.e.* avec les arêtes HH perpendiculaires au plan), est remarquable : tout en conservant les symétries du décaèdre, on obtient une configuration où tous les  $C_{60}$  ont la même orientation mutuelle (P-P<sup>90</sup>) vis-à-vis de leurs voisins. Cette configuration, notée B1, est représentée à la figure 32.



FIG. 32 – Décaèdre de  $C_{60}$  en configuration B1, vu selon son axe de symétrie d'ordre cinq. Chaque  $C_{60}$  présente une face pentagonale à ses voisins.

Nous avons étudié, à l'aide de simulations *ab initio*, un décaèdre de  $C_{60}$  dans les cas les plus symétriques. Nous avons utilisé des  $C_{60}$  parfaits<sup>91</sup> indéformables, l'arête du décaèdre étant  $a = 10,02 \text{ \AA}$ . Nous avons calculé l'énergie des différentes configurations où tous les  $C_{60}$  du plan  $\mathcal{P}$  d'une part, les deux  $C_{60}$  hors du plan d'autre part, sont dans la même orientation. Les énergies de cohésion  $E_{\text{cohésion}}$ , c'est-à-dire la différence entre l'énergie des sept  $C_{60}$  séparés et celle du décaèdre, sont données dans le tableau 8.

Nous trouvons que la configuration B1 (où tous les  $C_{60}$  se présentent des pentagones) est la plus favorable. Encore une fois, le fait que la configuration A1 soit plus haute en énergie montre que l'orientation mutuelle HH-P de deux  $C_{60}$  n'est pas favorisée. On pourrait penser qu'il n'est pas étonnant que l'orientation P-P soit

<sup>88</sup>Il en existe plus, mais elles sont équivalentes.

<sup>89</sup>Pour l'arête HH, l'orientation est quasiment parfaite (moins de  $0,1^\circ$  d'écart) alors que pour les pentagones il y a un écart d'environ  $5^\circ$ .

<sup>90</sup>À quelques degrés près.

<sup>91</sup>Définis par les longueurs de liaison C-C :  $1,41 \text{ \AA}$  et  $1,46 \text{ \AA}$ .

Configuration	A1	A2	B1	B2
E <sub>cohésion</sub> (eV)	3,84	3,00	3,92	3,32

TAB. 8 – Énergie de cohésion d'un décaèdre de C<sub>60</sub> dans différentes configurations où les éléments de symétrie du décaèdre coïncident avec ceux des C<sub>60</sub>.

ici favorisée étant donnés les résultats obtenus pour deux C<sub>60</sub> parfaits distants de 10,02 Å. Cependant, rien ne peut laisser penser *a priori* que le système est additif et correspond à la simple superposition de paires de C<sub>60</sub> en interaction<sup>92</sup>. De même, on pourrait objecter que l'ordre de stabilité peut être modifié si on laisse relaxer les C<sub>60</sub> ou les distances inter-C<sub>60</sub>. Le fait d'avoir fait ici un calcul avec des C<sub>60</sub> rigides peut sembler incongru après avoir montré l'importance de la relaxation pour l'étude de deux C<sub>60</sub>. Notre étude souffre effectivement de quelques défauts mais c'est le prix à payer pour étudier un si gros système de façon *ab initio*. Par ailleurs, les C<sub>60</sub> ont ici plusieurs voisins et se trouvent donc dans un environnement plus « isotrope », si bien que l'on peut s'attendre à ce que la relaxation soit moins conséquente que dans le cas de deux C<sub>60</sub>.

La configuration B1, qui semble la plus satisfaisante et qui possède une énergie significativement plus faible que les autres<sup>93</sup>, favorise l'orientation P-P des C<sub>60</sub>. Comme tous les C<sub>60</sub> se trouvent dans la même orientation (par rapport à leurs voisins), on peut imaginer construire des agrégats décaédriques plus grands où les C<sub>60</sub> garderaient cette orientation. Un environnement local décaédrique est en effet caractérisé par la présence d'un axe de symétrie d'ordre cinq, selon une direction C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>.

Pour revenir à notre film de C<sub>60</sub>+Si, l'orientation mutuelle P-P des C<sub>60</sub> dans des agrégats décaédriques peut faire en sorte que le silicium s'intercale entre deux C<sub>60</sub> (ici au centre du décaèdre) de façon à donner la configuration P-P de nos simulations *ab initio* et observée en EXAFS. Puisque dans la configuration B1 tous les C<sub>60</sub> se présentent des faces pentagonales, cela expliquerait que l'on n'observe qu'un seul type d'environnement pour le silicium en EXAFS. Par contre, avec une telle structure, les cinq C<sub>60</sub> lointains présentent une arête HH au silicium, ce qui est en désaccord avec l'EXAFS. Nous n'avons pas pu résoudre ce problème et nous avons calculé qu'un décaèdre de C<sub>60</sub> où les cinq C<sub>60</sub> du plan  $\mathcal{P}$  présentent une face pentagonale vers le centre du décaèdre est moins favorable que la configuration B1<sup>94</sup>. On peut imaginer intercaler plusieurs atomes de silicium dans un seul décaèdre, de façon à avoir des siliciums voisins d'environ 5 Å<sup>95</sup>. Concernant les observations d'EXAFS,

<sup>92</sup>Le calcul montre que c'est le cas dans une certaine mesure. En effet, l'énergie de cohésion de 3,92 eV correspond à une énergie d'interaction de 0,245 eV par paire de C<sub>60</sub>, valeur très proche de celle obtenue pour deux C<sub>60</sub> isolés. Par contre, la différence d'énergie entre les configurations A1 et B1 ne correspond pas à l'écart entre les orientations HH-P et P-P pour deux C<sub>60</sub>.

<sup>93</sup>L'écart est supérieur à  $kT$  à température ambiante.

<sup>94</sup>De plus, la symétrie du décaèdre n'est alors plus respectée et les C<sub>60</sub> n'ont pas tous la même orientation vis-à-vis de leurs voisins.

<sup>95</sup>Lorsqu'on met un atome de silicium au centre du décaèdre (de côté  $a$ ) et un autre entre deux C<sub>60</sub>, l'un appartenant au plan  $\mathcal{P}$  et l'autre hors du plan, ils sont alors distants de  $a/2 = 5,0$  Å. On peut obtenir une distance Si-Si plus grande en mettant le deuxième silicium entre d'autres C<sub>60</sub> (6,9 Å s'il est entre deux C<sub>60</sub> de  $\mathcal{P}$ ).

ces atomes de silicium lointains (qui peuvent être jusqu'au nombre de 10 à environ 5 Å de l'atome central absorbant) pourraient contribuer au pic de  $g(r)$  situé vers 4,5 Å.

Même si les arguments présentés ici, se basant sur l'hypothèse d'agrégats décaédriques de  $C_{60}$ , donnent des pistes pour comprendre comment la configuration P-P (métastable d'après nos calculs) peut être obtenue, nous ne pouvons pas expliquer pourquoi la configuration HH-HH (la plus stable d'après nos calculs) n'est pas observée en EXAFS. En effet, rien ne semble interdire le « collage » d'un atome de silicium sur une arête HH d'un  $C_{60}$ , cet atome de silicium étant par la suite difficile à déloger puisque la position est particulièrement stable.

## Film de $C_{60}+Si$

Les considérations du paragraphe précédent permettent d'envisager un scénario pouvant mener à la formation d'un film de  $C_{60}+Si$  tel qu'on l'a observé expérimentalement. Les atomes de silicium peuvent s'intercaler, en phase libre, entre des  $C_{60}$  dans un agrégat décaédrique de  $C_{60}$ , favorisant ainsi la configuration P-P. Ces édifices peuvent être conservés (au moins en partie) lors du dépôt d'agrégats<sup>96</sup> : c'est le fameux *effet mémoire*, qui peut être envisagé puisqu'on a calculé que les énergies de liaison sont assez grandes.

L'hypothèse d'un réarrangement du film après dépôt n'est pas exclue, d'autant que le vieillissement observé en spectroscopie Raman montre que le film peut évoluer avec le temps. Cependant, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer le fait que l'on obtienne un échantillon localement bien ordonné, dans une configuration qui est métastable d'après nos calculs. Il se peut que les  $C_{60}$  environnants favorisent, d'une façon qui nous est inconnue, l'obtention de la configuration P-P.

L'ordre local décaédrique n'étant pas compatible avec un ordre à longue distance, nous pouvons envisager que notre film soit constitué localement de décaèdres déformés et forme un *quasicristal*. Ce résultat (difficile à confirmer) constituerait la première observation d'un quasicristal formé uniquement d'éléments « covalents ». Notons tout de même que l'EXAFS ne donne que des informations sur l'environnement local autour des atomes de silicium et qu'il se peut que certaines parties du film soient pauvres en silicium et possèdent une toute autre structure.

Il nous faudrait étudier plus en détail la formation du film, par microscopie par exemple, afin de mieux en comprendre les mécanismes. L'étude par EXAFS du vieillissement apporterait également des informations mais est très difficile à réaliser. Enfin, il serait intéressant de faire des mesures de transport (électrique, thermique) et de magnétisme sur un film de  $C_{60}+Si$ , les matériaux de  $C_{60}$  polymérisés pouvant présenter des propriétés tout à fait remarquables. De même, les propriétés optiques peuvent se révéler intéressantes et mériteraient d'être étudiées.

Par ailleurs, d'une façon générale, nos calculs ont montré que le silicium pouvait entraîner une polymérisation du  $C_{60}$ . Ce processus de polymérisation est un scénario parfaitement envisageable pour la formation d'un film nanostructuré de  $C_{60}+Si$ <sup>97</sup>. La

<sup>96</sup>Les mesures de microscopie à effet tunnel, effectuées par Laurent Bardotti (LPMCN), sur un dépôt de  $C_{60}+Si$  sur une surface d'or n'ont pas permis d'observer de telles structures.

<sup>97</sup>L'énergie de cohésion des polymères de  $C_{60}Si$  est suffisamment appréciable pour qu'ils ne soient pas détruits en arrivant sur le substrat.

polymérisation de C<sub>60</sub> par l'intermédiaire de silicium est donc une voie intéressante vers l'obtention de matériaux à base de C<sub>60</sub> non liés par des interactions de vdW : les liaisons peuvent être relativement fortes<sup>98</sup> alors que le processus de formation est facile<sup>99</sup> (contrairement à la polymérisation de C<sub>60</sub>, par cycloaddition, qui demande des conditions extrêmes<sup>100</sup>), tout en gardant une distance C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> habituelle.

Ceci reste valable uniquement dans des conditions rencontrées dans notre dispositif de synthèse de films de C<sub>60</sub>+Si, c'est-à-dire pour une stœchiométrie d'environ un atome de silicium par C<sub>60</sub>. Il serait instructif d'étudier la formation de polymères de C<sub>60</sub>+Si avec d'autres méthodes de synthèse (autres sources, co-évaporation ou synthèse chimique). Notons à ce propos que la synthèse mécano-chimique d'un dimère de C<sub>60</sub> ponté par un atome de silicium et une liaison C-C a été rapportée très récemment [267]. La liaison Si-C<sub>60</sub> est donc très intéressante puisqu'elle peut permettre de nombreuses applications chimiques, voire médicales.

---

<sup>98</sup>Pour certaines structures, l'énergie de liaison est supérieure à celle d'un dimère de C<sub>60</sub> obtenu par cycloaddition (cf. C<sub>60</sub>+C plus loin).

<sup>99</sup>Nous n'avons pas calculé de barrière de formation, cependant, il semble qu'il n'y en ait pas pour l'approche d'un atome de silicium au-dessus d'une face pentagonale.

<sup>100</sup>Ce qui se comprend du fait qu'une cycloaddition [2+2] est « interdite par symétrie » [266].

## II $C_{60}+C$

### II.1 Étude en phase gazeuse

Les études en phase gazeuse sont fondamentales pour comprendre les interactions entre les  $C_{60}$  et des atomes de dopant. De plus, une des premières mesures que l'on peut effectuer lors d'un dépôt d'agrégats mixtes  $C_{60}+C$  est celle de la répartition en masse de ces agrégats en phase libre. Des expériences de photo-fragmentation peuvent également apporter bon nombre d'informations concernant la structure des agrégats synthétisés. C'est pourquoi nous présentons ici les résultats de spectrométrie de masse et d'expériences de photo-fragmentation d'agrégats de  $C_{60}+C$  obtenus par vaporisation laser d'une cible de  $C_{60}$  et d'un barreau de graphite.

#### Spectrométrie de masse

Une première observation que l'on peut faire est que, lorsque seul le  $C_{60}$  est vaporisé, on n'observe pas d'agrégats de  $C_{60}$  naturellement ionisés. Tout comme pour  $C_{60}+Si$ , la vaporisation du  $C_{60}$  se fait dans des conditions trop douces (sinon les cages sont brisées) et la charge des agrégats  $(C_{60})_n C_m^+$  provient de l'attachement d'agrégats de carbone chargés du plasma de graphite. Si, à l'inverse, on vaporise uniquement le graphite, on n'obtient pas du tout les mêmes agrégats  $C_n^+$  que ceux collés aux  $C_{60}$  lors d'une double vaporisation, dans les mêmes conditions. Ceci indique que le  $C_{60}$  agit comme un catalyseur dans la croissance d'agrégats de carbone.

Comme on peut le voir sur la figure 33, la distribution en masse des agrégats naturellement ionisés varie selon les conditions expérimentales. Lorsque les agrégats sont suffisamment froids, on observe une distribution en forme de cloches correspondant à un collage statistique de  $C_{60}$  et d'atomes de carbone. Dans des conditions différentes (lorsque les agrégats sont produits avec plus d'énergie interne et se fragmentent), on voit apparaître une alternance pair-impair. Comme le montre la figure 33-b, les  $C_{60}C_n^+$  avec  $n$  pair sont les plus nombreux tandis que c'est le contraire pour  $(C_{60})_2 C_n^+$  où le premier pic intense est celui de  $(C_{60})_2 C^+$ . La différence d'abondance entre les agrégats pairs et impairs peut être encore plus marquée (cf. figure 33-c). Les agrégats impairs sont quasiment absents pour  $C_{60}C_n^+$  et les pairs sont les plus abondants pour  $(C_{60})_2 C_n^+$ . On note une exception pour  $C_{60}C^+$ ,  $(C_{60})_2 C^+$  et  $(C_{60})_2 C_3^+$  qui sont particulièrement abondants.

La seule observation de ces spectres de masse nous renseigne peu sur la structure des agrégats et on ne sait pas *a priori* si les atomes de carbone supplémentaires sont incorporés dans la cage ou se trouvent à l'extérieur des  $C_{60}$ . De plus, s'ils sont à l'extérieur des cages, on aimerait savoir de quelle façon ils sont répartis. C'est pourquoi nous avons effectué des expériences de photo-fragmentation sur des agrégats naturellement ionisés sélectionnés en masse.

#### Expériences de photo-fragmentation

Nous allons commencer par discuter du cas des agrégats  $C_{60}C_n^+$  à partir de l'exemple de  $C_{60}C_{12}^+$ . Pour une forte puissance du laser de fragmentation, ce dernier, tout comme les  $C_{60}C_n^+$  en général, se fragmente par évaporations successives de  $C_2$  (cf. figure 34-a), de la même façon que le feraient des fullerènes  $C_{60+n}^+$  produits à partir d'une cible de graphite [268, 269]. Lorsque la puissance laser est diminuée,

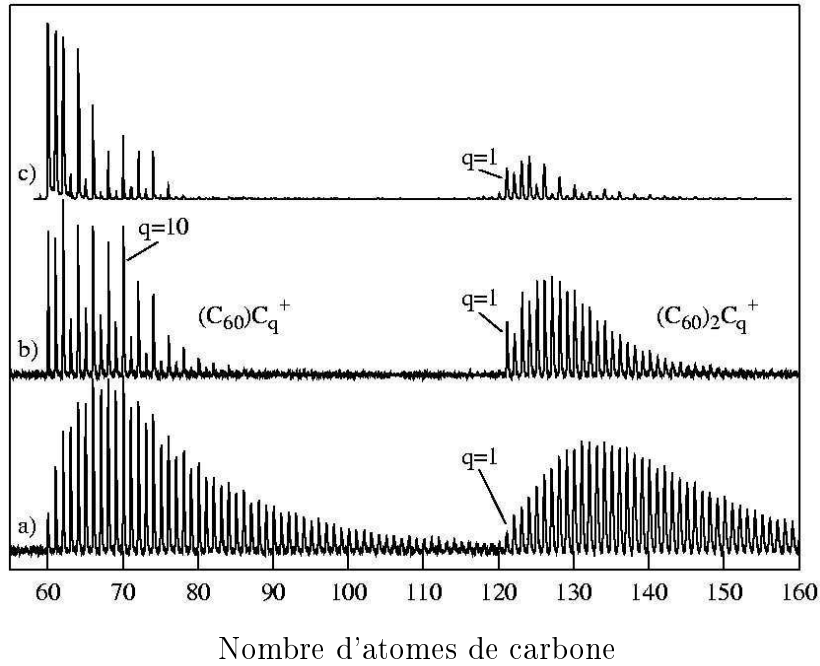


FIG. 33 – Spectres de masse de  $C_{60}C_q^+$  et  $(C_{60})_2C_q^+$  obtenus dans différentes conditions expérimentales correspondant à une énergie interne de plus en plus grande [de a) à c)] durant le processus de formation des agrégats.

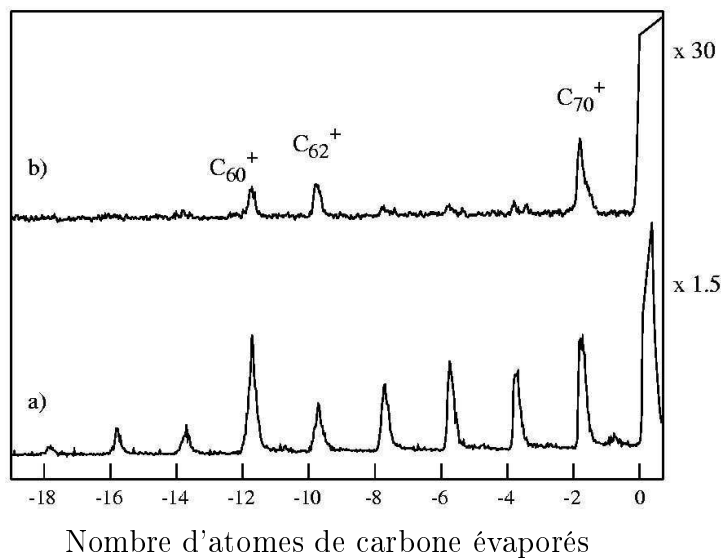


FIG. 34 – Spectre de photo-fragmentation de  $C_{60}C_{12}^+$  obtenu à forte (a) ou à faible (b) puissance laser.

on voit sur la figure 34-b que  $C_{60}C_{12}^+$  ne se fragmente plus du tout de la même façon. Les fragments  $C_{60}^+$ ,  $C_{62}^+$  et  $C_{70}^+$  apparaissent particulièrement abondants et on n'observe plus de fragments plus petits que  $C_{60}^+$ .  $C_{60}C_{12}$  semble donc être sous la forme d'un  $C_{60}$  auquel sont attachés 12 atomes de carbone. Pour les fortes irradiations laser, il doit y avoir une coalescence de l'agrégat pour donner une seule cage se fragmentant ensuite selon la séquence caractéristique de pertes successives de  $C_2$ , s'étendant au-delà de  $C_{60}^+$ . Au contraire, la structure initiale de l'agrégat ne doit

pas être modifiée pour une puissance laser suffisamment faible et l'observation de certains fragments particulièrement abondants est liée à la répartition des atomes de carbone à la surface du  $C_{60}$ . Ceci montre l'importance de travailler avec une puissance laser faible, pour garder la trace de la géométrie initiale des agrégats.

La figure 35 montre comment les agrégats  $C_{60}C_{2n}^+$  se fragmentent avec une faible puissance laser. Il est raisonnable de penser que ces derniers se présentent sous la forme d'un  $C_{60}$  recouvert de carbone. Tout d'abord, pour  $2n \leq 10$ , la fragmentation ressemble à ce que l'on obtiendrait avec des fullerènes purs (perte de  $C_2$ ), mis à part le fait que la fragmentation s'arrête à  $C_{60}^+$ . Ceci peut s'expliquer par une « ingestion » d'atomes de carbone fixés initialement à l'extérieur de la cage, suivie d'une évaporation de  $C_2$ . Ce mécanisme est envisageable et peut avoir lieu même avec une faible irradiation. En effet, il a été montré très récemment [111] que la barrière d'énergie à franchir pour insérer un  $C_2$  dans une cage de  $C_{60}$ , à partir d'un dimère attaché à une arête, est comparable à celle de son évaporation. L'ingestion-évaporation peut alors se faire avec peu d'apport extérieur d'énergie et permet d'expliquer que la fragmentation ne se poursuit pas au-delà de  $C_{60}^+$ . On ne peut cependant pas exclure l'évaporation directe des  $C_{2n}$  liés au  $C_{60}$ .

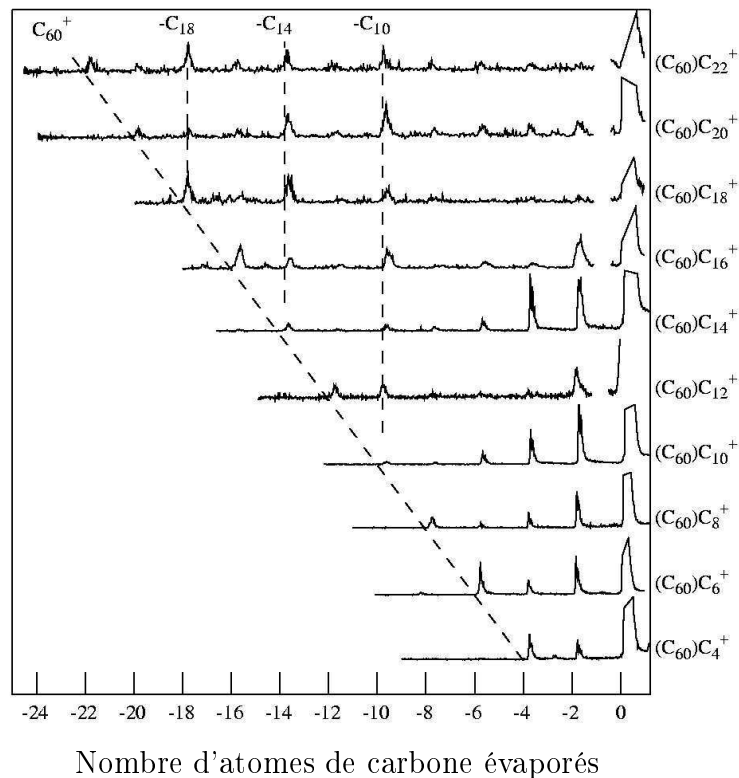


FIG. 35 – Spectres de photo-fragmentation d'agrégats  $C_{60}C_{2n}^+$  obtenus pour une faible puissance laser. Les lignes verticales indiquent les pertes de  $C_{10}$ ,  $C_{14}$  ou  $C_{18}$  neutres tandis que la ligne oblique indique le fragment  $C_{60}^+$ .

Pour  $2n > 10$ , les spectres de photo-fragmentation sont très différents et on observe plutôt l'évaporation préférentielle de  $C_{10}$ ,  $C_{14}$  ou  $C_{18}$  (lignes verticales sur la figure 35). La taille de ces fragments, avec l'écart de quatre atomes de carbone, fait penser à des cycles de carbone. En effet, ceux-ci sont particulièrement stables lorsqu'ils sont constitués de  $4p + 2$  atomes de carbone,  $p$  étant un entier, car leur



structure électronique à double système  $\pi$  est alors à couche fermée [270]. Ainsi, les agrégats C<sub>60</sub>C<sub>2n</sub><sup>+</sup> avec  $2n > 10$  peuvent avoir été formés par addition directe de cycles de carbone neutres (plus éventuellement d'autres atomes de carbone), ceux-ci étant naturellement nombreux [271]. Comme nous ne détectons ici que des ions, il faut qu'un agrégat de carbone ionisé supplémentaire s'accroche au C<sub>60</sub> pour avoir un C<sub>60</sub>C<sub>2n</sub><sup>+</sup> avec un cycle<sup>101</sup>. Ceci peut expliquer le fait que l'on n'observe pas de perte de C<sub>10</sub> pour C<sub>60</sub>C<sub>10</sub><sup>+</sup>, mais uniquement pour  $2n \geq 12$ . Pour revenir à la fragmentation de C<sub>60</sub>C<sub>12</sub><sup>+</sup> (cf. figure 34-b), celle-ci correspond donc à la compétition entre l'évaporation d'un C<sub>2</sub> ou du cycle C<sub>10</sub>.

Concernant la fragmentation des agrégats C<sub>60</sub>C<sub>2n+1</sub><sup>+</sup>, on observe la perte d'un atome de carbone suivie d'une fragmentation similaire à celle observée pour C<sub>60</sub>C<sub>2n</sub><sup>+</sup>. Les agrégats avec un nombre impair d'atomes de carbone liés à un C<sub>60</sub> doivent par conséquent avoir des structures identiques à ceux avec un nombre pair, avec un atome de carbone supplémentaire isolé. Celui-ci doit être faiblement lié et donc être évaporé en premier puisqu'aucun fragment avec un nombre impair d'atomes de carbone n'est détecté.

Regardons maintenant ce que l'on peut dire sur les agrégats comprenant deux C<sub>60</sub>. En supposant, d'après ce que l'on vient de voir dans la discussion précédente, que les atomes de carbone sont fixés à l'extérieur des cages, les agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup> peuvent s'écrire C<sub>p</sub>-C<sub>60</sub>-C<sub>m</sub>-C<sub>60</sub>-C<sub>q</sub><sup>+</sup> avec  $m = n - p - q$ . En effet, dans le cas le plus général, on peut envisager un « pont » de  $m$  atomes de carbone entre les deux C<sub>60</sub>. De telles structures ont déjà été proposées [65, 66, 272, 273] et certaines (C<sub>60</sub>-C-C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>) ont été synthétisées par voie chimique et caractérisées [274–277]. Ces agrégats peuvent se fragmenter de diverses façons : ils peuvent évaporer des atomes de carbone exoédres, se dissocier en deux entités construites autour de chaque C<sub>60</sub>, ou encore des processus de fusion et de ré-évaporation peuvent compliquer les séquences de fragmentation.

Nous allons présenter l'exemple de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>12</sub><sup>+</sup> pour montrer à nouveau l'importance de la puissance du laser de fragmentation. La figure 36 donne les spectres de fragmentation obtenus avec différentes puissances laser. À haute puissance, on observe, sur la partie droite de la figure, une séquence d'évaporation de C<sub>2</sub> allant au-delà de la perte de 12 atomes de carbone, ce qui témoigne d'une coalescence de l'agrégat en une seule cage. Parallèlement à cela, si le système se fragmente en dissociant les deux C<sub>60</sub> mais en les conservant intacts, alors on devrait observer des fragments compris entre C<sub>60</sub><sup>+</sup> et C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup>. C'est justement ce que l'on détecte (à gauche de la figure 36) lorsque la puissance du laser est diminuée<sup>102</sup>. Pour une irradiation encore moins intense, l'évaporation de C<sub>2</sub> à partir de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>12</sub><sup>+</sup> n'est plus observée et il ne reste quasiment plus que les fragments C<sub>62</sub><sup>+</sup>, C<sub>70</sub><sup>+</sup> et C<sub>72</sub><sup>+</sup>. Ceux-ci doivent provenir respectivement d'une perte de C<sub>60</sub>C<sub>10</sub>, de C<sub>60</sub>C<sub>2</sub> et de C<sub>60</sub>.

Il semble donc que l'on ait d'une part un agrégat C<sub>10</sub> et d'autre part un dimère C<sub>2</sub>. Il y a alors plusieurs façons de construire un (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>12</sub><sup>+</sup>. Si l'on imagine que les C<sub>60</sub> sont directement liés par l'intermédiaire d'une arête HH (cycloaddition [2+2]), on peut avoir C<sub>12</sub>-C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub><sup>+</sup> ou C<sub>10</sub>-C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>-C<sub>2</sub><sup>+</sup>. Comme on n'observe pas (à faible puissance) de perte de C<sub>2</sub>, de C<sub>10</sub> ni de C<sub>12</sub>, cela signifie que c'est la liaison C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>

<sup>101</sup>On rappelle que les C<sub>60</sub> produits par la source sont naturellement neutres.

<sup>102</sup>Lorsque la puissance est plus importante, on observe des fragments jusqu'à C<sub>54</sub><sup>+</sup> qui peuvent provenir d'évaporations de C<sub>2</sub> à partir de C<sub>60</sub><sup>+</sup>.

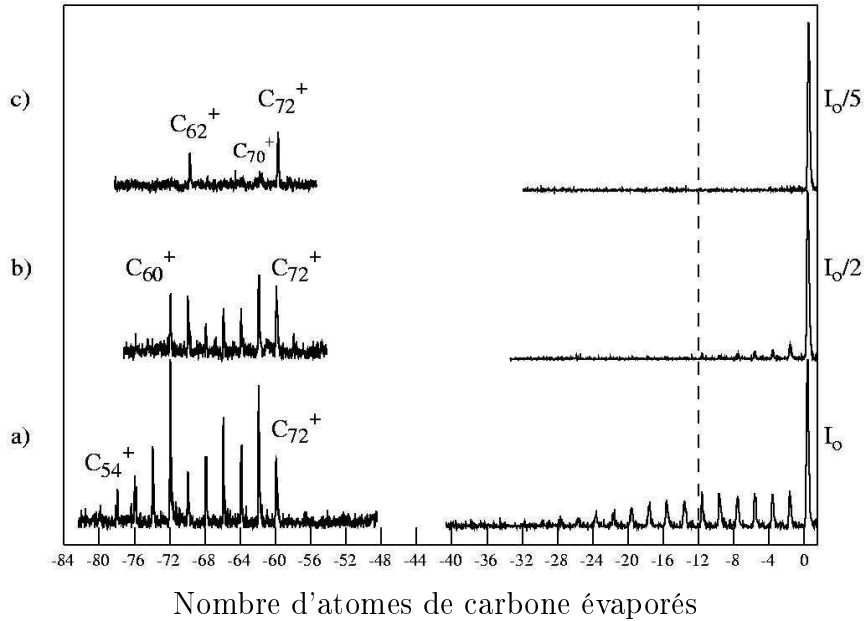


FIG. 36 – Évolution du spectre de photo-fragmentation de  $(C_{60})_2C_{12}^+$  en fonction de la puissance du laser : de a) à c) la puissance est diminuée,  $I_0$  étant la valeur maximale.

qui est brisée. La première structure pourrait donner les fragments  $C_{60}C_{12}^+$  et  $C_{60}^+$  selon où reste la charge. La seconde structure donnerait, elle, du  $C_{60}C_{10}^+$  et du  $C_{60}C_2^+$ . Ces géométries avec deux  $C_{60}$  directement liés ne permettent donc pas de rendre compte des produits de fragmentation détectés<sup>103</sup>. On peut envisager deux autres répartitions du  $C_2$  et du  $C_{10}$ , avec un « pont » de carbone entre les  $C_{60}$  :  $C_{10}-C_{60}-C_2-C_{60}^+$  et  $C_2-C_{60}-C_{10}-C_{60}^+$ . D'après le même argument que ci-dessus, on peut dire que la fragmentation se fera au niveau des jonctions entre les chaînes de carbone et les  $C_{60}$ <sup>104</sup>, de façon à séparer ces derniers. Dans les deux cas, on pourra obtenir<sup>105</sup> les fragments  $C_{60}C_{12}^+$ ,  $C_{60}C_{10}^+$ ,  $C_{60}C_2^+$  et  $C_{60}^+$ . La deuxième structure semble moins crédible que la première et celle-ci permet d'expliquer les observations expérimentales. En effet, si l'on suppose par exemple que la charge positive reste en majorité, lorsque l'agrégat est fragmenté en deux, du côté du pont de  $C_2$ , alors on comprend que l'on n'observe pas de  $C_{60}^+$  et peu de  $C_{60}C_{10}^+$ <sup>106</sup>.

Pour voir si ce modèle de dimère de  $C_{60}$  lié par un pont de  $C_2$  est valide, nous avons effectué des mesures de fragmentation sur les agrégats  $(C_{60})_2C_{2n}^+$  et les spectres sont donnés sur la figure 37. On rappelle que pour de telles expériences, l'interprétation est délicate puisqu'on peut avoir différentes structures pour des agrégats de même taille et que beaucoup de scénarios de fragmentation sont envisageables. On n'essayera donc pas d'être exhaustif en proposant une explication du moindre détail de chaque spectre, mais on dégagera plutôt une tendance générale.

<sup>103</sup>On pourrait imaginer que, pour la première structure, on obtienne uniquement du  $C_{60}C_{12}^+$  qui donnerait ensuite par perte de  $C_2$  et  $C_{10}$  du  $C_{60}C_{10}^+$  et du  $C_{60}C_2^+$ . Il est peu probable d'avoir une telle double fragmentation et on a vu précédemment que les produits de fragmentation de  $C_{60}C_{12}^+$  (principalement du  $C_{60}C_{10}^+$  et un certain nombre de  $C_{60}^+$ ) ne correspondent pas à ce que l'on obtient ici.

<sup>104</sup>Il serait très peu avantageux de couper une chaîne en deux en laissant deux extrémités.

<sup>105</sup>Sans préjuger d'où va rester la charge.

<sup>106</sup>Dans ce cas, la charge ne reste donc pas forcément sur le plus gros fragment.

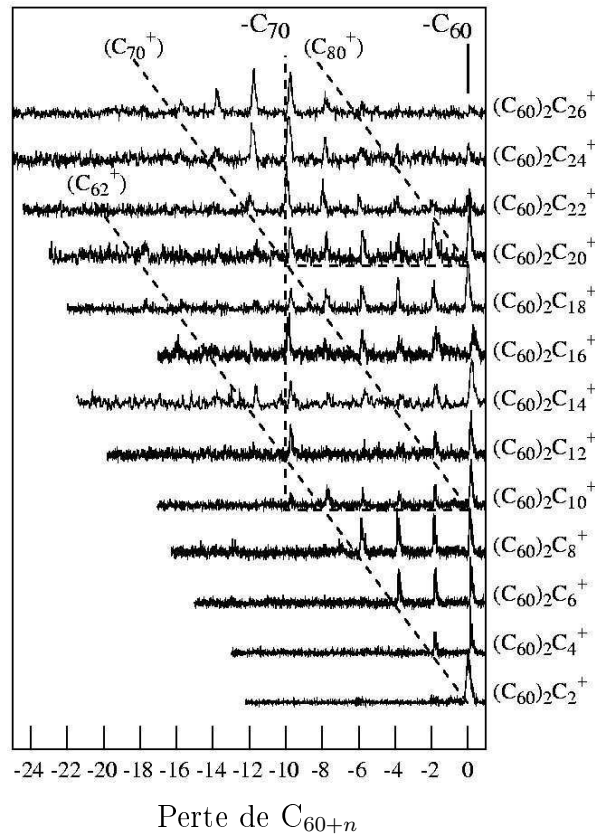


FIG. 37 – Spectres de photo-fragmentation des agrégats  $(C_{60})_2C_{2n}^+$ . Seuls les fragments provenant de la perte d'au moins un  $C_{60}$  sont représentés. Les fragments obtenus par perte d'un  $C_{70}$  sont indiqués par une ligne verticale, tandis que ceux chargés particulièrement importants sont indiqués par des lignes obliques.

Pour  $2n < 10$ , on observe que les fragments obtenus par la perte d'au moins un  $C_{60}$  sont répartis entre  $C_{60}C_{2n}^+$  et  $C_{62}^+$  (uniquement avec un nombre pair d'atomes de carbone). Même si l'on ne peut exclure l'hypothèse de dimères de  $C_{60}$  [2+2], le modèle proposé plus haut permet d'expliquer les observations. Par exemple, les deux isomères  $C_4-C_{60}-C_2-C_{60}^+$  et  $C_2-C_{60}-C_2-C_{60}-C_2^+$  de  $(C_{60})_2C_6^+$  vont bien donner les fragments  $C_{60}C_6^+$ ,  $C_{60}C_4^+$  et  $C_{60}C_2^+$  et pas de  $C_{60}^+$ . Le fait que l'on observe pour cet agrégat du  $C_{60}C_2^+$  montre qu'il y a eu perte d'un  $C_{60}C_4$  neutre et qu'encore une fois la charge ne reste pas nécessairement sur le plus gros fragment<sup>107</sup>. Le modèle de la structure [2+2] peut difficilement expliquer cela. Par ailleurs, si l'on fait l'hypothèse que les dimères de  $C_{60}$  sont liés par l'intermédiaire d'un  $C_2$ , on comprend que  $(C_{60})_2C_{10}^+$  qui ne contient alors pas de cycle  $C_{10}$  se fragmente d'une façon similaire aux agrégats  $(C_{60})_2C_{2n}^+$  avec  $2n < 10$  et non comme ceux avec  $2n > 10$ .

Pour  $2n > 10$ , on observe que la perte cumulée d'un  $C_{60}$  et d'un  $C_{10}$  est particulièrement importante. Ceci montre à nouveau que le  $C_{10}$  joue un rôle particulier. Des agrégats avec un cycle  $C_{10}$  et deux  $C_{60}$  liés par un  $C_2$  peuvent rendre compte de l'allure des spectres de fragmentation. De plus, on note qu'il n'y a quasiment pas de fragments supérieurs à  $C_{80}^+$ , ce qui montre qu'il est difficile d'attacher plus de 20 atomes de carbone sur un seul  $C_{60}$ . Remarquons que dans tous les cas, on n'observe jamais de perte de  $C_{10}$  avant de dissocier les deux  $C_{60}$ .

<sup>107</sup> $(C_{60})_2C_8^+$  constitue un autre contre-exemple.

En ce qui concerne les agrégats impairs  $(C_{60})_2C_{2n+1}^+$ , on peut envisager plusieurs structures. Ils peuvent tout simplement être comme les agrégats pairs (avec un pont  $C_2$ ) et un atome de carbone supplémentaire sur un  $C_{60}$  ou correspondre à deux  $C_{60}$  liés par l'intermédiaire d'un seul atome de carbone et recouverts de chaînes paires. Les principales caractéristiques des spectres de fragmentation peuvent s'interpréter avec une telle configuration. Ainsi, on observe une importante perte de  $C_{61}$  et de  $C_{71}$  pour  $2n+1 \geq 15$ . En revanche, il est plus difficile de dégager une tendance pour savoir où reste la charge lors de la dissociation des deux  $C_{60}$ , même si l'observation de fragments chargés principalement pairs laisse penser que le carbone du pont ne retient pas la charge<sup>108</sup>. Avec la perte abondante de  $C_{70}$  et de  $C_{71}$ , le  $C_{10}$  se particularise à nouveau. Enfin, on n'observe pas de perte de chaîne avant dissociation des deux  $C_{60}$ , mis à part une évaporation d'un atome de carbone, ce qui peut s'expliquer par la présence d'un petit nombre de  $(C_{60})_2C_{2n+1}^+$  ayant la structure des  $(C_{60})_2C_{2n}^+$  avec un atome de carbone isolé supplémentaire sur l'un des  $C_{60}$ .

Nous avons également étudié la fragmentation de quelques trimères  $(C_{60})_3C_{2n}^+$ . Dans ce cas, la perte de  $C_{10}$  est toujours visible et le modèle d'une liaison inter- $C_{60}$  par l'intermédiaire d'un pont  $C_2$  est toujours en accord avec les observations expérimentales.

---

<sup>108</sup>Ceci expliquerait l'intensité des pics correspondant à une perte de  $C_{61}$  ou de  $C_{71}$  neutres.

## II.2 Simulations *ab initio*

Nous avons étudié des complexes formés de C<sub>60</sub> et de carbone et en particulier les structures envisagées d'après les spectres de masse et les expériences de photofragmentation, c'est-à-dire des agrégats de carbone accrochés à des molécules de C<sub>60</sub>. Pour pouvoir effectuer la comparaison avec ces expériences, les calculs ont été menés sur des agrégats chargés (une seule charge positive), en plus de certains calculs sur les agrégats neutres. Comme pour C<sub>60</sub>+Si, ces simulations ont été faites avec le code de calcul SIESTA, dans le cadre de la DFT en LDA. Nous avons utilisé une base double- $\zeta$  (DZ) pour les atomes de carbone et la force résiduelle autorisée pour la relaxation structurale est de 0,025 eV/Å ou de 0,04 eV/Å pour les plus gros systèmes. Tout comme dans le précédent chapitre, le système complet est relaxé et les C<sub>60</sub> peuvent se déformer. Commençons par étudier la liaison d'un atome de carbone à un C<sub>60</sub>.

### C<sub>60</sub>C

Nous avons voulu savoir de quelle façon un atome de carbone pouvait se lier à une cage de C<sub>60</sub>. À partir de configurations de départ les plus symétriques, avec l'atome de carbone au-dessus d'une arête hexagone-hexagone (HH) ou pentagone-hexagone (PH), au-dessus d'une face hexagonale ou pentagonale, ou encore au-dessus d'un atome, nous avons laissé le système évoluer de façon à minimiser son énergie. La distance initiale  $d_{CC}$  entre l'atome de carbone et son plus proche voisin du C<sub>60</sub> est prise d'environ 1,4 Å.

Concernant le système neutre, seules deux configurations sont obtenues : soit l'atome de carbone est lié à une arête HH (configuration HH), soit il est lié à une arête PH (configuration PH). Les autres configurations de départ sont instables et mènent par relaxation à l'une de ces deux géométries représentées à la figure 38.

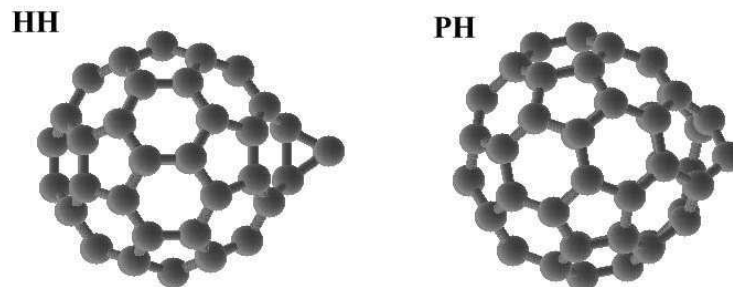


FIG. 38 – Géométries métastable et stable obtenues pour C<sub>60</sub>C.

Les caractéristiques de ces configurations sont données dans le tableau 9. L'angle entre les liaisons est celui entre les deux liaisons du carbone attaché au C<sub>60</sub> et l'énergie de liaison est celle à fournir pour dissocier le système en un C<sub>60</sub> et un atome de carbone<sup>109</sup>.

La configuration stable est PH où, comme on le voit sur la figure 38, l'arête PH s'est considérablement étirée jusqu'à mesurer 2,27 Å et on peut considérer que la

<sup>109</sup>Comme dans le cas du silicium, on apporte pour l'atome de carbone isolé une correction empirique de 0,72 eV pour tenir compte de la stabilisation supplémentaire due à l'alignement des spins des électrons  $p$  [229].

Configuration	$C_{60}C$		$C_{60}C^+$	
	HH	PH	HH	PH
$d_{CC}$ (Å)	1,52	1,42	1,51	1,39
Angle entre les liaisons (°)	63,0	105,8	64,5	113,4
$E_{liaison}$ (eV)	3,95	4,16	4,15	4,86

TAB. 9 – Caractéristiques des différentes configurations de  $C_{60}C$  et  $C_{60}C^+$ .

liaison C-C correspondante a été cassée<sup>110</sup>. Pour la configuration HH, les déformations du  $C_{60}$  existent bien (l'arête HH mesure 1,59 Å) mais sont beaucoup moins radicales et pourtant cette structure est moins favorable. Cela est sûrement dû au fait que les angles entre les liaisons C-C dans la configuration PH sont assez proches de ceux d'une liaison  $sp^3$  idéale. Les résultats sont très différents de ceux obtenus avec un atome de silicium. En particulier, on ne trouve pas ici de configuration métastable avec l'atome de carbone au-dessus d'une face. De plus, l'ordre de stabilité est différent pour les configurations HH et PH.

Concernant la liaison carbone- $C_{60}$ , on observe dans les deux cas une forte hybridation et il s'établit naturellement une liaison covalente entre les atomes de carbone. On a représenté à la figure 39 la répartition des états moléculaires<sup>111</sup> de ces configurations. Dans les deux cas, la HOMO et la LUMO sont fortement localisées sur l'atome de carbone (cf. figure 40), ce qui correspond à une liaison pendante (doublet non liant) et indique que l'atome de carbone est très réactif. Bien que les liaisons entre l'atome de carbone et ses deux voisins du  $C_{60}$  soient covalentes, il y a un transfert d'électron du  $C_{60}$  vers le carbone et les édifices possèdent un moment dipolaire non nul d'environ 1 D, dirigé du carbone vers le centre du  $C_{60}$ .

Pour le cation  $C_{60}C^+$ , nos calculs conduisent également aux configurations HH et PH qui ont des caractéristiques géométriques très proches de celles des configurations de l'agrégat neutre (cf. tableau 9). Là encore, l'atome de carbone ne reste pas au-dessus d'un sommet ni d'une face et la configuration PH est la plus favorable. L'écart énergétique entre les configurations HH et PH a même augmenté et est ici relativement grand<sup>112</sup>. La structure électronique des ions est quasiment identique à celle des neutres, mis à part le fait qu'il reste un état vide dans la HOMO. Tout comme pour les neutres, l'atome de carbone se lie au  $C_{60}$  par des liaisons covalentes et présente une liaison pendante.

## $C_{60}C_2$

Nous allons maintenant étudier le cas de deux atomes de carbone se liant à un  $C_{60}$ . Une question qui se pose est de savoir s'il est plus avantageux de fixer un dimère  $C_2$  (stick) sur le  $C_{60}$  ou deux atomes de carbone séparés. Nous avons effectué la comparaison pour  $C_{60}C_2$  neutre et nous avons trouvé qu'il était beaucoup plus favorable d'avoir un stick  $C_2$  plutôt que deux atomes de carbone chacun de leur

<sup>110</sup>Elle n'apparaît d'ailleurs pas sur la figure 38.

<sup>111</sup>Les états sont ici et par la suite, élargis par une gaussienne de largeur 0,075 eV.

<sup>112</sup>Pour calculer l'énergie de liaison, on suppose que la charge positive reste sur le  $C_{60}$ .

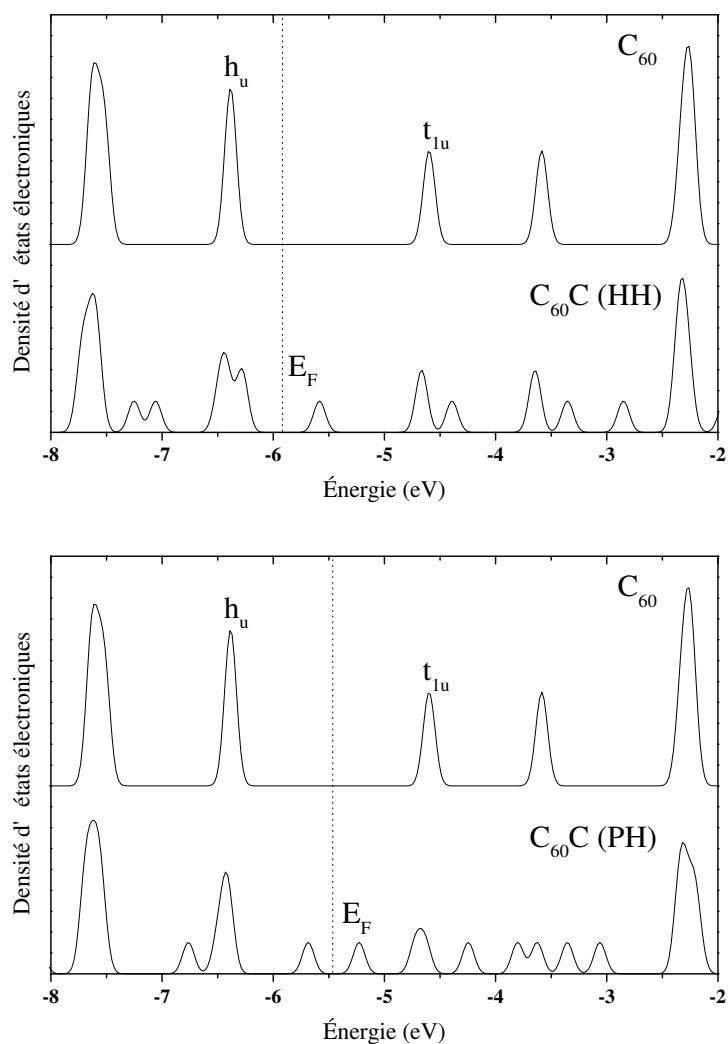


FIG. 39 – Niveaux d'énergie de C<sub>60</sub>C en configuration HH (en haut) et PH (en bas) comparés à ceux du C<sub>60</sub> isolé. Dans chaque cas, on a indiqué le niveau de Fermi de C<sub>60</sub>C.

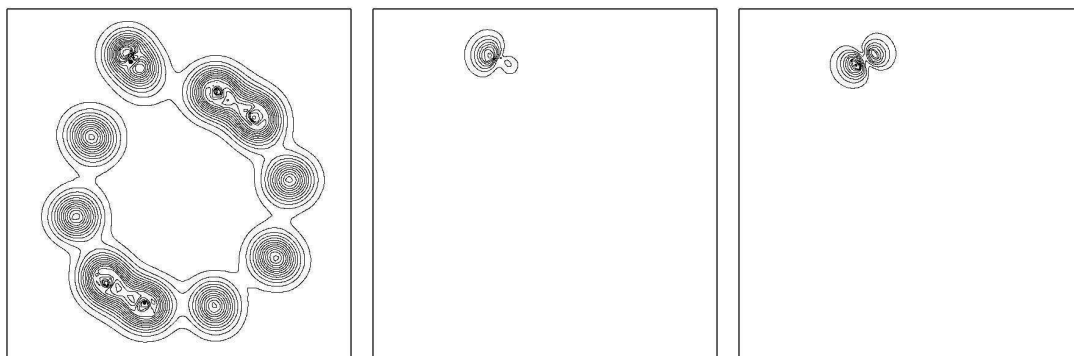


FIG. 40 – Contours isodensité électronique pour C<sub>60</sub>C dans la configuration PH, dans le plan perpendiculaire à la liaison PH et contenant l'atome de carbone (en haut). De gauche à droite : densité électronique totale, HOMO et LUMO.

côté. Les différentes configurations avec un  $C_2$  sont représentées sur la figure 41. En plus des possibilités de lier le stick à une arête HH ou PH (ce qui revient à ajouter un atome de carbone aux configurations HH et PH de  $C_{60}C$ ), le stick peut se lier parallèlement à une arête HH pour donner la configuration appelée « anse » (handle en anglais).

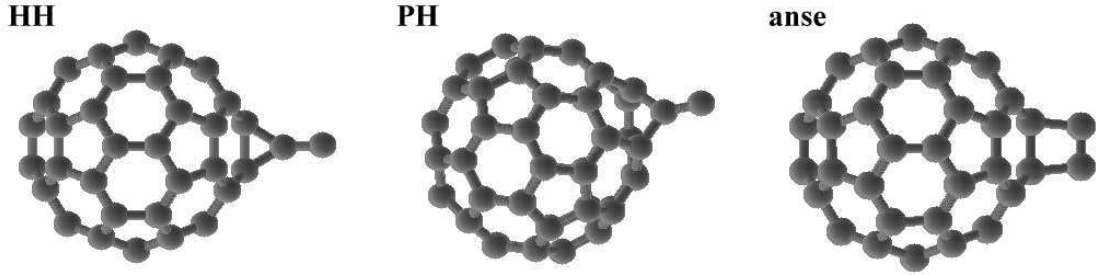


FIG. 41 – Géométries stable et métastables obtenues pour  $C_{60}C_2$ .

Les énergies de liaison (correspondant à l'énergie à fournir pour dissocier le système en  $C_{60}+C_2$ ) et les caractéristiques des configurations avec un stick  $C_2$  sont données dans le tableau 10.  $d_{CC}^2$  représente la distance entre les deux atomes de carbone du  $C_2$ . Pour la configuration anse, l'angle entre les liaisons est celui entre les deux liaisons d'un carbone du  $C_2$ .

Configuration	$C_{60}C_2$			$C_{60}C_2^+$		
	HH	PH	anse	HH	PH	anse
$d_{CC}$ (Å)	1,52	1,48	1,62	1,51	1,47	1,60
$d_{CC}^2$ (Å)	1,32	1,33	1,28	1,32	1,34	1,28
Angle entre les liaisons (°)	62,9	98,8	95,0	63,7	100,3	95,2
$E_{\text{liaison}}$ (eV)	4,56	4,27	3,63	4,62	4,36	3,79

TAB. 10 – Caractéristiques des différentes configurations de  $C_{60}C_2$  et  $C_{60}C_2^+$ .

Les géométries avec un stick  $C_2$  sont plus favorables, de plus de 4 eV, que deux atomes de carbone liés à deux arêtes HH opposées du  $C_{60}$ , mais le plus stable (de plus de 3 eV) reste tout de même l'« ingestion » du  $C_2$  par le  $C_{60}$  pour donner un fullerène  $C_{62}$ . On remarque que, contrairement à  $C_{60}C$ , la configuration HH est plus avantageuse que la configuration PH. Les caractéristiques géométriques diffèrent peu de celles de  $C_{60}C$ , à savoir que les arêtes sont étirées (particulièrement dans le cas de PH où la liaison C-C est encore rompue), même si l'angle entre les liaisons de la configuration PH a légèrement diminué.

Il y a toujours un transfert d'électron du  $C_{60}$  vers le  $C_2$  qui se traduit par un moment dipolaire relativement grand, dirigé du  $C_2$  vers le centre du  $C_{60}$ <sup>113</sup>. Ce transfert sera discuté plus loin. La figure 42 donne la répartition des niveaux moléculaires des configurations HH et anse. Ce sont toujours bien des liaisons covalentes qui s'établissent entre le  $C_2$  et le  $C_{60}$ , avec des liaisons pendantes localisées sur le  $C_2$  de la

<sup>113</sup>3,7 D pour HH, 2,5 D pour PH et 2,6 D pour la configuration anse.



configuration anse et sur le carbone terminal des configurations HH et PH, comme on peut le voir sur la figure 43. Alors que pour  $C_{60}C$ , le « gap » était fortement réduit par rapport au  $C_{60}$  isolé, il est ici quasiment identique et on reconnaît aussi bien dans la HOMO que dans la LUMO les orbitales du  $C_{60}$  (en plus de la contribution localisée sur le  $C_2$ ).

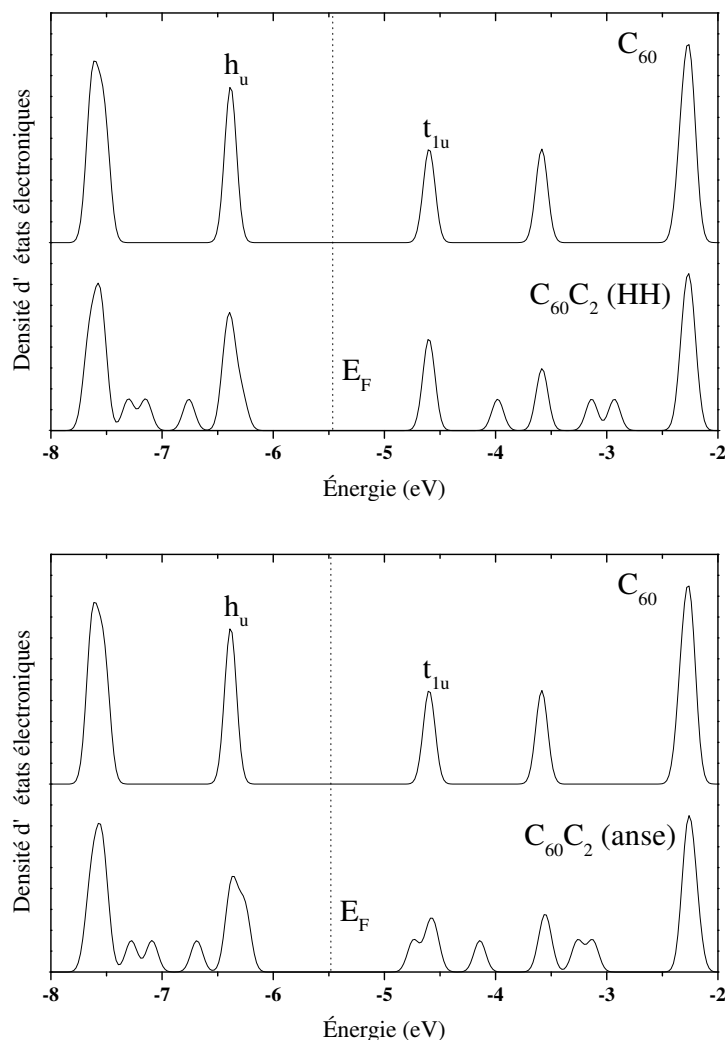


FIG. 42 – Niveaux d'énergie de  $C_{60}C_2$  en configuration HH (en haut) et anse (en bas) comparés à ceux du  $C_{60}$  isolé. Dans chaque cas, on a indiqué le niveau de Fermi de  $C_{60}C_2$ .

On obtient des résultats similaires avec  $C_{60}C_2^+$  et les caractéristiques des configurations HH, PH et anse sont données au tableau 10. À peu de choses près, les structures sont les mêmes que pour le système neutre<sup>114</sup> et, à nouveau, la configuration HH est plus favorable que PH, contrairement à  $C_{60}C^+$ . Les liaisons entre le  $C_2$  et le  $C_{60}$  sont covalentes et la structure électronique de chaque configuration correspond à celle de l'agrégat neutre, la HOMO n'étant alors pas complètement occupée.

<sup>114</sup>Remarquons qu'une structure métastable (plus haute en énergie) a pu être obtenue avec le  $C_2$  lié à une arête PH non cassée, c'est-à-dire beaucoup moins étirée que d'habitude.

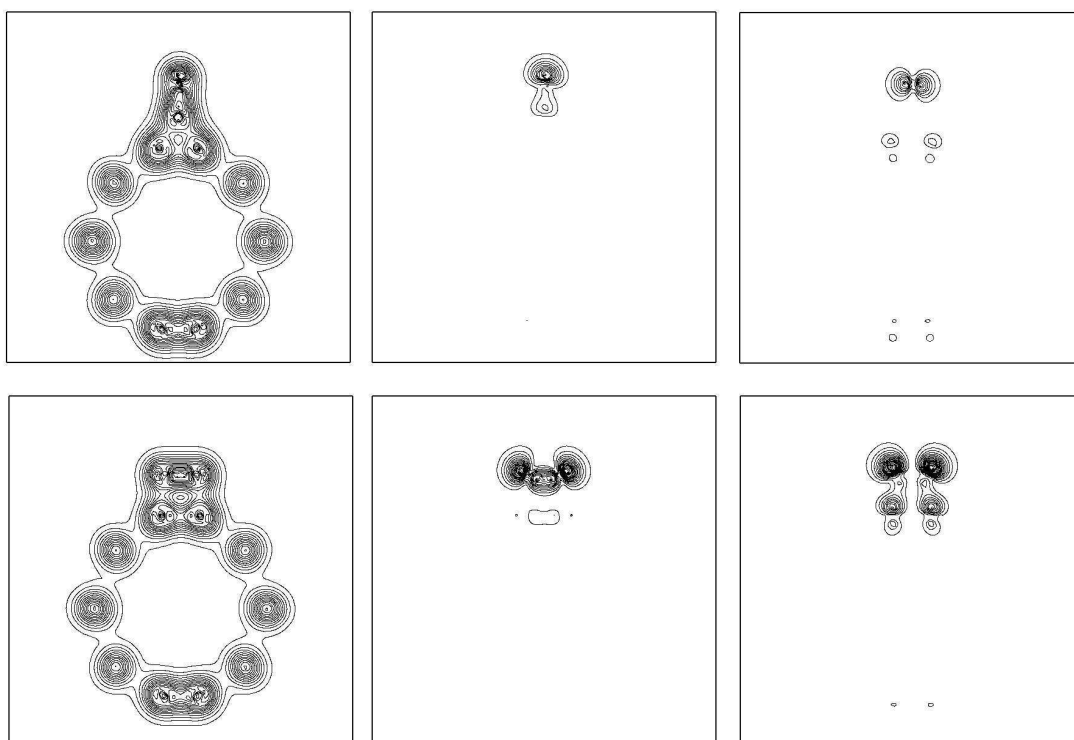


FIG. 43 – Contours isodensité électronique pour  $C_{60}C_2$  dans la configuration HH (en haut) et anse (en bas), dans le plan contenant l'arête HH et le  $C_2$ . De gauche à droite : densité électronique totale, HOMO et LUMO.

### $C_{60}C_n$

Nous avons vu qu'il était possible de lier des « sticks » de carbone à une arête HH ou PH d'un  $C_{60}$  et nous allons maintenant étudier les agrégats  $C_{60}C_n$ . Une question qui se pose est de savoir s'il est plus favorable énergétiquement d'avoir plusieurs chaînes attachées au  $C_{60}$  ou une seule. Dans le cas d'une seule chaîne  $C_n$ , il nous faut aussi déterminer s'il est plus avantageux d'avoir une liaison avec une arête HH ou une arête PH. Nous nous sommes restreints à l'étude jusqu'à  $n = 10$  et, sur cette plage de  $n$ , nous connaissons déjà bien les agrégats  $C_n$  [270] qui forment des chaînes ou des anneaux. Excepté pour  $C_{10}$ , nous n'avons envisagé que le collage de chaînes linéaires de carbone sur un  $C_{60}$ , même si l'on sait que  $C_4$ ,  $C_6$  et  $C_8$  sont plutôt sous forme d'anneaux. Étant donné le faible écart d'énergie entre les formes linéaires et cycliques de ces agrégats<sup>115</sup>, on peut s'attendre à ce que les isomères linéaires (qui sont plus réactifs) soient présents en phase gazeuse dans nos conditions expérimentales.

Cette fois-ci, le but étant de comprendre les spectres de masse et les résultats des expériences de photo-fragmentation, nous nous sommes davantage concentrés sur l'étude des agrégats chargés. Tout d'abord, nous avons trouvé qu'il était bien plus avantageux (gain énergétique supérieur à 3 eV) de n'avoir qu'un seul stick plutôt qu'un stick et un atome (pour  $C_{60}C_3^+$ ) ou deux sticks (pour  $C_{60}C_4^+$ ). Nous

<sup>115</sup>Nos calculs donnent un faible écart d'énergie (inférieur à 0,3 eV) entre les formes linéaires et en anneau de  $C_4$  et  $C_6$  et prédit que la chaîne linéaire est stable pour  $C_4$ . Pour  $C_8$ , l'écart est plus grand (environ 1 eV).

avons remarqué avec C<sub>60</sub>C<sub>4</sub><sup>+</sup> que l'énergie est plus basse lorsque les deux sticks HH sont proches que lorsqu'ils sont opposés (gain de 0,08 eV), ce qui traduit une interaction entre les chaînes accrochées sur un même C<sub>60</sub>. Sur le même système, on a obtenu, par relaxation à partir de deux chaînes C<sub>2</sub> initialement liées à deux arêtes PH adjacentes, une configuration originale avec un anneau lié au C<sub>60</sub> par deux sommets (cf. figure 44), mais d'énergie supérieure de plus d'1 eV à celle des configurations HH et PH habituelles. Ceci montre que des cycles peuvent se former à partir de chaînes initialement présentes sur un C<sub>60</sub>.

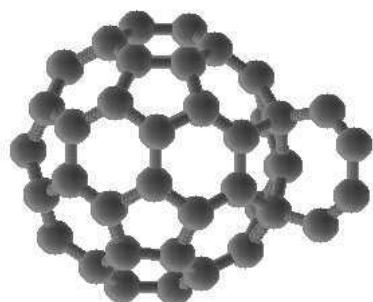


FIG. 44 – Configuration « anneau » de C<sub>60</sub>C<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Pour ce qui est de la compétition entre les isomères HH et PH, nous avons trouvé pour C<sub>60</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>60</sub>C<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>60</sub>C<sub>5</sub><sup>+</sup> et C<sub>60</sub>C<sub>10</sub><sup>+</sup> un écart énergétique très faible entre les deux configurations. Celui-ci ne dépasse pas 0,1 eV et, à partir de C<sub>60</sub>C<sub>4</sub><sup>+</sup>, c'est la configuration HH qui est favorisée pour les cations<sup>116</sup>. On note par ailleurs que si les sticks C<sub>n</sub> fixés à des arêtes HH sont bien orientés radialement par rapport au C<sub>60</sub>, ceux-ci sont coudés dans le plan perpendiculaire à l'arête lorsqu'ils sont liés à une arête PH (cf. figure 45). Cet angle correspond bien à un gain énergétique puisqu'on peut obtenir des structures métastables de plus haute énergie<sup>117</sup> avec des chaînes bien droites.

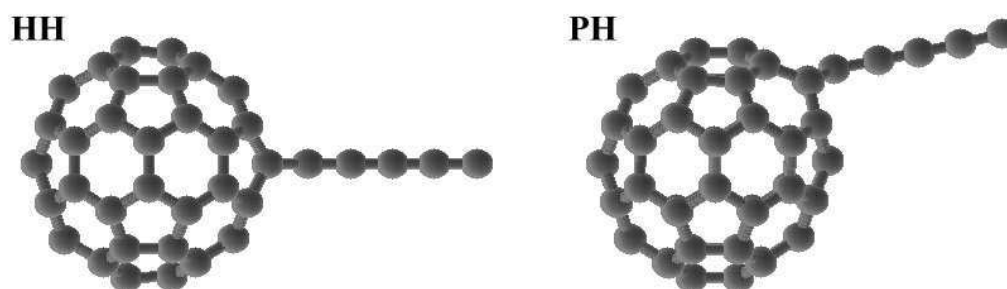


FIG. 45 – Configurations HH et PH de C<sub>60</sub>C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

D'après ces résultats, nous avons décidé de calculer l'énergie et la géométrie relaxées des agrégats C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup> avec un seul stick C<sub>n</sub> en configuration HH, jusqu'à n = 10. On donne dans le tableau 11 les énergies de liaison pour ces agrégats, c'est-à-dire la différence entre l'énergie d'un C<sub>60</sub><sup>+</sup> et une chaîne C<sub>n</sub> linéaire séparés et celle de C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup>. On suppose donc que la charge resterait sur le C<sub>60</sub> lors d'un processus de fragmentation où la chaîne C<sub>n</sub> serait arrachée dans son ensemble.

<sup>116</sup>Pour C<sub>60</sub>C<sub>3</sub>, C<sub>60</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup> et C<sub>60</sub>C<sub>5</sub>, c'est PH qui est la configuration stable. Pour C<sub>60</sub>C<sub>10</sub> et C<sub>60</sub>C<sub>10</sub><sup>+</sup>, l'écart n'est que de quelques centièmes d'eV.

<sup>117</sup>Environ 0,1 eV pour C<sub>60</sub>C<sub>4</sub><sup>+</sup> par exemple.

$n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$E_{\text{liaison}}$ (eV)	4,62	2,93	4,73	3,08	4,36	3,24	4,24	3,40	4,21

TAB. 11 – Énergies de liaison des agrégats  $C_{60}C_n^+$  en configuration HH.

Les structures de ces agrégats restent similaires sur la plage de  $n$  étudiée. L'arête HH est étirée et mesure environ 1,6 Å, tandis que les liaisons C-C entre le stick et le  $C_{60}$  font environ 1,5 Å. La chaîne  $C_n$  reste à chaque fois bien droite et orientée radialement par rapport au  $C_{60}$ . Les distances C-C dans la chaîne sont d'environ 1,30 Å, sauf en bout de chaîne où la distance de liaison est de l'ordre de 1,33 Å. Ces distances ainsi que l'allongement de la liaison C-C à l'extrémité de la chaîne correspondent tout à fait à ce que l'on observe pour les chaînes  $C_n$  ou  $C_n^+$  isolées [270]. En ce qui concerne d'éventuels transferts de charge, il est difficile de savoir ce qu'il se passe dans le cas des ions<sup>118</sup>. Dans le cas des  $C_{60}C_n$ , on observe que le moment dipolaire est orienté de la chaîne vers le  $C_{60}$  et augmente linéairement avec  $n$ . Ainsi, il semblerait qu'il y ait une charge négative à l'extrémité de la chaîne, ce qui est assez étonnant puisque ça n'est pas ce qui est observé pour les agrégats  $C_n$  ou  $C_n^+$  qui, au contraire, présentent une forte densité de charge positive en bout de chaîne [270]. Cependant, avec une chaîne liée à un  $C_{60}$ , on peut penser qu'il sera plus favorable de localiser une charge positive sur l'extrémité liée au  $C_{60}$  puisqu'on a alors un carbone à trois voisins. Par des considérations de mésomérie, on peut comprendre qu'il y ait une charge négative à l'extrémité libre de la chaîne.

Nous avons étudié plus en détail les agrégats  $C_{60}C_{10}$  et  $C_{60}C_{10}^+$ , puisque l'attachement (ou plutôt le détachement) d'un  $C_{10}$  apparaît particulièrement important dans les expériences de photo-fragmentation. Cette fois, nous avons considéré que le  $C_{10}$  pouvait être en anneau (ce qui correspond à sa configuration stable) avant de se lier au  $C_{60}$ . Nous avons obtenu par relaxation plusieurs configurations, représentées sur la figure 46, selon la géométrie de départ. Les énergies totales correspondantes sont également données sur la figure.

La configuration anse est celle qui est stable. Elle est obtenue par cycloaddition [2+2] de l'anneau  $C_{10}$  sur une double liaison (HH) du  $C_{60}$ . L'énergie de liaison de la structure, relativement à la dissociation en  $C_{60}^+$  et un anneau  $C_{10}$ , est de 3,07 eV. Les contours isodensité électronique sont représentés sur la figure 47 et on voit que la structure ne présente pas vraiment de liaison pendante. On donne également sur la figure 48 la répartition des niveaux moléculaires et on observe que malgré l'hybridation, le « gap » est quasiment le même que pour un  $C_{60}^+$  (ou  $C_{60}$ ) isolé.

On trouve qu'il est très avantageux pour le système que le  $C_{10}$  forme un cycle. Cela n'est pas étonnant puisqu'on rappelle que pour  $C_{10}$  l'anneau possède une énergie inférieure de 3,7 eV à celle de la chaîne linéaire. Ainsi, on observe une configuration métastable appelée anneau où le cycle de  $C_{10}$  se trouve au-dessus d'une face pentagonale du  $C_{60}$  (à environ 3 Å), sans avoir établi de liaison avec celui-ci. Le système est tout de même stabilisé de 0,61 eV par rapport à un cycle  $C_{10}$  et un  $C_{60}^+$  infiniment éloignés. Il y a donc une faible interaction liant les deux agrégats.

<sup>118</sup>Dans le cas d'un système chargé, on ne peut utiliser le moment dipolaire comme information permettant de déduire le sens du transfert de charge.

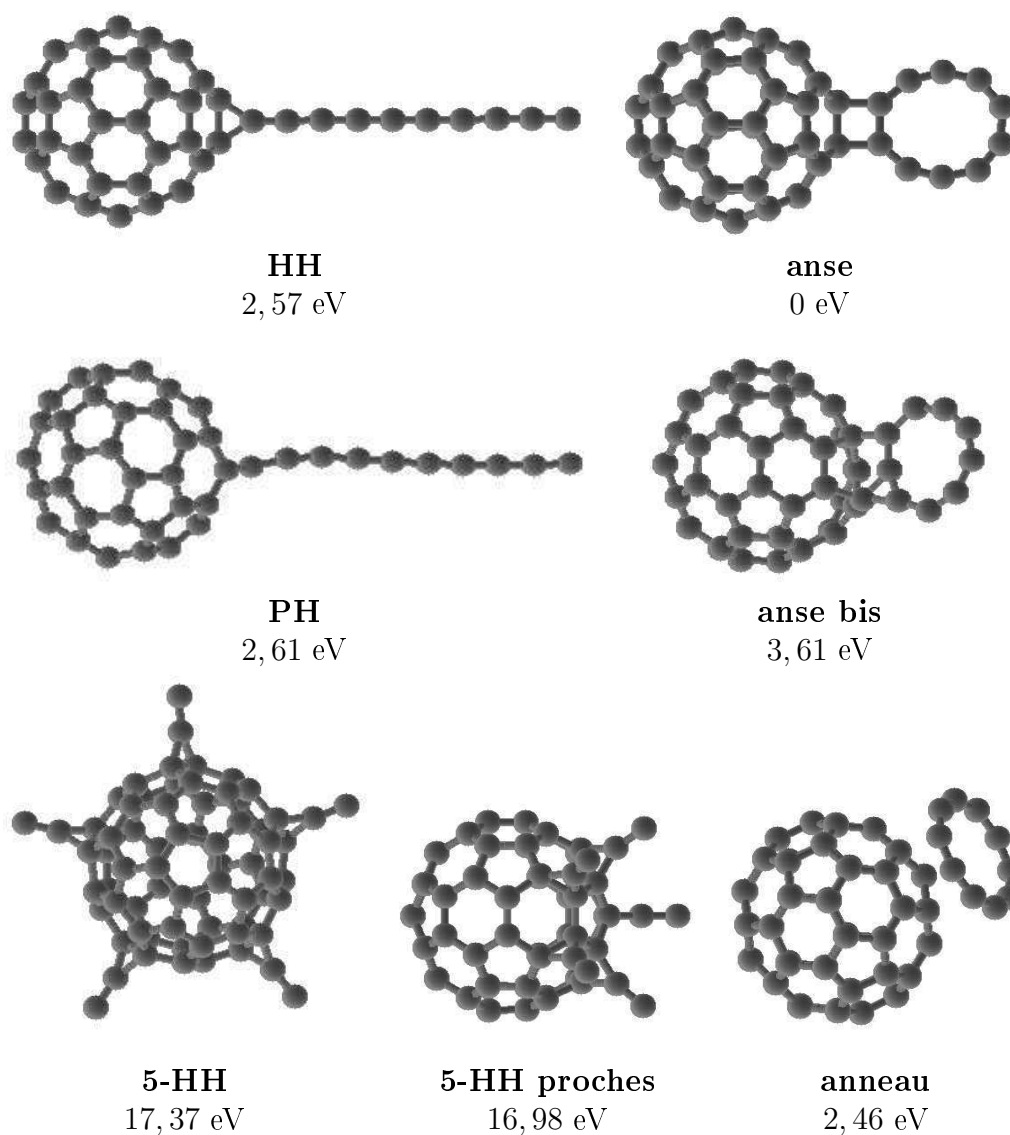


FIG. 46 – Configurations de  $C_{60}C_{10}^+$ , leur énergie totale (comparée à celle de la configuration anse) étant indiquée en-dessous.

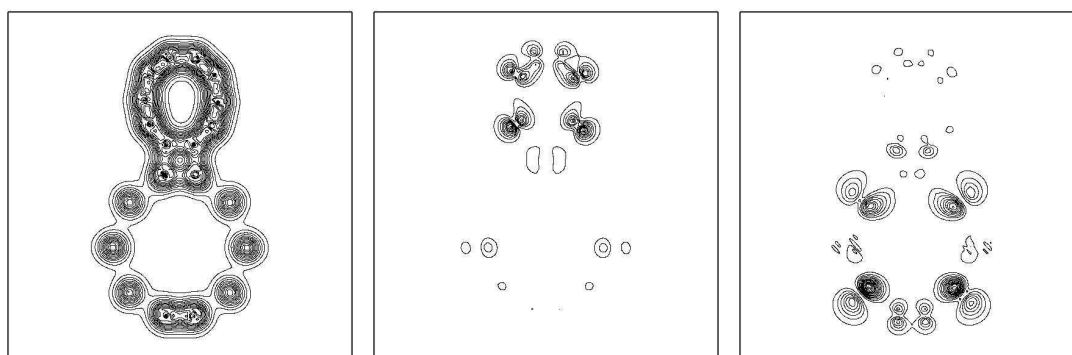


FIG. 47 – Contours isodensité électronique pour  $C_{60}C_{10}^+$  dans la configuration anse, dans le plan contenant l'arête HH et l'anneau  $C_{10}$ . De gauche à droite : densité électronique totale, HOMO et LUMO.

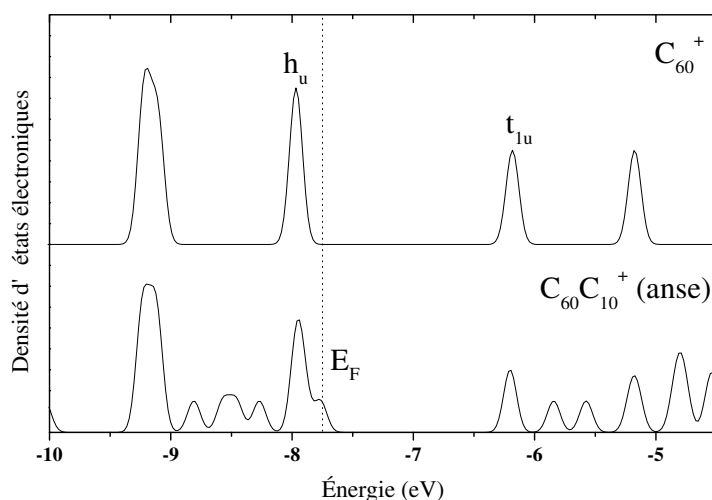


FIG. 48 – Niveaux d'énergie de  $C_{60}C_{10}^+$  en configuration anse comparés à ceux du  $C_{60}^+$  isolé. Le niveau de Fermi de  $C_{60}C_{10}^+$  est indiqué.

Sans réelle liaison C-C, cette configuration anneau est plus favorable que celles avec une chaîne linéaire  $C_{10}$  liée à une arête HH ou PH.

Ces configurations ont des énergies très proches et possèdent une énergie de liaison respectivement de 4,21 eV et 4,17 eV pour HH et PH, relativement à la dissociation en  $C_{60}^+$  et une chaîne  $C_{10}$  linéaire. Les figures 49 et 50 donnent les contours isodensité électronique et la répartition des niveaux moléculaires de la configuration HH. On trouve que la HOMO présente un caractère mixte entre le  $C_{60}$  et la chaîne (avec une forte densité électronique en bout de chaîne), tandis que la LUMO est quasiment exclusivement localisée sur la chaîne  $C_{10}$ . Cet état de la chaîne est situé dans le « gap » de  $C_{60}$  et le gap de  $C_{60}C_{10}^+$  se trouve donc diminué.

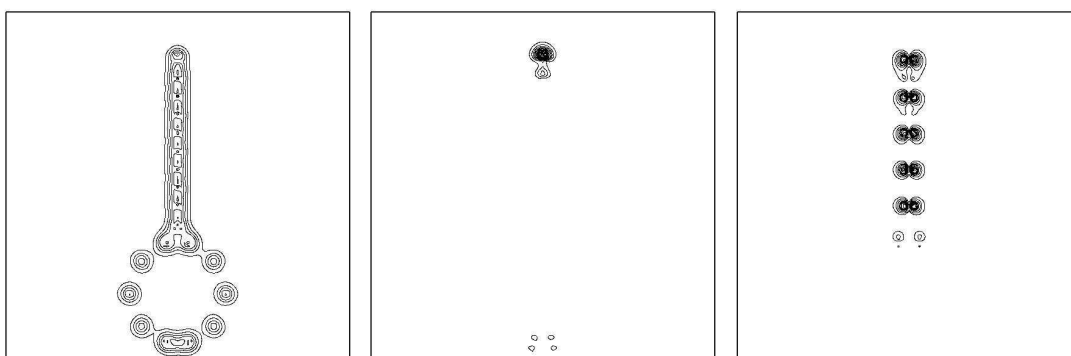


FIG. 49 – Contours isodensité électronique pour  $C_{60}C_{10}^+$  dans la configuration HH, dans le plan contenant l'arête HH et la chaîne  $C_{10}$ . De gauche à droite : densité électronique totale, HOMO et LUMO.

La configuration appelée anse bis est particulièrement exotique : elle est constituée d'un cycle lié perpendiculairement à une face pentagonale du  $C_{60}$ , avec plusieurs cycles adjacents, dont un de trois atomes de carbone. Malgré cette géométrie, cette configuration n'est pas aussi défavorable que ce à quoi on pourrait s'attendre, ce

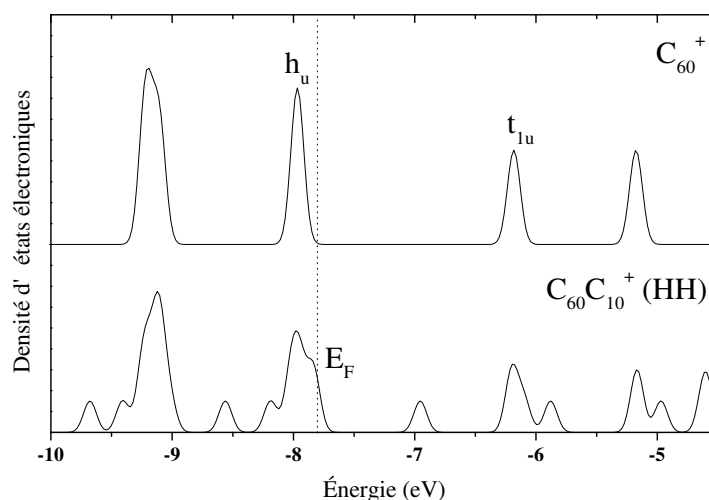


FIG. 50 – Niveaux d'énergie de  $C_{60}C_{10}^+$  en configuration HH comparés à ceux du  $C_{60}^+$  isolé. Le niveau de Fermi de  $C_{60}C_{10}^+$  est indiqué.

qui souligne encore une fois le gain énergétique que représente un cycle. Cependant, cette structure et les deux restantes, 5-HH et 5-HH proches, constituées de cinq sticks  $C_2$  liés à des arêtes HH, sont moins avantageuses énergétiquement qu'un  $C_{60}^+$  et un anneau  $C_{10}$  séparés. On retrouve donc qu'il n'est pas du tout intéressant d'avoir plusieurs chaînes liées à un même  $C_{60}$ . En outre, on remarque à nouveau que ces chaînes ont une influence les unes sur les autres puisque l'énergie du système est abaissée lorsqu'elles sont rapprochées.

Concernant les agrégats neutres  $C_{60}C_{10}$ , les résultats sont les mêmes<sup>119</sup>. On trouve que la configuration anse est celle qui est stable et qu'elle est plus favorable d'environ 2,5 eV que les configurations HH et PH avec une chaîne  $C_{10}$  linéaire. De la même façon, il apparaît donc beaucoup plus avantageux de constituer un cycle et de ne pas avoir plusieurs chaînes sur un  $C_{60}$ .

### $(C_{60})_2$ et $(C_{60})_2C_n$

Nous avons également regardé si le carbone pouvait permettre de lier des  $C_{60}$  entre eux. Nous nous sommes intéressés aux agrégats neutres ou ionisés constitués de deux  $C_{60}$  et d'un ou deux atomes de carbone pour interpréter les expériences de photo-fragmentation. Nous avons d'abord calculé l'énergie d'un dimère  $(C_{60})_2^+$  bien connu, obtenu par cycloaddition. Cette structure, appelée [2+2], est représentée à la figure 51 et les énergies totales et de dissociation sont données dans le tableau 12.

Ce dimère obtenu par cycloaddition [2+2] ne possède pas une très grande énergie de cohésion, la présence du cycle à quatre atomes de carbone n'étant pas favorable. Comme on peut le voir sur la figure 52, la structure électronique est modifiée de façon appréciable par rapport à celle du  $C_{60}$  et témoigne d'une forte hybridation, même si l'on identifie toujours bien les niveaux du  $C_{60}$ . Le dimère neutre est de même géométrie et son énergie de dissociation est encore moins grande que celle du cation (cf. tableau 12).

<sup>119</sup>On n'a considéré dans ce cas que les configurations HH, PH, anse et 5-HH.

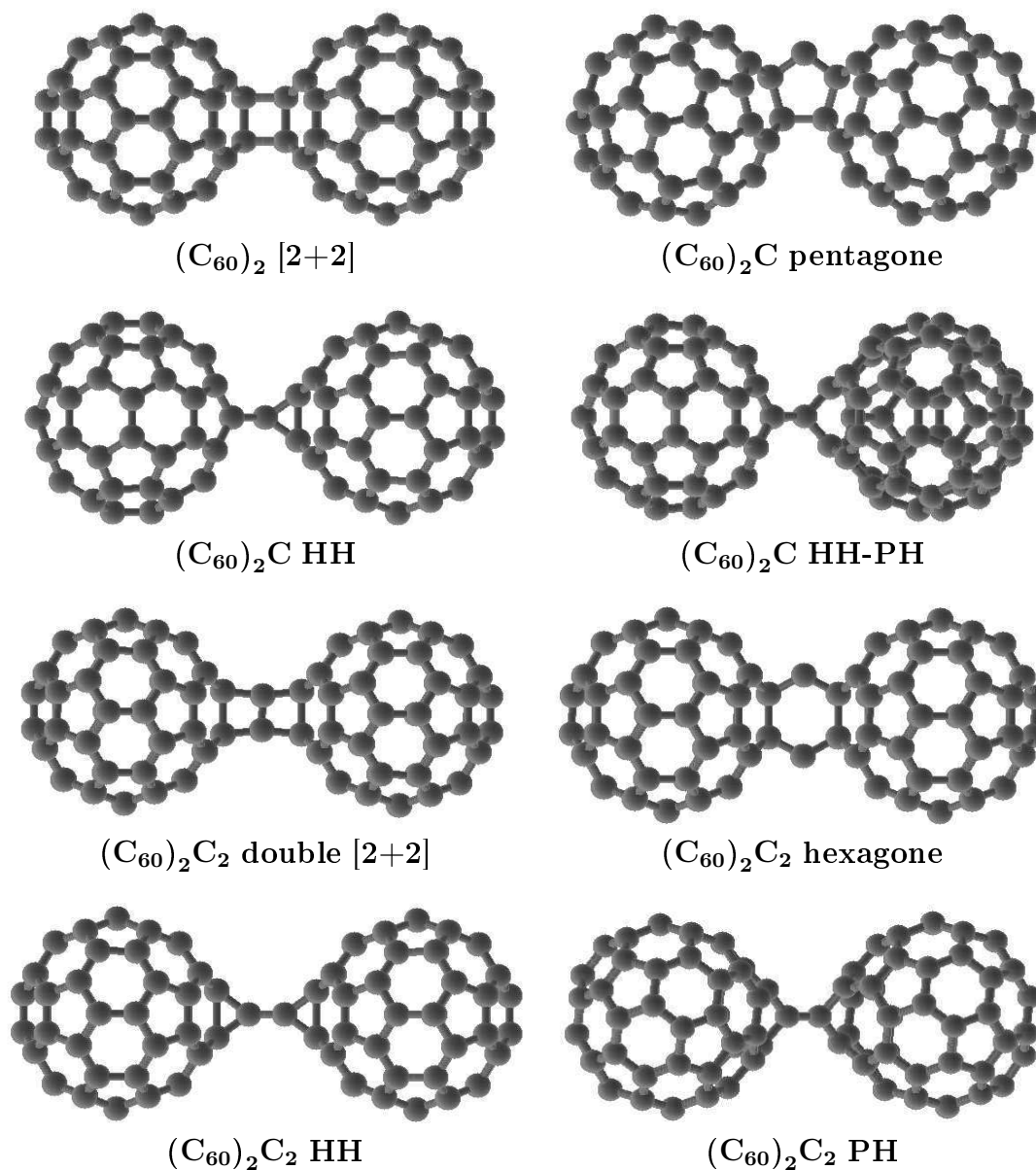


FIG. 51 – Configurations d'agrégats  $(C_{60})_2 C_n$  ou  $(C_{60})_2 C_n^+$  ( $n = 0, 1, 2$ ).

Nous avons ensuite considéré certaines structures avec un ou deux atomes de carbone intercalés entre deux  $C_{60}$ . Celles-ci sont représentées à la figure 51<sup>120</sup> et leurs énergies totales et de dissociation sont données dans le tableau 12. On voit qu'il est très avantageux de lier deux cages de  $C_{60}$  par l'intermédiaire d'un « pont » d'un ou deux atomes de carbone. La liaison de ce stick aux  $C_{60}$  se fait de façon tout à fait similaire à ce que l'on a vu pour  $C_{60}C_n^+$ <sup>121</sup>. Ces agrégats présentent une liaison pendante en bout de chaîne et le carbone terminal doit être très réactif. Il n'est donc pas étonnant qu'il soit favorable pour une chaîne de carbone d'être liée à deux  $C_{60}$ .

<sup>120</sup>La structure PH de  $(C_{60})_2 C$  où l'atome de carbone est lié à deux arêtes PH n'est pas représentée.

<sup>121</sup>L'énergie de liaison est comparable.



Structure	E <sub>tot</sub> (eV)	Voie de dissociation	E <sub>d</sub> (eV)
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> [2+2]	-18565,06	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub>	1,02
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C pentagone	-18715,98	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C (PH)	1,79
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C HH	-18718,69	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C (HH)	4,70
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C PH	-18718,54	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C (PH)	4,35
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C HH-PH	-18718,70	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C (PH)	4,51
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> double [2+2]	-18871,25	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sub>2</sub> (anse)	4,10
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> HH	-18871,84	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sub>2</sub> (HH)	3,65
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> PH	-18872,08	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sub>2</sub> (PH)	4,19
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> [2+2]	-18557,66	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> <sup>+</sup>	1,73
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> pentagone	-18708,67	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sup>+</sup> (PH)	1,89
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> HH	-18711,23	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sup>+</sup> (HH)	5,15
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> PH	-18711,03	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sup>+</sup> (PH)	4,24
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> HH-PH	-18711,23	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sup>+</sup> (PH)	4,45
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> <sup>+</sup> double [2+2]	-18863,89	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sub>2</sub> <sup>+</sup> (anse)	4,68
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> <sup>+</sup> HH	-18864,44	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sub>2</sub> <sup>+</sup> (HH)	4,30
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> <sup>+</sup> PH	-18864,60	C <sub>60</sub> + C <sub>60</sub> C <sub>2</sub> <sup>+</sup> (PH)	4,71

TAB. 12 – Énergies totales E<sub>tot</sub> et de dissociation E<sub>d</sub> d'agrégats (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>n</sub> et (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup>, pour n = 0, 1, 2.

Pour (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C et (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sup>+</sup>, l'énergie totale est minimale pour les configurations dissymétriques HH-PH avec l'atome de carbone lié à une arête HH et une arête PH en position décalée. En revanche, l'énergie de dissociation est maximale<sup>122</sup> lorsque l'atome de carbone est lié à deux arêtes HH en position décalée. L'atome central possède alors quatre voisins situés à une distance de 1,48 Å, dans une configuration sp<sup>3</sup> très déformée (le plus petit angle entre deux liaisons est de 69,5°). Les arêtes HH des C<sub>60</sub> auxquelles l'atome est lié sont relativement étirées (1,68 Å, c'est-à-dire plus longues que pour C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup>) et la distance centre à centre entre les C<sub>60</sub> est de 9,6 Å. Pour (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub> et (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup>, c'est lorsque le pont de carbone est lié à deux arêtes PH que l'énergie totale est minimale et l'énergie de dissociation maximale. Cette fois, comme il y a une double liaison entre les atomes de carbone, les deux arêtes des C<sub>60</sub> sont en conformation éclipsée. Il existe dans ce cas deux stéréoisomères différents (cis ou trans) selon la position des faces hexagonales et pentagonales des C<sub>60</sub> de part et d'autre du plan défini par le pont C<sub>2</sub> et les arêtes PH, le plus stable (de 0,05 eV) étant le trans (représenté sur la figure 51). La distance centre à centre entre les C<sub>60</sub> est alors de 10,9 Å. Les structures électroniques de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sup>+</sup> en configuration HH et de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup> en configuration PH sont données à la figure 52. Dans les deux cas, les niveaux moléculaires apparaissent assez peu perturbés (surtout pour (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup>) par rapport au C<sub>60</sub> isolé et en particulier le « gap » garde quasiment la même valeur.

<sup>122</sup>Elle serait maximale pour les configurations HH-PH si l'on considérait la dissociation qui consiste à casser la liaison avec l'arête PH mais casser l'autre liaison, avec l'arête HH, est plus facile.

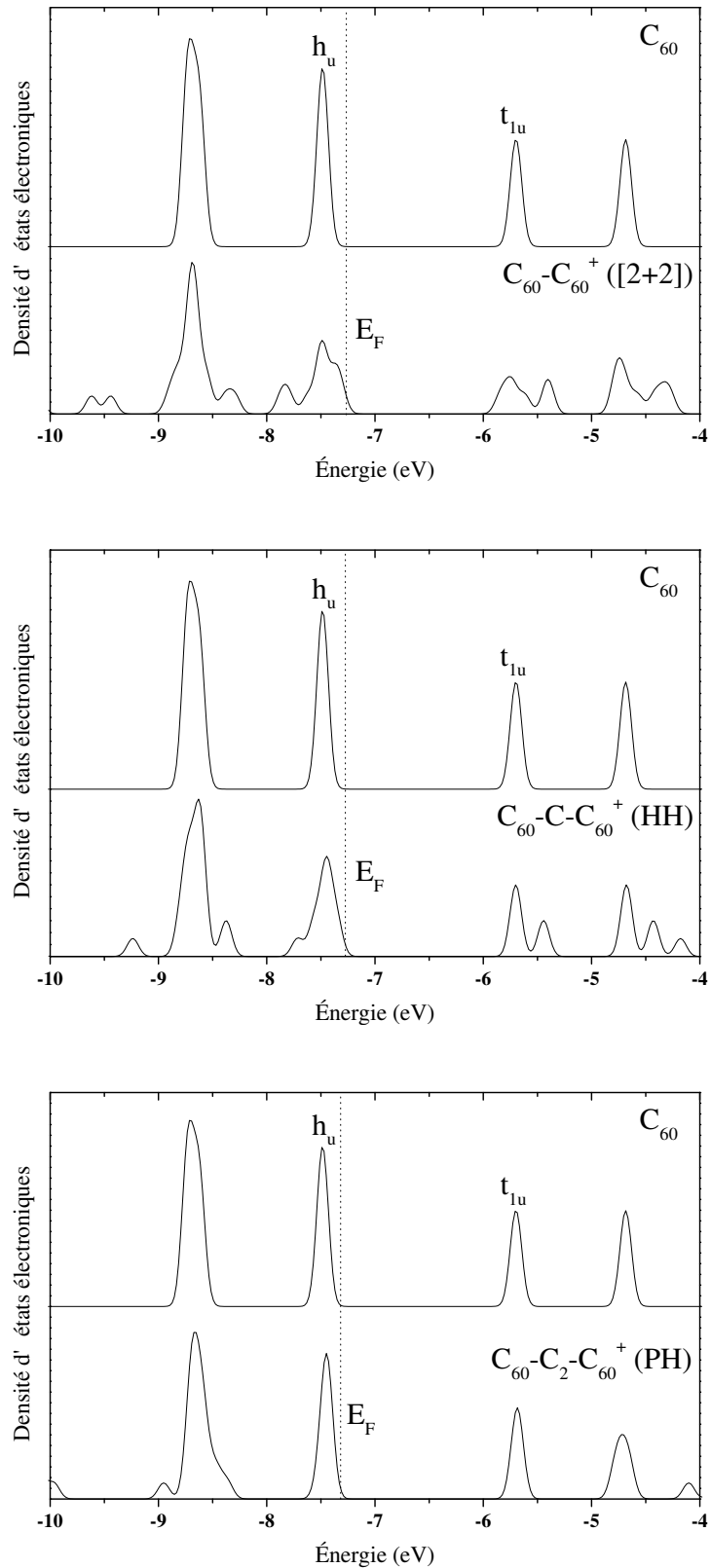


FIG. 52 – Niveaux d'énergie des configurations  $[2+2]$  de  $(C_{60})_2^+$  (en haut), HH de  $(C_{60})_2C^+$  (au milieu) et PH de  $(C_{60})_2C_2^+$  (en bas) comparés à ceux du  $C_{60}$  isolé. Les niveaux de Fermi de  $(C_{60})_2^+$ ,  $(C_{60})_2C^+$  et  $(C_{60})_2C_2^+$  sont indiqués.

Il existe également d'autres configurations métastables, proposées par certains auteurs [66, 272], pour les dimères de C<sub>60</sub> pontés par un ou deux atomes de carbone. On a ainsi la structure de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C appelée pentagone, où il s'établit une liaison entre deux sommets des C<sub>60</sub>, qui forme, avec l'atome de carbone central et deux arêtes HH, un pentagone (cf. figure 51). Bien qu'ayant une énergie de dissociation légèrement plus élevée que celle du (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub> [2+2], cette configuration représente un moyen peu efficace de lier deux C<sub>60</sub> et reste exotique. De même, la configuration hexagone de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, bien qu'étant métastable, a très peu de chances d'exister puisqu'elle est moins favorable énergétiquement qu'un C<sub>60</sub> et un C<sub>60</sub>C<sub>2</sub> en configuration anse séparés<sup>123</sup>. En revanche, la configuration double [2+2] de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub> possède une énergie de dissociation relativement grande (aussi bien pour le neutre que l'ion) et une énergie totale raisonnablement proche de celle des configurations HH et PH et ce, malgré le double cycle à quatre atomes de carbone. Cet isomère, où la distance centre à centre entre les C<sub>60</sub> est de 10,5 Å, est donc tout à fait envisageable.

---

<sup>123</sup>Ou pour l'ion, un C<sub>60</sub> et un C<sub>60</sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup> séparés.

## II.3 Discussion

En ce qui concerne les agrégats  $C_{60}C_n^+$ , nous pouvons confronter ces résultats à la littérature. Shvartsburg *et al.* [278] envisagent certaines configurations similaires à celles vues ici pour interpréter leurs mesures de mobilité ionique à haute résolution. D'après nos calculs, les structures avec un stick lié à un sommet du  $C_{60}$  (notées *sp* dans [278]) sont à rejeter. En revanche, il est effectivement possible que la configuration anse soit observée avec deux atomes de carbone, mais elle demande des conditions géométriques contraignantes pour pouvoir se former<sup>124</sup>. Les auteurs différencient les cas où l'arête liée au stick est brisée ou non. Cette considération traduit mal la réalité puisqu'on voit que les arêtes peuvent être très étirées sans que l'on sache vraiment si la liaison C-C est cassée. Les configurations rencontrées doivent donc être des cas intermédiaires à ceux envisagés par Shvartsburg *et al.* Pour les structures avec un stick de carbone attaché au  $C_{60}$ , les auteurs penchent pour des liaisons avec un sommet et nous pensons plutôt qu'il doit s'agir de configurations HH ou PH. Nos conclusions sont en fait les mêmes que celles, très récentes, de Budyka *et al.* [111] concernant  $C_{60}C_2$ . Nos valeurs numériques diffèrent cependant des leurs puisqu'ils trouvent une énergie de liaison de l'ordre de 5,8 eV pour la configuration HH<sup>125</sup> et de 3,6 eV pour la configuration anse.

Nous pouvons également comparer les résultats de simulations obtenus ici avec ceux du chapitre précédent où l'on étudiait la liaison entre le silicium et le  $C_{60}$ . Le fait que l'on ne trouve pas avec le carbone de configuration métastable où l'atome est au-dessus d'une face pentagonale nous montre une des particularités du silicium et souligne l'originalité des résultats du précédent chapitre. Les configurations HH et PH obtenues ici sont proches de celles obtenues avec du silicium, les longueurs de liaison étant bien entendu différentes. Le carbone se lie très fortement au  $C_{60}$  (plus fortement que le silicium) et nous avons trouvé que le plus avantageux est de n'avoir qu'une seule chaîne de carbone attachée à une arête du  $C_{60}$ . Il semble que celle-ci puisse se lier indifféremment à une arête HH ou PH qui est alors très étirée (la liaison C-C est cassée pour une arête PH). Pour  $C_{60}Si_2$ , nous avons trouvé qu'il était possible de lier un stick  $Si_2$  à une arête HH, mais également à une face pentagonale. Contrairement au carbone, un stick accroché à une arête HH n'était pas la configuration la plus avantageuse puisque celles avec un  $Si_2$  lié à deux arêtes possédaient une plus grande énergie de cohésion et avoir les deux atomes de silicium sur des arêtes HH opposées était quasiment aussi favorable.

Essayons maintenant de faire le lien avec les observations de spectrométrie de masse et de photo-fragmentation. Pour cela, il nous faut déterminer, pour chaque agrégat, quelle sera la voie de dissociation privilégiée. Nous trouvons que la dissociation la plus facile<sup>126</sup> correspond au détachement de la chaîne  $C_n$  dans son ensemble. Cela se comprend car il est très défavorable d'avoir un atome de carbone en bout de chaîne, avec un seul voisin. La dissociation la moins coûteuse où l'on brise la chaîne de  $C_n$  est, dans la plupart des cas<sup>127</sup>, celle où l'on arrache un  $C_3$ , le reste

<sup>124</sup>Il y a par ailleurs toutes les chances que cette réaction, qui correspond à une cycloaddition [2+2], possède une grande énergie d'activation.

<sup>125</sup>D'après eux, PH est la configuration stable, avec environ 0,1 eV d'écart par rapport à HH.

<sup>126</sup>Nous négligerons les éventuelles barrières d'énergie additionnelles et nous assimilerons l'énergie de dissociation à la différence entre l'énergie des produits et celle de l'agrégat initial (cf. page 49).

<sup>127</sup>Dans certains cas, il existe une autre voie de dissociation légèrement moins énergétique (comme la perte de  $C_7$  pour  $C_{60}C_9^+$ ), mais la perte d'un  $C_3$  est toujours l'une des voies les plus favorables.

restant attaché au C<sub>60</sub>. Encore une fois, cela n'est pas très étonnant puisque c'est ce que l'on observe pour des agrégats C<sub>n</sub><sup>+</sup> et C<sub>n</sub> [270, 279]. Dans tous les cas, on suppose que lorsque l'agrégat chargé se fragmente la charge reste sur le C<sub>60</sub>, comme cela est vérifié expérimentalement. Ceci est cohérent avec le fait que les potentiels d'ionisation des chaînes C<sub>n</sub> sont plus grands que celui du C<sub>60</sub>.

Puisque le chemin de dissociation prépondérant des agrégats C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup> n'est pas la perte d'un atome de carbone (et que, par conséquent, la formation des C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup> ne se fait pas majoritairement par perte d'un atome de carbone à partir de C<sub>60</sub>C<sub>n+1</sub><sup>+</sup>), le paramètre  $\Delta_2 E_n = E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n$  n'est pas pertinent pour faire le lien entre l'énergie E<sub>n</sub> calculée des agrégats C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup> et les abondances relatives du spectre de masse. Comme on l'a vu au chapitre I de la partie *Moyens d'étude*, il faut comparer les énergies de dissociation et de formation des agrégats taille à taille. Or, si l'on trace la courbe donnant l'énergie de dissociation de la chaîne C<sub>n</sub> du C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup> (cf. tableau 11) en fonction de n, on voit clairement apparaître une alternance pair-impair (cf. figure 53).

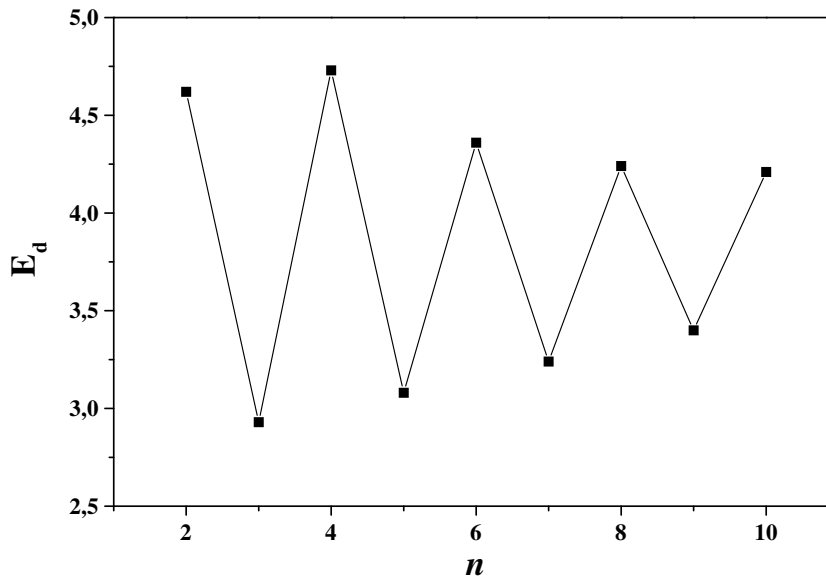


FIG. 53 – Évolution avec n de l'énergie de dissociation E<sub>d</sub> nécessaire pour arracher la chaîne C<sub>n</sub> de C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup> (en configuration HH).

Pour être complet, il faut également regarder l'évolution avec n des énergies de formation des C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup> (c'est-à-dire l'énergie de dissociation d'agrégats parents). Cependant, dans notre cas, l'énergie de dissociation est toujours beaucoup plus faible que celle de formation, puisque celle-ci correspond à la rupture d'une chaîne plus longue et est donc très coûteuse (la perte d'un C<sub>3</sub> coûte environ 6,7 eV). Ainsi, c'est bien le détachement des chaînes qui va gouverner l'apparence du spectre de masse, lorsque les agrégats chauds vont se fragmenter. Quoi qu'il en soit, il y a également une alternance pair-impair, moins marquée, dans l'énergie de perte d'un C<sub>3</sub> qui accentuerait encore les différences d'abondance. Sur la plage limitée de n où l'on peut calculer cette énergie, on trouve en effet que les C<sub>60</sub>C<sub>n</sub><sup>+</sup> perdent plus facilement un C<sub>3</sub> pour n impair que pour n pair<sup>128</sup>. Nous sommes donc en mesure d'expliquer qua-

<sup>128</sup>L'effet est très marqué pour C<sub>60</sub>C<sub>5</sub><sup>+</sup> et C<sub>60</sub>C<sub>7</sub><sup>+</sup>, mais pas pour C<sub>60</sub>C<sub>9</sub><sup>+</sup>.

litativement l'alternance pair-impair observée expérimentalement pour les agrégats  $C_{60}C_n^+$ . Remarquons que celle-ci provient bien de dissociations et n'est pas due à la distribution initiale en agrégats  $C_n^+$  car, pour ces derniers, les  $n$  impairs sont plus abondants [270].

Si les chaînes impaires de carbone sont facilement arrachées des  $C_{60}$ , il est compréhensible que les agrégats  $C_{60}C_{2n+1}^+$  soient principalement constitués de chaînes paires et d'un atome de carbone isolé, comme on le voit dans les expériences de photo-fragmentation. Comme cet atome isolé est le premier à être évaporé lors de la fragmentation, l'énergie de liaison entre un atome de carbone et un  $C_{60}$  doit être intermédiaire entre celles des chaînes impaires et des chaînes paires<sup>129</sup>. Pour  $C_{60}C^+$  en configuration HH, nos calculs vont dans ce sens mais pas pour la configuration stable PH. Il faut cependant prendre avec précaution la valeur de l'énergie de dissociation calculée pour un seul atome de carbone<sup>130</sup>.

Nos calculs montrent qu'il est tout à fait possible et même très favorable de lier un cycle  $C_{10}$  à un  $C_{60}$ . De telles structures obtenues par cycloaddition ont donc toutes les chances d'exister en phase gazeuse. Il doit en être de même avec d'autres cycles :  $C_{14}$ ,  $C_{18}$ ... Même si la configuration anse avec un anneau fixé au  $C_{60}$  est la plus favorable énergétiquement, nous trouvons que son énergie de dissociation en  $C_{60}^+ + C_{10}$  est relativement faible. Celle-ci est plus faible que celle d'une chaîne de  $C_n$  et le  $C_{10}$  devrait donc être évaporé plus facilement que les chaînes ( $C_2$  par exemple), ce qui n'est pas observé expérimentalement.

En ce qui concerne les dimères de  $C_{60}$ , nous pouvons également comparer nos résultats à la littérature. On rappelle que ces dimères ont déjà été mis en évidence par spectrométrie de masse [65] et par des mesures de mobilité ionique [66], synthétisés par voie chimique et caractérisés [273–277]. Nos résultats sont globalement en accord avec les résultats expérimentaux de la littérature et avec les calculs récents de Shvartsburg *et al.* [66], de Yu *et al.* [272] et de Dragoë *et al.* [273, 277], même s'il existe certaines différences.

Par exemple, les calculs de Shvartsburg *et al.* prédisent que la configuration PH est la plus stable pour  $(C_{60})_2C_2$  et  $(C_{60})_2C_2^+$ , mais les valeurs obtenues pour l'énergie de dissociation sont systématiquement plus faibles (souvent de plus d'1 eV) que les nôtres. Ils trouvent également que les configurations métastables HH et double [2+2] ne sont pas trop défavorables contrairement à la configuration hexagone (les écarts énergétiques et les énergies de dissociation diffèrent des nôtres). En revanche, ils envisagent des ponts de carbone liant deux sommets de deux  $C_{60}$ , ce qui, d'après nos calculs, est instable (pour les chaînes  $C_n$  et pour un dimère de  $C_{60}$ ). Nous pensons que nos calculs, effectués au moyen d'un formalisme plus précis, sont plus fiables<sup>131</sup>. Ces auteurs montrent qu'il est possible de lier deux  $C_{60}$  par l'intermédiaire de pont de carbone pouvant aller jusqu'à huit atomes.

Yu *et al.* envisagent les mêmes configurations que nous pour  $C_{121}$  et  $C_{122}$  avec des calculs de liaisons fortes. Ils trouvent que la configuration stable est PH pour

<sup>129</sup>Cela expliquerait que sur le spectre de masse  $C_{60}C^+$  soit très abondant (cf. figure 33).

<sup>130</sup>Le calcul n'est pas très fiable pour l'énergie d'un atome de carbone isolé.

<sup>131</sup>Par exemple, les énergies de dissociation diffèrent beaucoup selon qu'elles sont calculées par une méthode de liaisons fortes ou semi-empirique.

(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C et (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, ce qui diffère de nos résultats<sup>132</sup>. Les énergies de dissociation sont inférieures aux nôtres (souvent de 1 ou 2 eV), sauf pour les configurations pentagone et hexagone de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C et (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. Les auteurs trouvent que ces structures sont parfaitement envisageables, ce avec quoi nous sommes en désaccord. Les auteurs envisagent aussi des chaînes de carbone plus longues pour lier deux C<sub>60</sub> ainsi que des polymères de C<sub>60</sub>. D'après eux, l'énergie de dissociation de deux C<sub>60</sub> liés par l'intermédiaire d'une chaîne diminue avec la longueur de celle-ci.

Nos résultats sont également tout à fait en accord avec les calculs *ab initio* de Dragoë *et al.* [277] et Shimotani *et al.* [273], concernant les dimères (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C et (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub> qu'ils ont synthétisés. Tout comme eux, nous trouvons qu'une arête PH s'ouvre lorsqu'un atome ou une chaîne de carbone s'y attache, ce qui n'est pas le cas d'une arête HH. Nous trouvons, comme eux, que l'isomère le plus stable de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C est obtenu lorsque l'atome de carbone est lié à une arête PH d'un C<sub>60</sub> et à une arête HH d'un autre. En revanche, d'après eux, la configuration HH de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub> est la plus stable (plus favorable que la configuration PH) et il se peut que les énergies, très proches, de ces différentes configurations ne soient pas correctement ordonnées. Les auteurs n'ont pas calculé d'énergie de dissociation mais les paramètres géométriques de leurs structures sont en excellent accord avec les nôtres.

Quoi qu'il en soit, il apparaît que l'on peut lier de façon très favorable deux C<sub>60</sub> par l'intermédiaire d'un atome de carbone ou d'un C<sub>2</sub> pouvant être attaché à une liaison HH ou PH des C<sub>60</sub>. Ces structures ont donc toutes les chances d'exister en phase gazeuse dans nos conditions expérimentales, même si l'on peut imaginer d'autres façons de lier deux C<sub>60</sub> : sans pont de carbone, par cycloaddition [2+2], par double cycloaddition [2+2], ou par l'intermédiaire de chaînes de plus de deux atomes de carbone.

On peut également comparer les résultats des simulations de dimères de C<sub>60</sub> pontés par du carbone avec ceux de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si et (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Tout comme dans le cas du carbone, le silicium peut lier deux C<sub>60</sub> par des arêtes HH ou PH en étant alors dans une configuration *sp*<sup>3</sup> très déformée, un pont entre deux arêtes HH décalés étant le plus favorable. Même si les énergies de cohésion<sup>133</sup> sont appréciables, les énergies de liaison (pour dissocier le système en C<sub>60</sub>Si + C<sub>60</sub>) sont bien plus faibles qu'avec du carbone. On avait remarqué dans le cas du silicium que le fait d'établir une liaison Si-C<sub>60</sub> représentait un gain énergétique beaucoup plus grand que l'établissement d'une deuxième liaison entre le même atome de silicium et un autre C<sub>60</sub>. Ce n'est pas le cas pour le carbone où les deux liaisons successives correspondent à un gain énergétique équivalent<sup>134</sup>. Le fait que le silicium ait la possibilité supplémentaire de lier deux C<sub>60</sub> par deux faces pentagonales est tout à fait remarquable. Nous avons également trouvé qu'un Si<sub>2</sub> pouvait ponter deux C<sub>60</sub> (par deux arêtes HH ou deux faces pentagonales) avec, dans le cas d'une liaison avec deux arêtes HH, une structure sans point faible et une énergie de liaison appréciable. En revanche, cette configuration est très différente de celle HH de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub> puisque le Si<sub>2</sub> ne se trouve pas dans le plan des deux arêtes HH<sup>135</sup>.

<sup>132</sup>D'après eux, la configuration HH de (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C possède une énergie d'environ 1,5 eV supérieure à celle de PH.

<sup>133</sup>Pour dissocier le système en 2C<sub>60</sub> + Si.

<sup>134</sup>En comparant les énergies de dissociation du tableau 12 avec les énergies de liaison du tableau 9, on voit que l'établissement de la deuxième liaison C-C<sub>60</sub> fait même gagner légèrement plus d'énergie.

<sup>135</sup>Cela montre que le silicium n'établit pas de double liaison avec son voisin (hybridation *sp*<sup>2</sup>).

Concernant la fragmentation des dimères  $(C_{60})_2C_2$ , nos calculs confirment que le plus facile est de casser une liaison entre le pont de carbone et un  $C_{60}$  plutôt que de couper le  $C_2$  en deux (l'énergie de dissociation est alors supérieure d'environ 4 eV). Ceci n'est pas étonnant et est en accord avec les conclusions de Shvartsburg *et al.* [66] et Yu *et al.* [272]. En revanche, d'après nos calculs, les énergies de dissociation pour séparer deux  $C_{60}$  liés par un pont de carbone sont du même ordre (voire plus grandes) que celles pour arracher une chaîne  $C_n$  d'une arête d'un  $C_{60}$ . Ceci ne permet pas d'expliquer qu'expérimentalement on observe d'abord une dissociation des deux  $C_{60}$  avant la perte de chaînes  $C_n$ <sup>136</sup>.

On a vu que les principales caractéristiques des spectres de photo-fragmentation des dimères de  $C_{60}$  pouvaient s'expliquer en considérant des structures où les  $C_{60}$  sont liés soit par un atome de carbone, soit par un  $C_2$ . Les expériences semblent indiquer que, dans le cas d'un pont  $C_2$ , la charge de l'agrégat reste sur le fragment gardant le  $C_2$ , tandis que c'est le contraire avec un seul atome de carbone. Considérer que la charge reste sur le plus gros fragment est une règle simple, qui ne s'applique pas ici dans le cas général.

D'après nos calculs, il serait légèrement plus favorable de lier deux  $C_{60}$  par l'intermédiaire d'un seul atome de carbone plutôt qu'avec un  $C_2$ . On peut essayer de voir si cela est cohérent avec les spectres de masse en essayant d'expliquer les changements observés en fonction de l'énergie interne des agrégats (cf. figure 33). Dans le cas du spectre a), on a dans le jet d'agrégats des  $C_{60}C_{2n}^+$ , des  $C_{60}C_{2n+1}^+$  ainsi que des  $(C_{60})_2C_{2n}^+$  et des  $(C_{60})_2C_{2n+1}^+$ . Les dimères peuvent être sous la forme  $C_{60}-C-C_{60}$  ou  $C_{60}-C_2-C_{60}$  recouverts de chaînes paires ou impaires<sup>137</sup>. Dans le cas du spectre b), un grand nombre de chaînes  $C_{2n+1}$  ont été arrachées des  $C_{60}$  de façon à faire apparaître une alternance pair-impair très marquée pour  $C_{60}C_n^+$ . En revanche, il n'y a pas vraiment de telle alternance<sup>138</sup> pour  $(C_{60})_2C_n^+$ , ce qui peut s'expliquer par le fait que, même si la majorité des chaînes  $C_{2n+1}$  ont été évaporées<sup>139</sup>, les deux  $C_{60}$  peuvent être liés par un ou deux atomes de carbone. Pour le spectre c), il ne reste que les chaînes paires sur les  $C_{60}$  seuls et les quelques  $C_{60}C_{2n+1}^+$  sont en fait des  $C_{60}C_{2n}^+$  avec un atome de carbone supplémentaire isolé. Le fait qu'il reste un grand nombre de  $C_{60}C^+$  montre en effet que la liaison entre le  $C_{60}$  et l'atome de carbone est relativement forte. Cette fois-ci, on observe une alternance pair-impair pour  $(C_{60})_2C_n^+$  et à part  $(C_{60})_2C^+$  et  $(C_{60})_2C_3^+$ , les agrégats impairs sont en très faible abondance. Comme il ne reste plus de chaînes impaires sur les  $C_{60}$ , cela signifie que la majorité des dimères de  $C_{60}$  sont liés par un pont  $C_2$  et que les agrégats impairs possèdent un atome de carbone isolé<sup>140</sup>. D'après cette explication, on peut en déduire qu'il doit être plus facile de dissocier deux  $C_{60}$ <sup>141</sup> liés par un seul atome de carbone que deux  $C_{60}$  liés par un  $C_2$ .

<sup>136</sup>De même, la perte d'un  $C_{10}$  ne se fait qu'après séparation des deux  $C_{60}$ , ce qui n'est pas attendu d'après nos calculs des énergies de dissociation.

<sup>137</sup>On n'envisage ici que ces deux possibilités d'avoir des dimères.

<sup>138</sup>Excepté le fait que  $(C_{60})_2C^+$  et  $(C_{60})_2C_3^+$  sont particulièrement abondants.

<sup>139</sup>Il se peut également que les chaînes impaires soient restées sur les dimères tandis qu'elles ont été évaporées des  $C_{60}$  seuls. En effet, la redistribution d'énergie interne peut se faire de façon différente dans les deux cas.

<sup>140</sup>Il peut rester bien entendu également des agrégats avec un pont d'un seul carbone et des chaînes paires.

<sup>141</sup>Le comportement des ions ou des neutres doit être le même, de ce point de vue là.



Ainsi, d'après l'évolution des spectres de masse et les expériences de photo-fragmentation, on peut proposer le classement<sup>142</sup> par ordre croissant des énergies de dissociation des liaisons carbone-C<sub>60</sub> suivant :

$$E_d(\text{C}_{60}\text{-C}_{2n+1}^+) < E_d(\text{C}_{60}\text{-C-C}_{60}^+) < E_d(\text{C}_{60}\text{-C}^+) < E_d(\text{C}_{60}\text{-C}_2\text{-C}_{60}^+) < E_d(\text{C}_{60}\text{-C}_{2n}^+)$$

En conclusion, l'étude des spectres d'abondance et de photo-fragmentation et les simulations *ab initio* ont permis d'obtenir des informations sur la géométrie et l'énergie des agrégats C<sub>60</sub>C<sub>n</sub> et (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C<sub>n</sub>. Nous avons vu que le cycle C<sub>10</sub> jouait un rôle particulier et l'attachement privilégié de ce dernier sur un C<sub>60</sub> est une piste à envisager pour comprendre la croissance des fullerènes et en particulier les raisons de la production de C<sub>70</sub> en quantité abondante. Des simulations par dynamique moléculaire de l'incorporation d'un C<sub>10</sub> dans un C<sub>60</sub> pourraient être intéressantes à ce titre. Nous avons confirmé qu'un « pont » de carbone est un moyen très efficace de lier des cages de C<sub>60</sub> entre elles et la double vaporisation de C<sub>60</sub> et de graphite permet d'obtenir des polymères de C<sub>60</sub>. Ces polymères pourraient servir de briques élémentaires pour obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés (électroniques ou mécaniques par exemple) originales. La prochaine étape de cette étude consiste donc à déposer ces agrégats mixtes C<sub>60</sub>+C de façon à former un film, en gardant la mémoire de ces structures de C<sub>60</sub> polymérisés. Une première étude d'un tel film a été réalisée en spectroscopie Raman<sup>143</sup> mais n'a pas donné de résultats remarquables. Des mesures de magnétisme et de transport devraient également être effectuées par la suite.

<sup>142</sup>Ce classement n'est cependant pas celui obtenu d'après nos calculs.

<sup>143</sup>Nous cherchions à mettre en évidence les modes de vibration inter-C<sub>60</sub>, signatures de polymères.

## III Clathrates de silicium

### III.1 Étude sous pression

Nous avons poursuivi l'étude des clathrates de silicium sous haute pression initiée par Alfonso San Miguel (LPMCN) [103] en nous intéressant à des clathrates de type I dopés avec différents éléments. Il avait déjà été montré que le clathrate vide de type II,  $\text{Si}_{34}$ , possédait un module d'incompressibilité très proche<sup>144</sup> de celui de la phase diamant. De plus, l'étude par diffraction X a révélé que le clathrate effectue une transition vers la phase  $\beta$ -étain (phase haute pression du silicium<sup>145</sup>) vers 12 GPa. Il n'y a donc pas de transformation de la phase clathrate vers la phase diamant.

#### Diffraction X sous haute pression

Dans une première série d'expériences de diffraction X en dispersion d'énergie, réalisées au LURE, nous avons étudié les clathrates  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  et  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$ . Remarquons que dans le cas de ce clathrate, certains atomes d'iode remplacent des atomes du réseau silicium [78] et il devrait être noté  $\text{I}_8\text{Si}_{46-x}\text{I}_x$ . Cependant, nous utiliserons la notation  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$  pour des raisons de simplicité.

Nous avons mesuré l'évolution avec la pression du paramètre de maille  $a$ , jusqu'à environ 35 GPa. Pour cela, il nous faut tout d'abord attribuer ses indices de Miller ( $hkl$ ) à chaque pic de diffraction du spectre à pression ambiante. Dans le cas de la dispersion d'énergie, comme on l'a vu au chapitre IV de la partie *Moyens d'études*, on a

$$E_{hkl} = \frac{hc}{2 d_{hkl} \sin \theta}$$

ce qui donne pour un réseau cubique

$$E_{hkl} = \frac{hc}{2a \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{avec} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

On a alors pour deux pics différents

$$\left( \frac{E_{hkl}}{E_{h'k'l'}} \right)^2 = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{h'^2 + k'^2 + l'^2}$$

ce qui permet d'attribuer à chaque pic ses indices ( $hkl$ ).

Pour suivre l'évolution de  $a$  en fonction de la pression  $P$ , il suffit de s'intéresser à celle des énergies des pics. On a en effet

$$\frac{a(P)}{a_0} = \frac{E_{hkl}(P_a)}{E_{hkl}(P)}$$

où  $a_0$  est le paramètre de maille (connu) du cristal à pression ambiante  $P_a$ . Nous avons ainsi suivi le déplacement en énergie avec la pression de plusieurs pics : (210), (211), (222), (320) et (321) pour  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  et (200), (210), (211) et (321) pour  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$ . La figure 54 montre le spectre de diffraction X de  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  à pression ambiante, avec l'indexation de certains pics. On trouve sur le spectre d'autres pics qui peuvent être des harmoniques ou des pics de fluorescence X s'ils ne se déplacent pas en énergie<sup>146</sup>.

<sup>144</sup>Inférieur de  $(8 \pm 5) \%$ .

<sup>145</sup>Le silicium diamant transite vers la phase  $\beta$ -étain autour de 11 GPa.

<sup>146</sup>La fluorescence X, qui fait intervenir des niveaux de cœur, ne dépend quasiment pas de la pression.

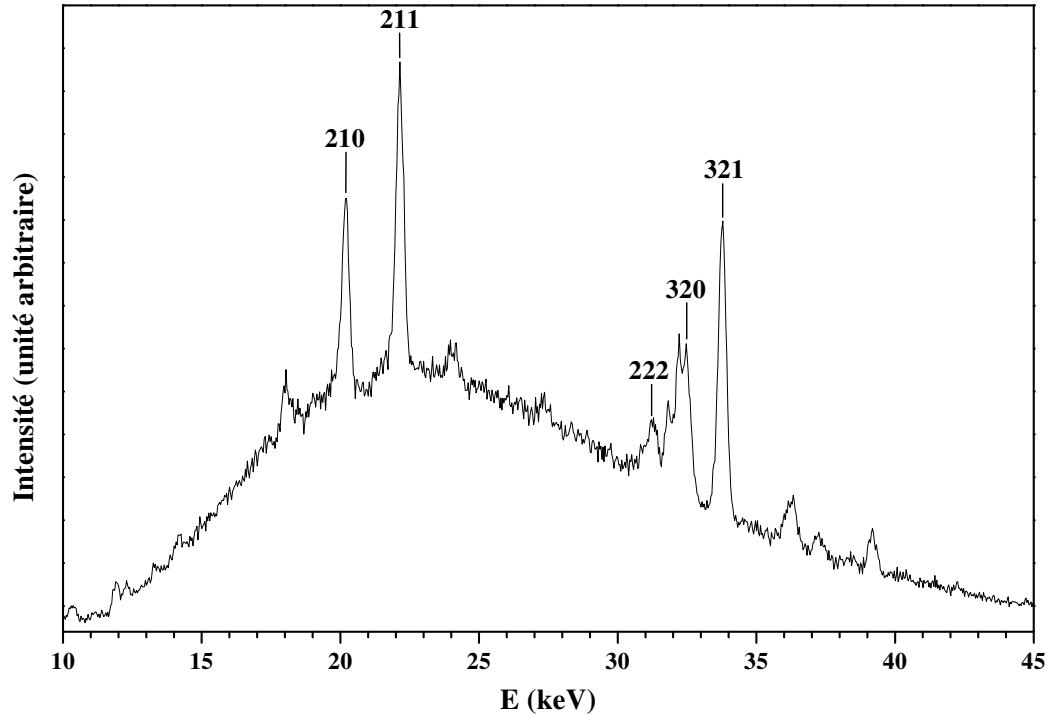


FIG. 54 – Spectre de diffraction X de  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  à pression ambiante. Les pics indexés sont ceux qui ont été utilisés pour déterminer l'évolution du paramètre de maille avec la pression. Le fond continu n'a pas été soustrait.

La figure 55 permet de visualiser l'évolution du spectre de diffraction de  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  avec la pression. On remarque qu'il n'y a pas de disparition ni d'apparition de pics de diffraction, ce qui indique que l'on a toujours un cristal cubique. Pour les deux clathrates étudiés, nous n'observons pas de transition de phase vers une autre structure cristalline. En particulier, les clathrates ne se transforment pas en silicium diamant ni en silicium  $\beta$ -étain. Le clathrate dopé à l'iode reste parfaitement cristallin jusqu'à 35 GPa, qui est la pression maximale atteinte lors de ces expériences.  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  présente quant à lui des signes d'amorphisation<sup>147</sup> à partir de 25 GPa environ. Cette amorphisation est irréversible puisque les pics ne redeviennent pas plus fins et intenses lorsqu'on redescend en pression.

Les courbes donnant l'évolution du paramètre de maille avec la pression sont représentées sur la figure 56. On observe une nette différence de comportement entre les clathrates dopés au baryum ou à l'iode : le paramètre de maille de  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  diminue brusquement vers 13 GPa<sup>148</sup>, tandis que cette sorte de saut n'apparaît pas sur la courbe de  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$ , bien qu'il y ait comme un point d'inflexion vers 17 GPa.

Le début de la courbe  $a(P)$  permet d'obtenir l'équation d'état  $V = f(P)$  du clathrate, où  $V$  représente le volume de la maille<sup>149</sup>. Les données expérimentales peuvent être ajustées par une équation d'état de Murnaghan :

<sup>147</sup>Les pics sont plus larges et l'incertitude sur le paramètre de maille augmente.

<sup>148</sup>Il y a, dans ces expériences sous haute pression, une incertitude relativement grande (de l'ordre de 5 %) sur la pression au niveau de l'échantillon.

<sup>149</sup>Qui vaut tout simplement  $a^3$  dans ce cas.

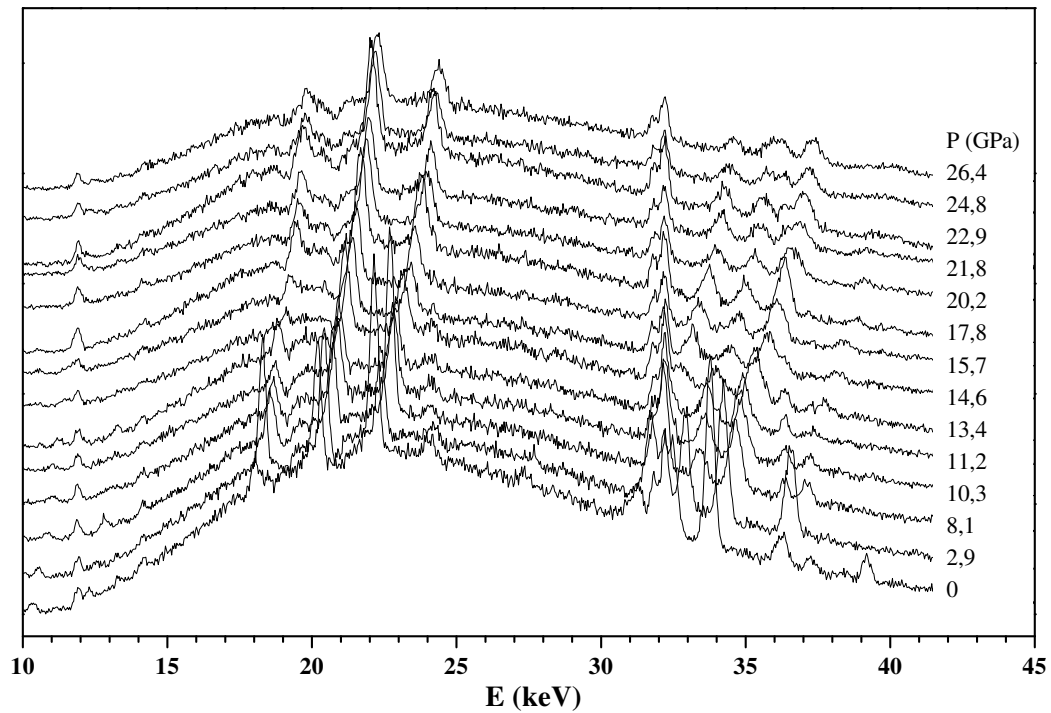


FIG. 55 – Évolution avec la pression des spectres de diffraction X de  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ . Le fond continu n'a pas été soustrait.

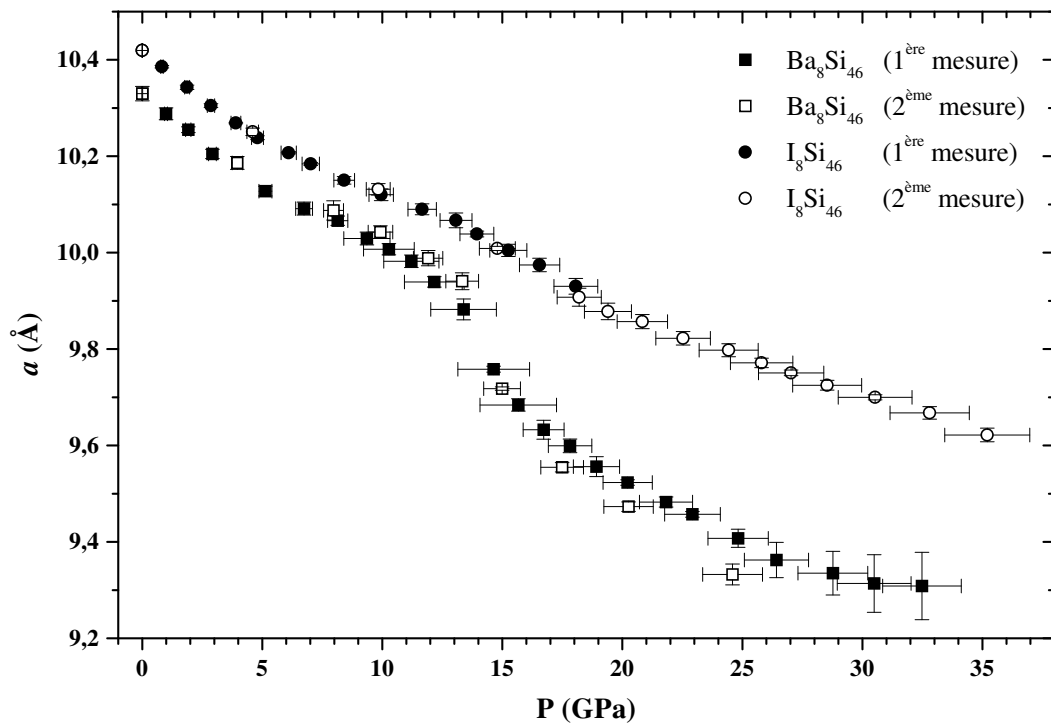


FIG. 56 – Évolution avec la pression du paramètre de maille de  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  et  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$ .

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{B'}{B_0} P\right)^{-1/B'}$$

où  $V_0$  est le volume de la maille à pression nulle<sup>150</sup> et  $B_0$  et  $B'$  sont les coefficients du *module d'incompressibilité*  $B$  (*bulk modulus* en anglais), donné par

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \simeq B_0 + B' P$$

$B$  est homogène à une pression et c'est le développement ci-dessus<sup>151</sup> qui permet d'aboutir à l'équation de Murnaghan. On dispose donc des deux paramètres ajustables  $B_0$  et  $B'$ , qui sont fortement corrélés, pour reproduire les données expérimentales. Il est souvent délicat d'évaluer  $B'$ , c'est pourquoi il arrive que l'on fixe sa valeur pour déterminer celle de  $B_0$ . Dans notre cas, les expériences de diffraction X sous pression donnent une valeur de  $B_0$  égale à  $93 \pm 5$  GPa pour  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  et à  $95 \pm 5$  GPa pour  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$ . Ces valeurs sont très proches et comprises entre celle du clathrate  $\text{Si}_{34}$  vide ( $90 \pm 5$  GPa) et celle du silicium diamant (98 GPa) [103].

L'évolution particulière du paramètre de maille avec la pression, dans le cas de  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  (rupture de pente), permet d'imaginer que le cristal effectue une transition de phase : les atomes peuvent se réarranger à l'intérieur de la maille cubique. En effet, la seule information que donnent les expériences que l'on vient de voir est que les échantillons de clathrate restent des cristaux cubiques, mais on ne peut être sûr que la structure des cages de silicium est conservée. Nous avons donc effectué de nouvelles expériences de diffraction X, en dispersion angulaire, afin de déterminer si la structure clathrate se conserve sous haute pression<sup>152</sup>. Nous avons étudié de nouveaux échantillons dopés avec différents éléments :  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ ,  $\text{K}_8\text{Si}_{46}$  et  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$ .

Tout comme pour les premières expériences de diffraction X en dispersion d'énergie, nous souhaitons tracer la courbe  $a(P)$  donnant l'évolution du paramètre de maille du clathrate en fonction de la pression et détecter d'éventuelles transitions de phase (discontinuité ou changement de pente). Il faut commencer par indexer les pics qui seront utilisés par la suite pour déterminer le paramètre de maille. Les angles  $\theta_{hkl}$  auxquels correspondent les pics de diffraction sont donnés par la formule de Bragg

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau monochromatique de rayons X. Le paramètre de maille est alors donné par

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$$

et l'évolution de  $a$  en fonction de la pression peut être obtenue en suivant le déplacement des anneaux de diffraction :

$$\frac{a(P)}{a_0} = \frac{\sin \theta_{hkl}(P_a)}{\sin \theta_{hkl}(P)}$$

<sup>150</sup>La pression ambiante peut être considérée comme nulle vue l'échelle de variation de pression que l'on a ici.

<sup>151</sup>Notons que l'on différencie habituellement les modules d'incompressibilité isotherme et adiabatique, selon si  $\partial P/\partial V$  se fait à température constante ou à entropie constante. Cependant, dans le cas des solides, les deux sont quasiment équivalents.

<sup>152</sup>On rappelle que dans le cas de la dispersion angulaire, il est possible d'utiliser l'intensité des pics de diffraction pour en tirer des informations sur la position des atomes dans la maille.

Les affinements de Rietveld de certains spectres révèlent que la structure cage des clathrates est conservée. La figure 57 donne un exemple d'affinement effectué par A. Merlen (LPMCN) pour  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ . On peut voir sur la figure 58, à titre d'exemple, l'évolution des spectres de diffraction X en fonction de la pression pour  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$ .

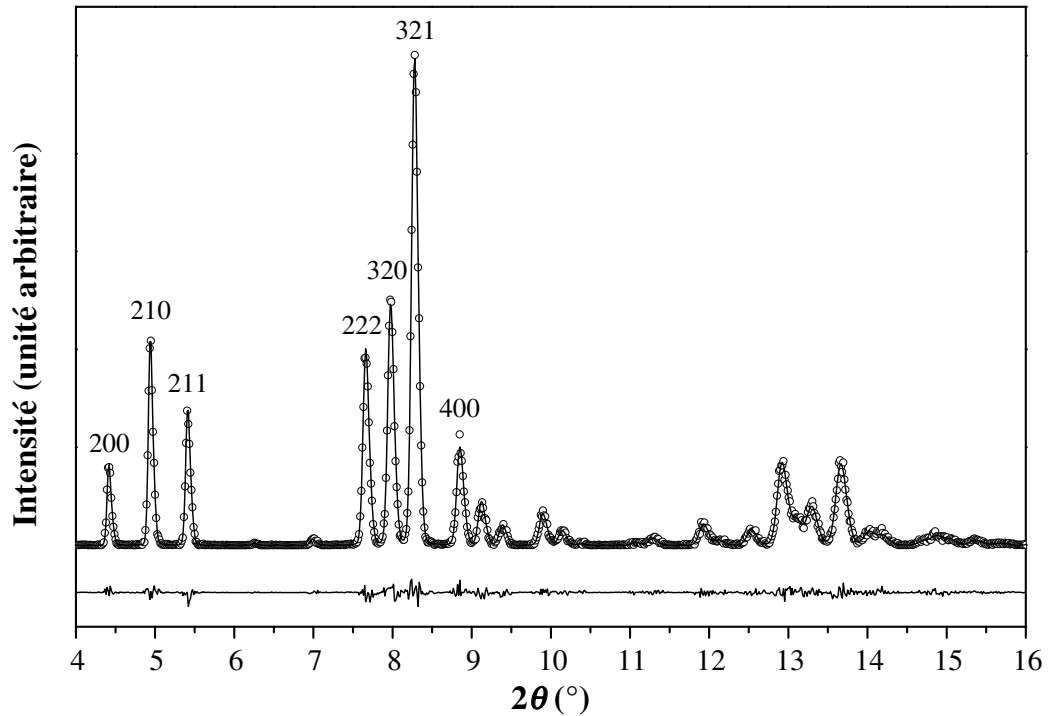


FIG. 57 – Spectre de diffraction X expérimental (cercles) de  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  à 19 GPa et affinement de Rietveld correspondant (trait plein). Les pics principaux sont indexés et le résidu est représenté sous les spectres.

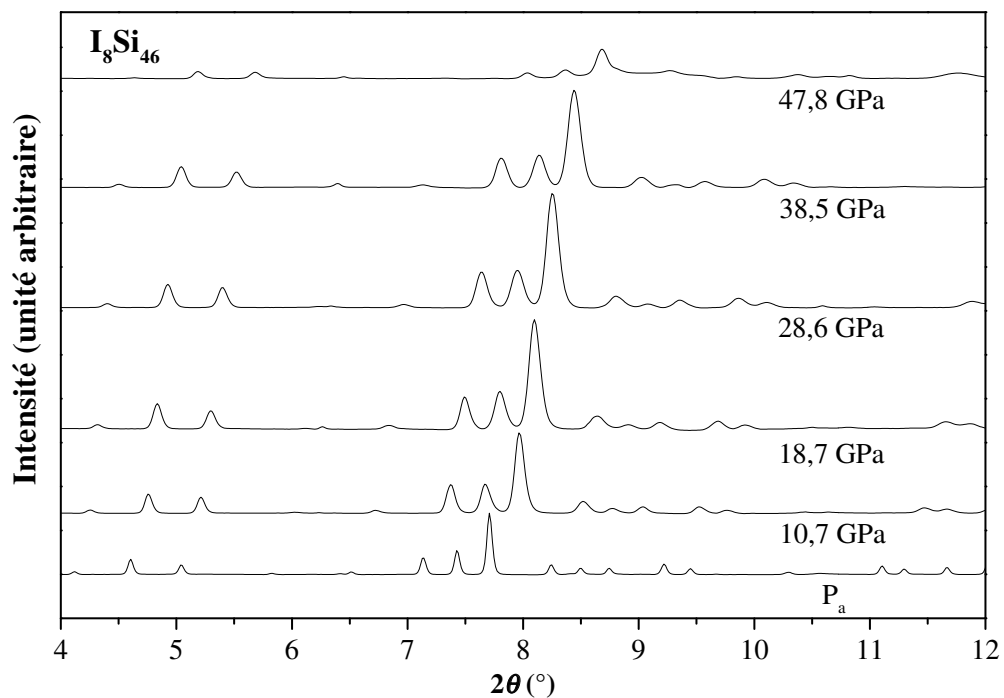


FIG. 58 – Évolution avec la pression des spectres de diffraction X de  $\text{I}_8\text{Si}_{46}$ .

On obtient de cette façon une nouvelle courbe d'évolution du volume  $V$  de la maille cristalline des différents échantillons en fonction de la pression. Pour  $I_8Si_{46}$ , les résultats sont quasiment identiques à ceux des précédentes mesures en dispersion d'énergie et la courbe de  $Ba_8Si_{46}$  est similaire à celle mesurée précédemment, avec un léger décalage en pression<sup>153</sup>. Les courbes  $V(P)/V_0$  sont représentées sur la figure 59 (en haut). Pour  $I_8Si_{46}$ , on a regroupé les résultats des deux expériences. La figure du bas permet de comparer la compressibilité des différents clathrates pour des pressions pas trop élevées. On y a également reporté les points expérimentaux de  $Na_8Si_{46}$  (obtenus lors d'une précédente expérience de diffraction X en dispersion d'énergie) et les courbes du clathrate  $Si_{34}$  vide et du silicium diamant (noté Si-2).

On remarque que le début de la courbe (faibles pressions) est pratiquement le même quel que soit l'échantillon de clathrate (dopé ou non). Ceci indique que les coefficients  $B_0$  sont proches (et proches également de celui de la phase diamant). Les valeurs de  $B_0$ , déterminées à partir d'un ajustement de Murnaghan, sont en accord avec l'expérience précédente. À part pour le clathrate de type II vide et  $Na_8Si_{46}$ <sup>154</sup>, la phase clathrate est conservée pour chaque dopage sur toute la plage de pression où les mesures ont été effectuées. On observe tout de même une amorphisation (diminution de l'intensité des pics) à très haute pression pour  $Ba_8Si_{46}$  et  $I_8Si_{46}$ <sup>155</sup>. Pour ces échantillons qui gardent la structure cristalline du clathrate, on observe un changement de pente de la courbe  $V(P)/V_0$ , le cristal devenant plus compressible, à des pressions différentes. Ainsi, ce phénomène apparaît à environ 16 GPa pour  $Ba_8Si_{46}$ , 23 GPa pour  $K_8Si_{46}$  et 35 GPa pour  $I_8Si_{46}$ .

## Discussion

Nous avons vu que le dopage modifie la compressibilité du clathrate, qui reste dans tous les cas très proche de celle du silicium diamant. D. Connétable et X. Blase (LPMCN) ont calculé le module d'incompressibilité de différents clathrates, à partir de simulations *ab initio* en DFT-LDA [90]. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 13. On observe que la compressibilité des clathrates intercalés se situe entre celle des clathrates vides et celle du silicium diamant. Plusieurs effets peuvent être responsables de ce changement de compressibilité avec le dopage : un effet purement stérique (volume exclu : l'atome de dopant est une sphère dure à l'intérieur des cages) et un effet d'interaction hôte-invité. Les calculs montrent que pour Sn, Te, I et Xe (qui sont sur la cinquième ligne du tableau périodique), le paramètre de maille du clathrate augmente de Sn à Xe, alors que le rayon atomique du dopant diminue. Pour  $Sn_8Si_{46}$ , le paramètre de maille serait même inférieur à celui du clathrate  $Si_{46}$  vide. Ceci montre l'importance des interactions entre les dopants et les cages de silicium, puisque de Sn (colonne IV) à Xe la différence d'électronégativité par rapport à Si augmente et le caractère covalent diminue (pour Xe, il ne doit y avoir qu'un transfert de charge). Ce changement dans le caractère des liaisons établies avec le réseau silicium se traduit par le fait que  $B_0$  diminue de Sn à Xe. Le clathrate d'étain (non synthétisé) est intéressant car il devrait être aussi peu compressible que le silicium diamant. La compressibilité des clathrates est donc liée à l'hybridation entre les atomes de dopant et les cages de silicium.

<sup>153</sup>La pression de « transition » est d'environ 16 GPa.

<sup>154</sup>Ce clathrate effectue une transition vers la phase  $\beta$ -étain vers 14 GPa

<sup>155</sup>Pour  $K_8Si_{46}$ , nous n'avons pas pu aller au-delà de 29 GPa, mais l'échantillon était toujours parfaitement cristallin.

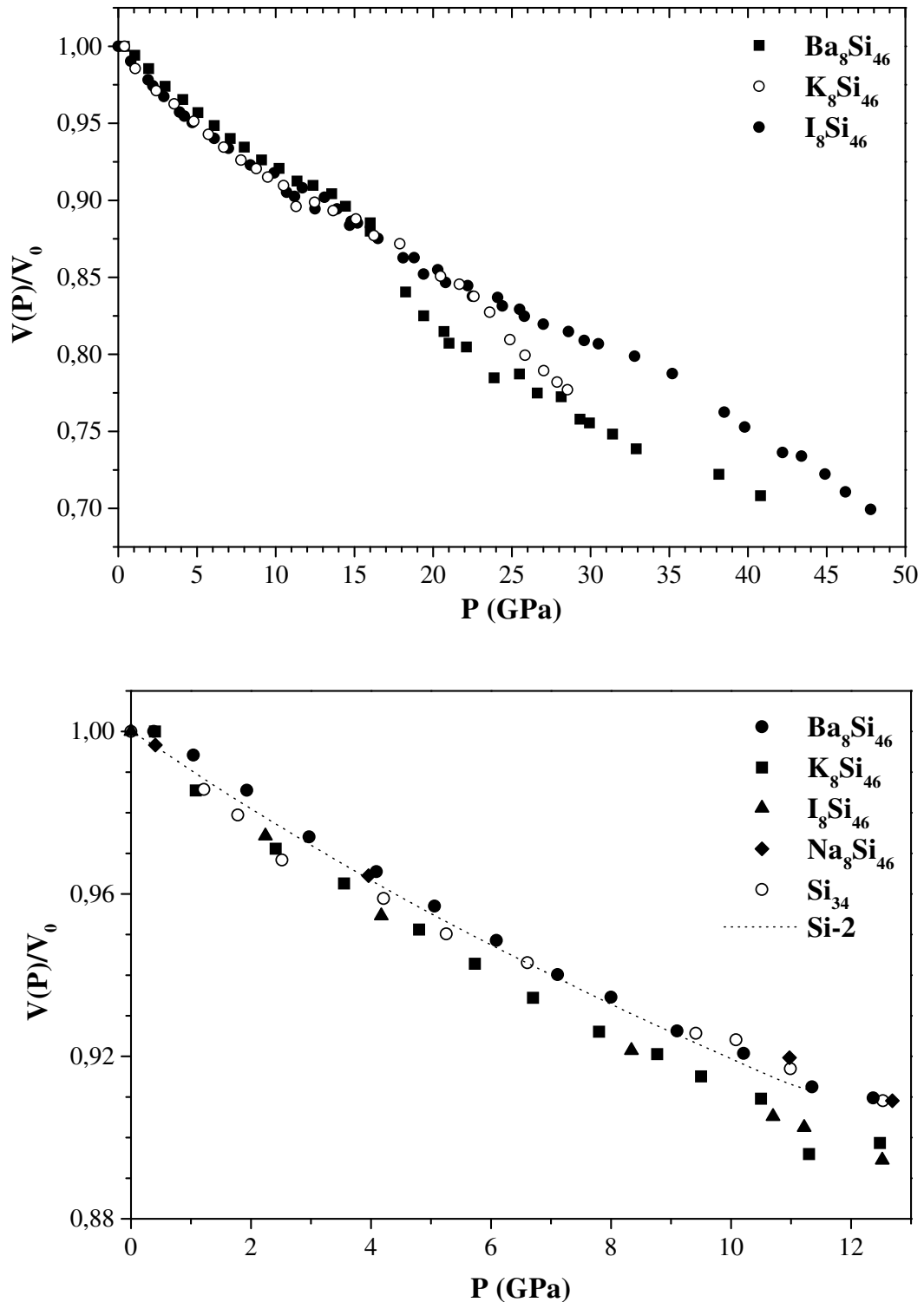


FIG. 59 – Évolution avec la pression du rapport  $V/V_0$  pour les différents échantillons de clathrates.

Les expériences de diffraction X sous pression révèlent que les phases clathrates sont stables jusqu'à de très hautes pressions. En effet, le clathrate vide, qui se transforme en silicium  $\beta$ -étain vers 12 GPa subsiste jusqu'à une pression honorable. Excepté pour  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ , le fait d'introduire des dopants dans les cages stabilise la phase



Cristal	Si-2	Si <sub>34</sub>	Si <sub>46</sub>	Sn <sub>8</sub> Si <sub>46</sub>	Te <sub>8</sub> Si <sub>46</sub>	I <sub>8</sub> Si <sub>46</sub>	Xe <sub>8</sub> Si <sub>46</sub>
B <sub>0</sub> (GPa)	97	87	87	97	95	91	85

TAB. 13 – Modules d’incompressibilité B<sub>0</sub> calculés pour différents cristaux de silicium (certains clathrates étant hypothétiques). D’après [90] et [103].

clathrate jusqu’à des pressions qui peuvent être extrêmement élevées<sup>156</sup>. On a ainsi vérifié que la structure cristalline est conservée depuis la pression ambiante jusqu’à environ 48 GPa pour I<sub>8</sub>Si<sub>46</sub><sup>157</sup>. Cette phase clathrate est stable (ou métastable) sur une plage de pression quatre fois plus large que pour la phase diamant, ce qui est remarquable. Cette grande stabilité est sûrement liée au fait que pour passer de la structure clathrate, où les tétraèdres de silicium sont en conformation éclipsée, à la structure diamant ou aux phases haute pression du silicium, où les tétraèdres sont en conformation décalée, il faut nécessairement casser des liaisons Si-Si, ce qui doit correspondre à une haute barrière énergétique.

Cependant, comme le montrent les transitions du silicium diamant et du Si<sub>34</sub> vers la phase  $\beta$ -étain, le réseau de silicium tétraédrique (hybridation  $sp^3$ ) devient instable dès lors que deux atomes de silicium sont trop proches. En effet, dans les deux cas, la transition s’effectue lorsque la distance (moyenne dans le cas du clathrate)  $d_{\text{Si-Si}}$  vaut environ 2,28 Å. Les clathrates dopés représentent donc une façon inédite de conserver un réseau tétraédrique de silicium jusqu’à des distances Si-Si inhabituellement petites : jusqu’à  $d_{\text{Si-Si}} = 2,20$  Å pour K<sub>8</sub>Si<sub>46</sub>,  $d_{\text{Si-Si}} = 2,15$  Å pour I<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> et  $d_{\text{Si-Si}} = 2,14$  Å pour Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub>.

Nous allons maintenant discuter le comportement particulier des trois clathrates Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub>, K<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> et I<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> qui font apparaître une rupture de pente<sup>158</sup> sur la courbe  $V(P)/V_0$  avec une augmentation de la compressibilité. Dans les trois cas, nous nous sommes assurés que la position des atomes dans la maille cubique ne changeait pas lors de cette « transition ». Celle-ci peut donc être qualifiée d’*isostructurale*<sup>159</sup>. On note que cette transition a lieu à des pressions différentes pour les trois éléments dopants. Pour I<sub>8</sub>Si<sub>46</sub>, la transition est observée vers 35 GPa, ce qui explique qu’elle n’ait pas été détectée lors des premières mesures de diffraction X en dispersion d’énergie.

Le comportement sous pression des clathrates est certainement lié aux interactions hôte-invité dans le cristal et reste difficile à expliquer. L’étude est encore en cours mais on peut déjà essayer de donner une explication qualitative de cette évolution. Pour tous les clathrates, il semble, qu’à faible pression, la compressibilité du

<sup>156</sup>Remarquons que, même si l’on peut penser que le comportement du clathrate vide Si<sub>46</sub> (non synthétisé) doit être similaire à celui de Si<sub>34</sub>, nous ne disposons pas de données expérimentales pour le clathrate de type I sans dopant.

<sup>157</sup>Au moins en partie.

<sup>158</sup>Il est toujours discutable, lorsqu’on ne dispose que d’un nombre limité de points expérimentaux, d’assimiler un changement de pente assez brusque à une réelle rupture de pente.

<sup>159</sup>Une transition est isostructurale lorsque le cristal garde le même groupe d’espace. Dans certains cas, il est possible de déplacer les atomes (de façon non homothétique) en conservant le groupe d’espace. Ici, avec le groupe d’espace  $Fd\bar{3}m$ , la transition est isostructurale homothétique.

système soit principalement due aux cages de silicium<sup>160</sup>, ce qui se traduit par le fait que les courbes  $V(P)/V_0$  diffèrent très peu selon les échantillons (cf. figure 59). Ensuite, vers 11-12 GPa ou pour de plus grandes pressions (selon le volume de la maille à pression ambiante), la distance  $d_{\text{Si-Si}}$  atteint la valeur d'environ 2,28 Å et le réseau tétraédrique de silicium devient instable. S'il n'y a pas de dopant ou si les atomes dans les cages le permettent (cas du sodium), cette instabilité a pour conséquence une transition vers la phase  $\beta$ -étain plus dense, ce qui correspond à un « effondrement » de volume (il y a une discontinuité de volume, la transition est du premier ordre). La présence d'atomes de dopant à l'intérieur des cages peut empêcher l'instabilité de se développer et le réseau tétraédrique peut perdurer jusqu'à des distances  $d_{\text{Si-Si}}$  encore plus faibles.

Il s'agit à présent de savoir à quoi correspond la transition isostructurale et de comprendre pourquoi elle se manifeste à des valeurs données de la pression. L'élément dopant permet de préserver les cages de silicium mais le réseau tétraédrique est instable passée la distance  $d_{\text{Si-Si}}$  critique. Lorsqu'on continue à augmenter la pression, il peut y avoir un phénomène de réhybridation au niveau des atomes de dopant, dû au confinement à l'intérieur des cages de plus en plus petites. Ceci signifie que les plus hautes orbitales occupées<sup>161</sup> changent de type : par exemple, elles passent de  $s$  à  $d$  dans le cas du potassium et du baryum<sup>162</sup>. Ce phénomène a été rencontré dans d'autres systèmes [280]. Il s'explique par le fait que, les orbitales atomiques de différentes symétries ayant des extensions spatiales diverses, leur énergie n'évolue pas de la même façon lors d'un confinement, ce qui peut aboutir à un croisement. Avec les clathrates, on peut vraisemblablement atteindre des pressions où apparaît ce phénomène de réhybridation<sup>163</sup>. La « taille effective » des atomes de dopant est alors diminuée et le cristal devient beaucoup plus compressible. En effet, lorsque l'atome dopant est plus « petit », les interactions avec la cage de silicium environnante sont plus faibles et celle-ci peut facilement se contracter sous l'effet de la pression. Lorsque le rayon des cages a suffisamment diminué, les interactions hôte-invité sont à nouveau importantes (l'atome occupe toute la cage) et le module d'incompressibilité redevient élevé<sup>164</sup>. Ces éléments d'explication sont hautement spéculatifs, pour l'instant, et de nombreux points restent à préciser.

Nous pouvons discuter nos résultats et l'interprétation que l'on peut en donner, à la lumière des quelques expériences du même type rapportées dans la littérature. Ramachandran *et al.* [281] trouvent également que le clathrate vide  $\text{Si}_{34}$  se transforme vers 10 GPa pour donner la phase  $\beta$ -étain et que le module d'incompressibilité est proche de celui de la phase diamant. Très récemment, Tse *et al.* [282] ont étudié le comportement sous pression de  $\text{K}_8\text{Si}_{46}$  par diffraction X. Ils observent une transition isostructurale vers 15 GPa<sup>165</sup>, qui semble corrélée au fait que la position de l'atome

<sup>160</sup>Et même plus généralement, au réseau tétraédrique de silicium, puisque le silicium diamant possède quasiment la même compressibilité.

<sup>161</sup>Pour simplifier, on parlera d'orbitales en occultant l'aspect cristallin du problème. La discussion doit pouvoir se transposer à la structure de bandes.

<sup>162</sup>Et de  $p$  à  $d$  dans le cas de l'iode.

<sup>163</sup>Dans ce schéma, il est normal que la pression de transition dépende du dopant (répartition différente des niveaux électroniques).

<sup>164</sup>C'est ce que l'on observe pour  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ .

<sup>165</sup>Nous pensons plutôt, au vu de leur courbe  $V(P)/V_0$ , que la transition a lieu vers 20-25 GPa puisqu'il y a là un changement de pente plus marqué. Par ailleurs, leur courbe correspond tout à fait à la nôtre.

de potassium au centre des cages de  $\text{Si}_{24}$  devient instable. En effet, des calculs *ab initio* de la structure de phonons du clathrate révèlent que les modes de vibration des atomes de potassium dans les grandes cages subissent un énorme changement à haute pression et deviennent « imaginaires », alors qu'à pression ambiante, il y a un fort mélange des modes de vibration de K et Si (témoignant d'une hybridation entre les éléments), la position stable de l'atome de potassium étant au centre des cages. Cette instabilité vibrationnelle peut tout à fait correspondre à une réhybridation (donc à un changement dans les interactions avec la cage) et être liée à la transition de phase isostructurale. Encore plus récemment, Kume *et al.* [283] ont étudié par spectroscopie Raman sous pression des clathrates de type I dopés au baryum. Ils observent deux transitions de phase, vers 7 GPa et 15 GPa. La deuxième correspondrait à celle que nous avons détectée. Les vibrations des atomes de baryum à l'intérieur des cages paraissent, là encore, être liées à une transition de phase isostructurale : vers 7 GPa, les pics à faibles nombres d'onde, attribués aux vibrations des atomes de baryum, disparaissent puis semblent réapparaître vers 15 GPa. Nous pensons que les auteurs ont en fait détecté à 7 et 15 GPa le début et la fin de ce qui correspond à la brusque diminution de volume de nos expériences. La disparition du pic de vibration à basse fréquence pourrait ainsi témoigner de la soudaine diminution de la taille effective de l'atome de baryum dans les cages (réhybridation ?), s'accompagnant d'une contraction du clathrate.

Les clathrates présentent donc des phénomènes intéressants, avec en particulier une transition isostructurale difficile à comprendre. Cette transition se manifeste par un changement dans la dérivée première du volume de la maille du cristal par rapport à la pression (donc une divergence dans la dérivée seconde), sans qu'il y ait de réelle discontinuité de volume : la transition serait donc du second ordre. Il s'agirait ici d'un phénomène exceptionnel de transition isostructurale du deuxième ordre.

Cette étude a montré que les clathrates de silicium sont des matériaux très peu compressibles, pouvant être stables jusqu'à de très hautes pressions. Par conséquent, ils pourraient mener à des applications dans le domaine des matériaux ultra-durs. Remarquons à ce propos que les clathrates de carbone, s'ils étaient synthétisés, devraient être aussi durs (voire plus) que le diamant. Enfin, nous avons également vu que le dopage a des répercussions sur le comportement des clathrates et que certains phénomènes dépendent beaucoup des interactions hôte-invité.

### III.2 Dimérisation du sodium dans $\text{Na}_x\text{Si}_{34}$

Nous avons poursuivi l'étude de F. Brunet *et al.* [118] concernant le déplacement des atomes de sodium dans les cages  $\text{Si}_{28}$  du clathrate de type II  $\text{Na}_2\text{Si}_{34}$  (que l'on peut également noter  $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$ ). L'étude par EXAFS, au seuil du sodium, de ce clathrate où seules les cages de  $\text{Si}_{28}$  sont occupées a mis en évidence un déplacement du sodium d'environ  $1,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$ , du centre des cages vers une face hexagonale. Nous aimerions savoir si ce déplacement perdure ou change avec la quantité de dopant.

#### Résultats d'EXAFS

Nous avons effectué des mesures d'EXAFS sur un nouvel échantillon de clathrate de stœchiométrie  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ . Dans ce cas, toutes les cages sont occupées par des atomes de sodium. Les données cristallographiques attendues et généralement admises dans la littérature sont recensées dans le tableau 14.

Nom	Clathrate II $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$						
Groupe d'espace	$Fd\bar{3}m$ , origine au centre $\bar{3}m$						
Paramètre de maille <sup>a</sup>	14,6429 Å						
	$x$	$y$	$z$				
Positions $x, y, z^a$ ,	Si	1/8	1/8	1/8	$4\bar{3}m$	8	a
symétrie ponctuelle,	Si	0,7827	0,7827	0,7827	$3m$	32	e
nombre de positions,	Si	0,8169	0,8169	0,6288	$m$	96	g
notation de Wyckoff	Na	0	0	0	$\bar{3}m$	16	c
	Na	3/8	3/8	3/8	$4\bar{3}m$	8	b

<sup>a</sup>D'après Reny *et al.* [83].

TAB. 14 – Données cristallographiques de  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$  avec les atomes de sodium au centre des cages. Pour  $\text{Na}_2\text{Si}_{34}$ , il suffit d'enlever l'atome en  $(0, 0, 0)$ .

Les mesures d'EXAFS ont été réalisées au LURE, au seuil d'absorption K du sodium. Les spectres ont été acquis en mode de détection de fluorescence<sup>166</sup> pour trois températures différentes : 20 K, 100 K et 300 K. Nous avons pris soin de bien préparer les échantillons en nettoyant la poudre de clathrate avec de l'acide fluorhydrique (pour éliminer le  $\text{SiO}_2$ ), tout en chauffant à  $80^\circ\text{C}$ . La poudre a ensuite été séchée sous flux d'azote puis laminée sur une feuille d'indium, elle-même posée sur le porte-échantillon en cuivre.

Les différents spectres étant sensiblement identiques, nous ne présentons ici que celui obtenu à 20 K. Le spectre d'absorption est bien structuré et donne le signal EXAFS de la figure 60 après extraction. Comme on le voit sur la figure 61, le seuil d'absorption (région XANES) présente deux pics, séparés d'environ 5 eV.

<sup>166</sup>Nous avons également collecté le courant électronique total, mais les spectres sont moins exploitables.

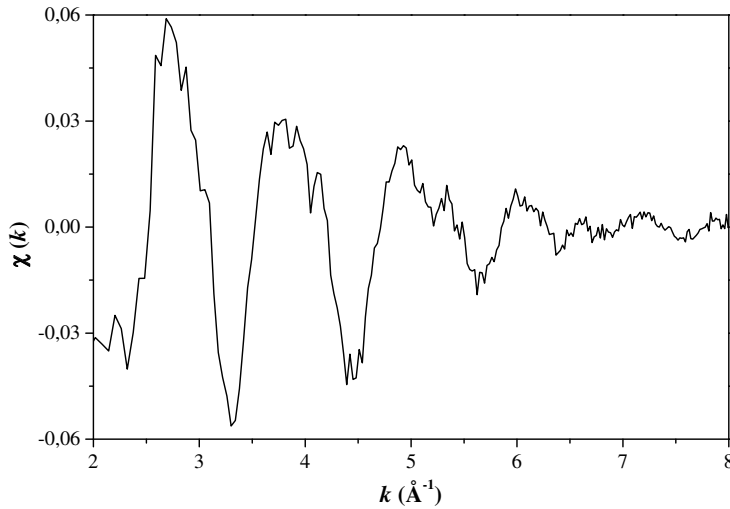


FIG. 60 – Signal EXAFS expérimental de  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ .

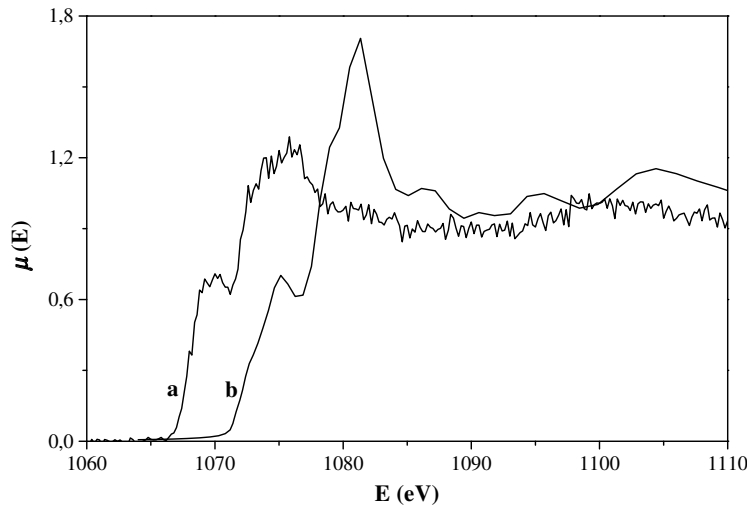


FIG. 61 – Spectre XANES expérimental (courbe a) et simulé (courbe b) de  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ .

On peut d'abord penser qu'il s'agit d'un double seuil correspondant à du sodium dans deux environnements différents. Les simulations d'EXAFS avec FEFF8 ne donnent pas une telle différence de l'énergie de seuil pour les deux types de sodium dans le clathrate ( $\text{Na@Si}_{20}$  et  $\text{Na@Si}_{28}$ ). De plus, on observe également ce « double seuil » sur les spectres d'absorption de Brunet *et al.* [118], où il n'y a qu'un seul type de Na dans le clathrate. Les simulations de différentes impuretés possibles, telles que NaSi et NaF, ne sont pas non plus en accord avec le spectre expérimental. Il s'avère en fait que cette structure très particulière du seuil d'absorption est bien uniquement due au clathrate. En effet, comme le montre la figure 61, une simulation du spectre XANES à l'aide de FEFF8 reproduit de façon convaincante les deux pics séparés d'environ 5 eV. Il existe un léger décalage en énergie entre les spectres expérimental et simulé, qui reste tout à fait dans la marge d'erreur habituelle. L'intensité du deuxième pic d'absorption est également trop grande dans le cas de la simulation mais l'accord est qualitativement très bon. Pour l'extraction du signal EXAFS expérimental, nous avons utilisé le point d'inflexion du deuxième pic du seuil d'absorption comme  $E_0$ .

Nous avons essayé de reproduire le spectre EXAFS expérimental par simulation avec FEFF8. Nous avons utilisé un clathrate avec un paramètre de maille de 14,62 Å.

Cette valeur, tirée de [21], est valable pour un clathrate de type II vide. Nous avons vérifié que l'on obtient quasiment les mêmes résultats avec une valeur de 14,705 Å, valeur tirée de [120]. Nous cherchions à savoir si les atomes de sodium des cages de  $\text{Si}_{28}$  et de  $\text{Si}_{20}$  se déplaçaient et, le cas échéant, quel était leur déplacement.

L'échantillon comportant deux types d'atomes de sodium absorbants, nous avons simulé séparément l'absorption de  $\text{Na@Si}_{20}$  et de  $\text{Na@Si}_{28}$ . Il nous a tout d'abord fallu déterminer les potentiels de diffusion des différents atomes et nous avons effectué de nombreux tests. Dans le clathrate considéré, comme cela est rappelé dans le tableau 14, il y a trois types d'atomes de silicium non équivalents et deux types d'atomes de sodium, auxquels il faut ajouter le sodium absorbant. On pourrait donc utiliser six potentiels atomiques différents<sup>167</sup>, ce qui représente un nombre important lorsqu'il s'agit de les déterminer de façon auto-cohérente. De plus, lorsqu'on déplace un atome de sodium, il faudrait en toute rigueur recalculer les potentiels qui peuvent être modifiés. Par ailleurs, le déplacement de l'atome absorbant est, en principe, associé à un déplacement de tous les atomes de sodium du même type, qu'il est difficile de prédire à l'échelle du cristal<sup>168</sup>. Nos tests nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- les potentiels calculés de façon non auto-cohérente donnent des résultats qui diffèrent notablement de ceux obtenus à l'aide de potentiels auto-cohérents<sup>169</sup> ;
- prendre un seul potentiel pour tous les atomes de silicium ou trois potentiels différents ne change quasiment pas les spectres ;
- le potentiel d'un Na dans une cage de  $\text{Si}_{28}$  donne presque les mêmes résultats que celui d'un Na dans une cage de  $\text{Si}_{20}$  ;
- le potentiel d'un atome de sodium au centre d'une cage (déterminé de façon auto-cohérente) donne pratiquement les mêmes résultats que celui d'un atome déplacé<sup>170</sup> (également déterminé de façon auto-cohérente) ;
- déplacer uniquement l'atome de sodium absorbant donne quasiment les mêmes résultats que lorsqu'on déplace les atomes de sodium voisins<sup>171</sup> ou tous les atomes de sodium.

Ceci montre que l'EXAFS n'est sensible qu'à l'environnement véritablement local de l'atome absorbant. En conséquence, les résultats que nous présentons ici ont été obtenus avec quatre potentiels différents (Na absorbant,  $\text{Na@Si}_{20}$ ,  $\text{Na@Si}_{28}$  et Si), déterminés de façon auto-cohérente, l'atome de sodium absorbant étant situé au centre d'une cage de  $\text{Si}_{28}$ , les autres atomes de sodium étant également au centre des cages.

Comme dans le cas de  $\text{C}_{60}+\text{Si}$ , nous avons utilisé un minimum de paramètres ajustables que nous avons optimisés manuellement. Nous avons ajusté le déplacement des atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{20}$  et de  $\text{Si}_{28}$  et le décalage de l'énergie

<sup>167</sup> On pourrait même en considérer plus en prenant un potentiel différent pour les atomes de silicium voisins du sodium absorbant.

<sup>168</sup> C'est-à-dire que l'on ne sait pas dans quelle direction vont se déplacer les atomes de sodium d'une cage à l'autre.

<sup>169</sup> Il s'agit surtout d'un problème de détermination du niveau de Fermi, ce qui a pour effet de décaler le spectre EXAFS.

<sup>170</sup> Pour des déplacements raisonnables bien évidemment. Nous l'avons vérifié pour un déplacement de 2 Å vers un hexagone d'une cage  $\text{Si}_{28}$ .

<sup>171</sup> De façon à former un « dimère » de sodium par exemple.

de seuil  $\Delta E_0$ . Nous n'avons pas utilisé de facteur de Debye-Waller, mais nous avons normé les  $g(r)$  pour les comparer à la pseudo-distribution radiale de paire expérimentale, ce qui revient à utiliser un facteur de réduction d'amplitude  $S_0^2$ . Pour obtenir le spectre total, on somme la contribution des atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{28}$  et de ceux des cages de  $\text{Si}_{20}$ , ces derniers étant deux fois plus nombreux que les précédents. Remarquons que l'énergie de seuil calculée n'est pas tout à fait la même pour les deux types d'atomes de sodium. L'échelle des  $k$  n'est donc pas équivalente dans les deux cas et il faut recalibrer les  $\chi(k)$  puisqu'on n'utilise qu'une seule énergie de seuil pour l'extraction du spectre expérimental.

Nous avons trouvé que les atomes de sodium restent au centre des cages  $\text{Si}_{20}$  tandis qu'ils se déplacent vers les faces hexagonales des cages  $\text{Si}_{28}$ . Comme deux cages de  $\text{Si}_{28}$  adjacentes partagent une face hexagonale, cela signifie que les atomes de sodium se déplacent en direction d'un atome de sodium dans une cage de  $\text{Si}_{28}$  voisine. L'accord avec l'expérience est mauvais lorsque les atomes de sodium sont au centre des cages  $\text{Si}_{28}$ , tandis qu'il est bon lorsqu'ils sont déplacés de 2 Å, comme on peut le voir sur la figure 62. On obtient un bon accord avec  $\Delta E_0 = -3 \text{ eV}$ <sup>172</sup>.

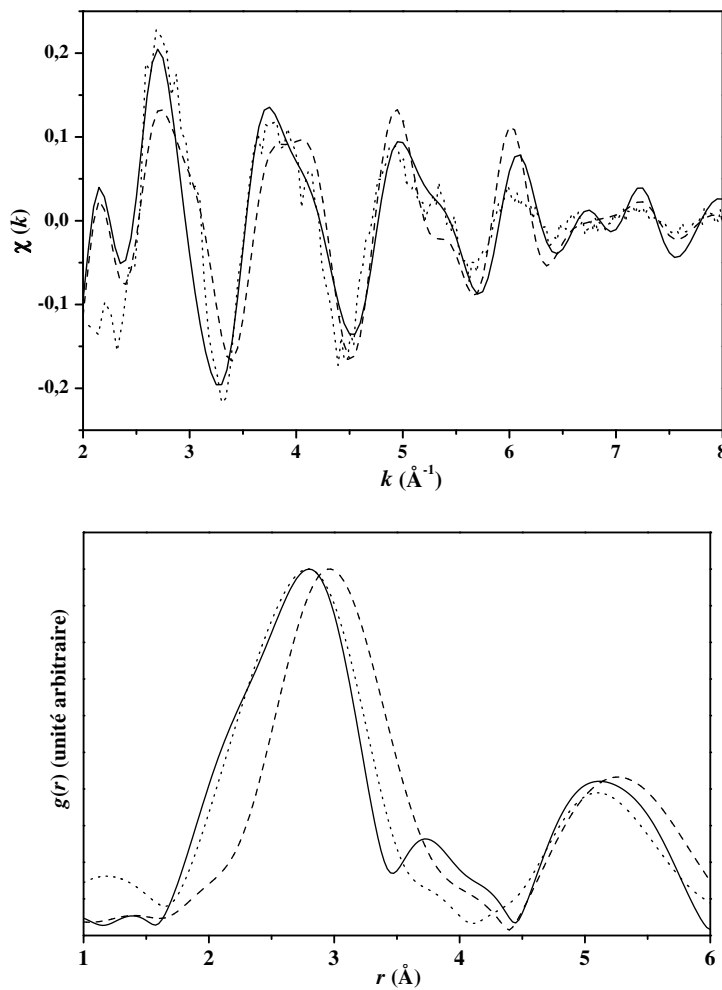


FIG. 62 –  $\chi(k)$  et  $g(r)$  de  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$  : spectre expérimental (pointillés), simulation avec les atomes de sodium au centre des cages (tirets) et avec les atomes de sodium déplacés de 2 Å vers un hexagone des cages de  $\text{Si}_{28}$  (trait plein).

<sup>172</sup>Ceci correspond à une diminution de l'énergie de seuil lors de l'extraction du signal EXAFS expérimental. Comme on a pris le point d'inflexion du second pic, cela revient à prendre pour  $E_0$  une valeur plus proche du premier pic, c'est-à-dire du début de l'absorption X.

On observe que le spectre (aussi bien  $\chi(k)$  que  $g(r)$ ) est dominé par le signal dû aux atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{20}$ , qui sont deux fois plus nombreux que ceux dans les cages de  $\text{Si}_{28}$ . On peut alors dire avec certitude que les atomes de sodium restent au centre des cages de  $\text{Si}_{20}$ , tandis qu'il est plus délicat de quantifier le déplacement des atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{28}$ , qui se manifeste par un épaulement dans le pic de premiers voisins. Même s'il est clair qu'il y a un déplacement, la valeur de 2 Å est peu fiable. En effet, celle-ci correspond alors à une distance Na-Na de 2,33 Å qui est bien inférieure à la distance de liaison dans un dimère de  $\text{Na}_2$  gazeux (3,08 Å). L'incertitude sur la valeur du déplacement peut être estimée à 0,5 Å dans le cas de  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ , contre 0,2 Å pour  $\text{Na}_2\text{Si}_{34}$  où seules les cages de  $\text{Si}_{28}$  sont remplies. Dans ce cas étudié précédemment, le déplacement apparaît très clairement, comme on peut le voir sur la figure 63 et la détermination de sa valeur (1 Å) peut se faire de façon plus fiable<sup>173</sup>.

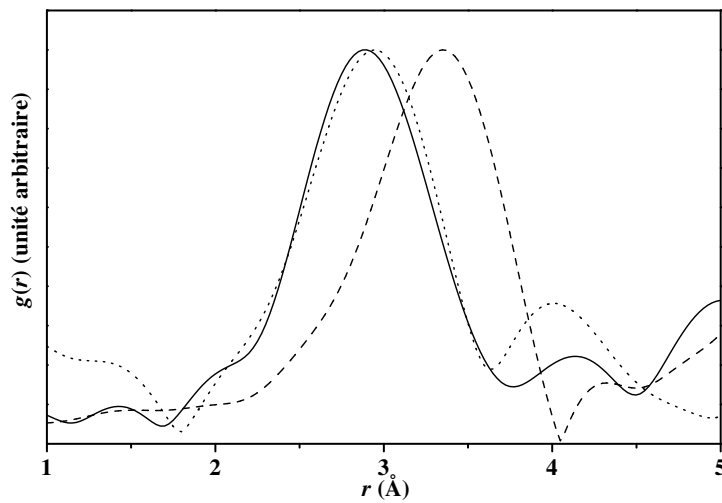


FIG. 63 –  $g(r)$  de  $\text{Na}_2\text{Si}_{34}$  : spectre expérimental (pointillés), simulations avec les atomes de sodium au centre des cages de  $\text{Si}_{28}$  (tirets) et avec les atomes de sodium déplacés de 1 Å vers un hexagone des cages de  $\text{Si}_{28}$  (trait plein).

Il apparaît donc que, contrairement à ce qui est admis dans la littérature, les atomes de sodium ne restent pas au centre des cages de  $\text{Si}_{28}$  dans les deux échantillons de clathrates avec des stœchiométries différentes. Ils se déplacent vers une cage de  $\text{Si}_{28}$  adjacente, ce qui a pour effet de modifier la symétrie du clathrate. Rappelons cependant que l'EXAFS ne nous donne ici qu'une information sur l'environnement local des atomes de sodium. Afin de mieux comprendre ce déplacement, nous avons cherché à le reproduire à l'aide de simulations *ab initio*.

### Simulations *ab initio*

Nous avons voulu comparer l'énergie totale des clathrates  $\text{Na}_2\text{Si}_{34}$  et  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$  avec les atomes de sodium déplacés ou non. Nous avons eu des difficultés à faire ces calculs avec SIESTA, dont les résultats dépendaient fortement de l'échantillonnage en points  $k$  et semblaient peu fiables.

<sup>173</sup>Le déplacement peut tout à fait être différent dans les deux échantillons de clathrates de stœchiométries différentes.



Damien Connétable (LPMCN), de son côté, a calculé l'énergie totale ainsi que la densité d'états des phonons pour ces clathrates. Il a utilisé le code PWSCF [284], qui est basé sur une approche de pseudo-potentiels et l'utilisation d'ondes planes. Les phonons sont calculés dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, implémentée dans le code PWSCF, uniquement en  $k = \Gamma$ . Dans le cas de  $\text{Na}_2\text{Si}_{34}$ , il observe des modes de vibration associés aux atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{28}$ , avec une fréquence « imaginaire » (*i.e.* une constante de force négative). Ceci révèle que la position au centre des cages est instable pour le sodium, puisqu'il y a diminution de l'énergie du système lorsqu'il s'en écarte. On trouve également qu'un déplacement de 0,25 Å vers un hexagone correspond à un léger gain en énergie (1 meV).

Dans le cas de  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ , les énergies des modes de vibration correspondant aux atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{28}$  sont très faibles, de l'ordre de  $25 \text{ cm}^{-1}$ . Cela signifie qu'un atome de sodium au centre d'une cage de  $\text{Si}_{28}$  se trouve dans un puits de potentiel quasiment plat. Ainsi, il peut se déplacer dans la cage de  $\text{Si}_{28}$  sur des distances relativement grandes, sans que l'énergie totale du système ne s'en ressente trop. On trouve également une énergie de 125 à  $150 \text{ cm}^{-1}$  pour les modes de vibration associés aux atomes de sodium des cages de  $\text{Si}_{20}$ .

Pour les deux clathrates, les modes de vibration du sodium sont bien dissociés de ceux du réseau silicium. En effet, on retrouve bien des modes ayant les symétries attendues pour le réseau de sodium seul et dont les vecteurs propres (coordonnées normales de vibration) correspondent presque uniquement à un déplacement des atomes de sodium. Dans le cas des atomes de sodium des cages de  $\text{Si}_{20}$ , il existe cependant un léger mélange et on trouve des modes mixtes où à la fois les atomes de sodium et de silicium se déplacent, mais dans des rapports d'amplitude très différents. De plus, les modes associés au sodium ne dispersent quasiment pas, contrairement à ceux du silicium. On trouve qu'il y a finalement très peu d'interactions entre les atomes de sodium : les modes de vibration où la distance entre deux voisins varie ont presque la même énergie que ceux où la distance ne change pas. Cependant, l'interaction, même faible, existe bel et bien puisque la présence d'atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{20}$  perturbe les modes de vibration des sodiums des cages de  $\text{Si}_{28}$  et leur énergie devient positive dans le cas de  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ .

Nous avons alors décidé de restreindre notre étude à un « morceau » de clathrate, en utilisant une ou deux cages  $\text{Si}_{20}$  ou  $\text{Si}_{28}$ . Nous avons utilisé les positions exactes du cristal<sup>174</sup> pour les atomes de silicium et nous avons utilisé des atomes d'hydrogène pour passiver les liaisons pendantes et ainsi simuler le cristal entier. Dans un premier temps, nous avons laissé les atomes d'hydrogène relaxer, les autres atomes gardant leur position fixée. Nous avons considéré les cages  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ ,  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$ ,  $\text{Si}_{50}\text{H}_{44}$  (*i.e.* deux cages  $\text{Si}_{28}$  adjacentes) et  $\text{Si}_{43}\text{H}_{38}$  (*i.e.* une cage  $\text{Si}_{28}$  et une cage  $\text{Si}_{20}$  adjacente), remplies d'atomes de sodium. Ces systèmes sont représentés sur la figure 64.

Les simulations sont faites avec SIESTA, en LDA, avec une base double- $\zeta$  (DZ) pour l'hydrogène et double- $\zeta$  polarisée (DZP) pour le sodium et le silicium. On utilise une cellule unitaire cubique à faces centrées, de paramètre de maille 200 bohrs et la grille de l'espace réel est équivalente à une énergie de coupure de 80 Ry en ondes planes. Étudier un atome de sodium dans une seule cage revient à simuler un atome de sodium dans le clathrate sans voisin dans les cages adjacentes, alors qu'avec deux cages adjacentes, on étudie l'influence d'un sodium voisin.

<sup>174</sup>Valeurs tirées de [21], p. 82.

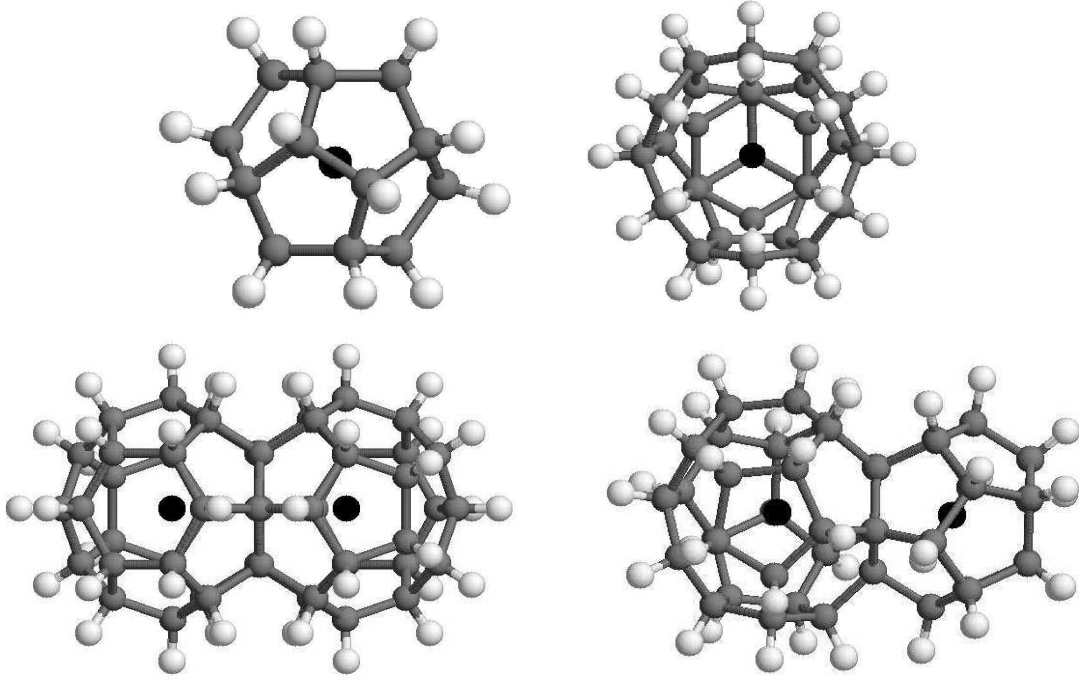


FIG. 64 – Différents systèmes étudiés :  $\text{Na@Si}_{20}\text{H}_{20}$ ,  $\text{Na@Si}_{28}\text{H}_{28}$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_{50}\text{H}_{44}$  et  $\text{Na}_2\text{Si}_{43}\text{H}_{38}$ .

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale lorsqu'on déplace l'atome (ou les atomes) de sodium, le reste du système (les atomes de silicium et d'hydrogène) étant gelé. Dong *et al.* [25] ont procédé de la sorte pour étudier le déplacement des atomes de dopant dans les cages d'un clathrate de germanium. Dans une cage de  $\text{Si}_{20}$ , nous avons déplacé l'atome de sodium en direction du centre d'une face pentagonale, tandis que dans les cages de  $\text{Si}_{28}$ , nous l'avons déplacé en direction du centre d'une face pentagonale ou hexagonale.

La figure 65 donne les courbes obtenues pour le déplacement de l'atome de sodium dans les cages  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$  et  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$ . Dans les deux cas, le minimum énergétique est obtenu avec l'atome de sodium au centre des cages. En revanche, le puits de potentiel apparaît très plat dans le cas de  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$ , que le sodium soit déplacé vers un pentagone ou un hexagone (comparer l'échelle en énergie de  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$  avec celle de  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$ ). Le couplage du sodium avec les atomes de silicium est plus faible dans le cas des grandes cages.

On peut faire un ajustement parabolique des courbes d'énergie en écrivant

$$E = E_0 + \frac{1}{2}K(Q - Q_0)^2 \quad \text{et} \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

où  $K$  est la constante de force du potentiel,  $Q$  la coordonnée normale de vibration, l'indice 0 se référant à sa valeur d'équilibre,  $\omega$  la fréquence de vibration et  $\mu$  la masse réduite. Pour un atome de sodium dans une cage, on a simplement  $\mu = m_{\text{Na}}$  et  $Q - Q_0 = d$ ,  $d$  étant le déplacement de l'atome de sodium par rapport au centre. On trouve une énergie de 15,9 meV ( $128 \text{ cm}^{-1}$ ) pour la vibration de  $\text{Na@Si}_{20}\text{H}_{20}$  et 2,7 meV ( $22 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le cas de la vibration vers un hexagone de  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$ .

Pour étudier l'influence des atomes de sodium voisins, nous avons considéré les systèmes avec deux cages adjacentes. Dans le cas de deux cages de  $\text{Si}_{28}$ , la figure 66

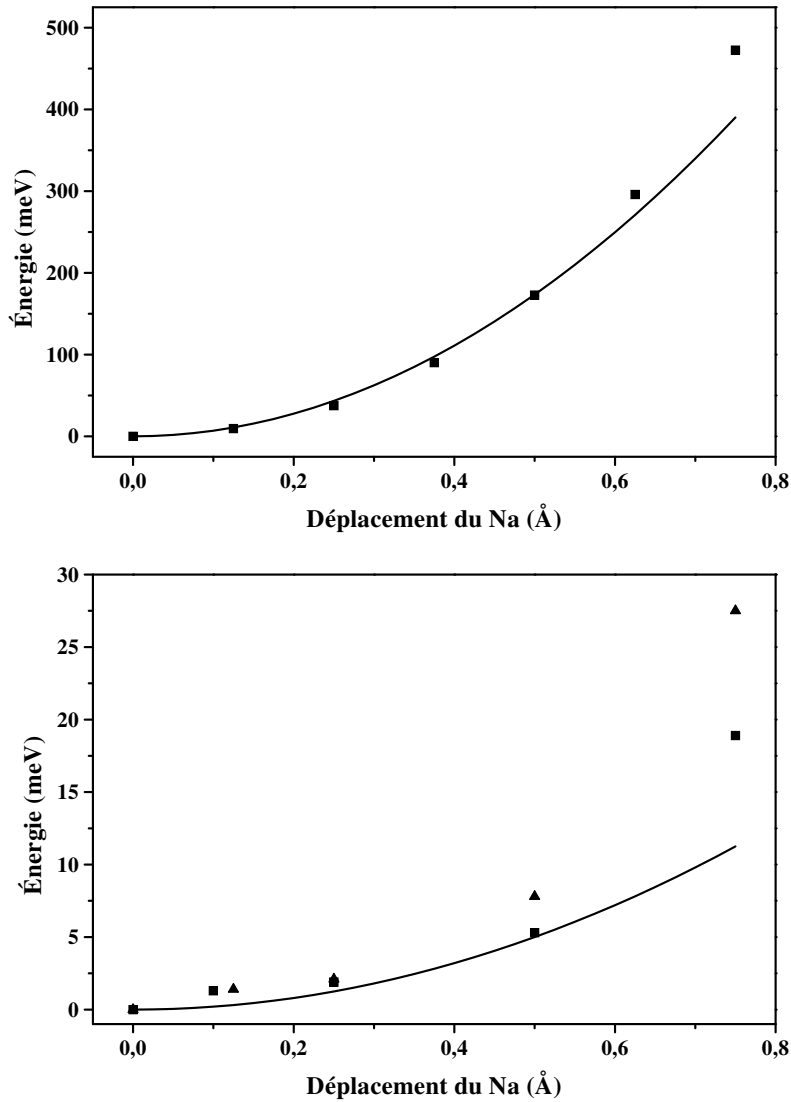


FIG. 65 – En haut : variation d'énergie lorsque l'atome de sodium est déplacé vers le centre d'une face pentagonale de la cage  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$  (carrés). En bas : variation d'énergie lorsque l'atome de sodium est déplacé vers le centre d'une face pentagonale (triangles) ou hexagonale (carrés) de la cage  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$ . Les courbes en trait plein sont des ajustements paraboliques (en bas, vers un hexagone).

donne la variation de l'énergie totale du système lorsque les atomes de sodium sont déplacés l'un vers l'autre de façon symétrique par rapport à la face hexagonale commune des deux cages.

On voit que la position des atomes de sodium au centre des cages n'est pas stable : le minimum énergétique est atteint pour un déplacement de  $0,65 \text{ \AA}$ . Dans ce cas, la distance Na-Na n'est plus que de  $5,0 \text{ \AA}$  au lieu de  $6,3 \text{ \AA}$  lorsque les atomes sont au centre des cages. La différence d'énergie entre le minimum et le système avec les atomes de sodium au centre des cages est de  $70 \text{ meV}$ , ce qui est supérieur à  $kT$  à température ambiante et est donc tout à fait significatif. Un ajustement parabolique autour du minimum donne cette fois une énergie de  $8,7 \text{ meV}$  pour la vibration qui consiste à approcher ou éloigner les atomes de sodium, de façon symétrique. On a alors dans la formule ci-dessus  $\mu = m_{\text{Na}}/2$  et  $Q - Q_0 = 2d$ . Pour s'assurer que ce

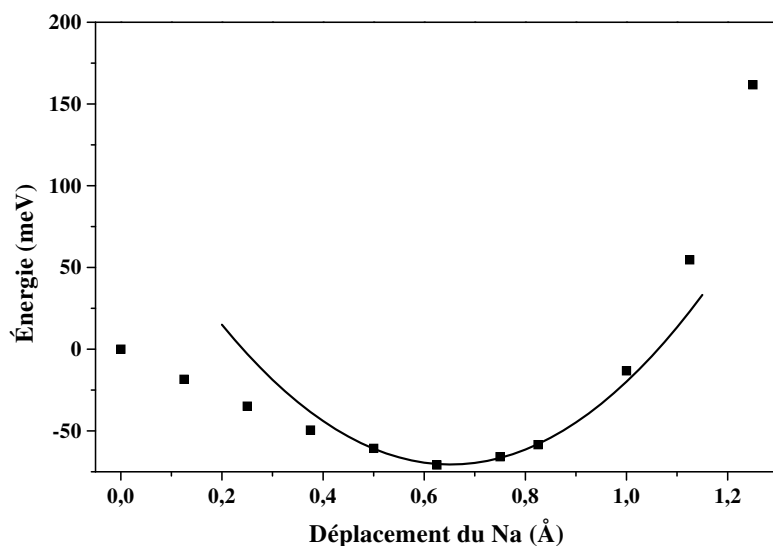


FIG. 66 – Variation d'énergie lorsque les atomes de sodium de  $\text{Na}_2\text{Si}_{50}\text{H}_{44}$  sont rapprochés de façon symétrique (carrés) et ajustement parabolique (trait plein).

déplacement n'était pas un artefact de calcul, nous avons vérifié qu'il est bien obtenu lorsque tout le système est libre de relaxer, en LDA et en GGA. Dans les deux cas, on retrouve bien un déplacement, la distance Na-Na d'équilibre étant de 5,1 Å en LDA et de 5,2 Å en GGA.

Nous avons également considéré le système  $\text{Na}_2\text{Si}_{43}\text{H}_{38}$  qui correspond à une cage  $\text{Si}_{28}$  et une cage  $\text{Si}_{20}$  adjacente. Dans ce cas, comme le pentagone partagé par les deux cages n'appartient pas à un plan de symétrie et comme l'atome de sodium peut difficilement se déplacer dans la petite cage de  $\text{Si}_{20}$ , nous l'avons laissé au centre et nous avons calculé la variation d'énergie du système en ne bougeant que le sodium de la cage de  $\text{Si}_{28}$ . Lorsqu'on le déplace vers le pentagone commun aux deux cages, on obtient la courbe de la figure 67.

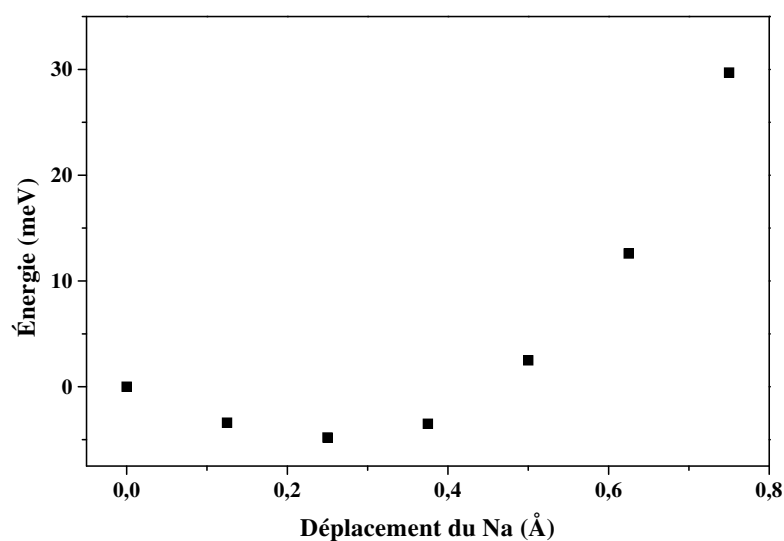


FIG. 67 – Variation d'énergie lorsque l'atome de sodium dans la cage  $\text{Si}_{28}$  de  $\text{Na}_2\text{Si}_{43}\text{H}_{38}$  est déplacé vers celui situé au centre de la cage  $\text{Si}_{20}$ .

Comme dans le cas de cages de  $\text{Si}_{28}$  adjacentes, la présence d'un atome de sodium voisin rend la position au centre de la cage de  $\text{Si}_{28}$  instable. Cependant, dans ce cas le puits de potentiel est beaucoup moins profond (environ 5 meV) et le déplacement à l'équilibre moins important (environ 0,3 Å). Pour voir s'il était juste de laisser l'atome de sodium au centre de la cage de  $\text{Si}_{20}$ , nous avons calculé l'énergie du système en laissant relaxer uniquement les deux atomes de sodium. Le système évolue de façon à les déplacer de 0,32 Å dans la cage de  $\text{Si}_{28}$  et de 0,17 Å dans la cage de  $\text{Si}_{20}$ , le gain énergétique étant de 21 meV par rapport à la situation avec les atomes de sodium au centre. Comme on pouvait s'y attendre, le déplacement de l'atome de sodium dans la cage de  $\text{Si}_{20}$  est moindre que celui dans la cage de  $\text{Si}_{28}$  mais est finalement significatif. En revanche, ces déplacements représentent un gain en énergie relativement faible, inférieur à  $kT$  à température ambiante.

## Discussion

Les expériences d'EXAFS montrent de façon claire que les atomes de sodium ne restent pas au centre des cages de  $\text{Si}_{28}$  mais elles ne peuvent donner que des informations locales : on ne sait pas si les déplacements des atomes de sodium voisins sont corrélés et en particulier si les atomes de sodium « dimérisent ».

Les calculs *ab initio* peuvent alors aider à mieux comprendre ce phénomène de déplacement des atomes de sodium. On a signalé qu'un calcul sur le clathrate complet était difficile et, même si l'on trouve des phonons « imaginaires », le déplacement expérimental n'a pour l'instant pas pu être reproduit par le calcul. Signalons que dans une étude récente de Dong *et al.* [25], un comportement similaire, avec des phonons « imaginaires » ou quasi-nuls, a été obtenu à partir de calculs *ab initio* sur un clathrate de germanium dopé avec des alcalins. Cependant, les auteurs ne se sont intéressés qu'aux phonons, en vue d'éventuelles applications thermoélectriques et n'ont pas abordé la question de la dimérisation entre voisins. Par ailleurs, comme nous en avons déjà discuté lors de l'étude des clathrates de type I sous haute pression, la transition isostructurale semble corrélée au fait que la position des dopants au centre des cages devient instable, du moins dans le cas de  $\text{K}_8\text{Si}_{46}$  [282]. Là encore, l'origine de l'instabilité (interactions entre dopants voisins?) n'a pas été discutée. Nous nous sommes alors tournés vers un sous-système plus accessible à nos calculs, en espérant garder les ingrédients essentiels au déplacement des atomes de sodium dans le clathrate.

On peut commencer par s'interroger sur la pertinence de l'utilisation des cages hydrogénées comme on l'a fait. De tels sous-systèmes ne font intervenir que l'environnement local des atomes de sodium et l'on perd les interactions à longue portée et l'effet de l'ordre cristallin. Cependant, comme on l'a dit à propos des phonons calculés sur le clathrate complet, il y a un découplage entre les modes de vibration du sodium et ceux du réseau de silicium, avec une très faible dispersion des modes du sodium. Cela signifie qu'en ce qui concerne les vibrations, les atomes de sodium interagissent peu entre eux et avec le silicium. Les interactions locales vont donc être prépondérantes. En outre, au niveau de la structure électronique, comme on le verra plus loin, on retrouve pour les cages hydrogénées des caractéristiques similaires à celles du clathrate complet.

Par ailleurs, nous sommes confortés dans l'idée qu'il est légitime de considérer uniquement l'environnement local par le fait que l'on trouve un bon accord entre

les énergies des phonons calculés sur le clathrate complet et celles des vibrations estimées à partir du calcul sur une simple cage hydrogénée. L'énergie de la vibration des atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{20}$  est même en bon accord avec l'expérience où l'on trouve 18 meV par diffusion de neutrons [285] et 15 ou 16 meV par spectroscopie Raman [286]. Pour ce qui est de la vibration des atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{28}$ , on trouve expérimentalement une énergie de 6,6 meV par diffusion de neutrons [285], en assez bon accord avec la valeur de 8,7 meV obtenue avec les atomes de sodium déplacés dans les cages hydrogénées. Avec une seule cage de  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$  et le sodium au centre, l'énergie de la vibration serait de 2,7 meV, ce qui est en moins bon accord. Ceci est donc un élément expérimental supplémentaire qui tend à prouver que les atomes de sodium se déplacent dans les cages de  $\text{Si}_{28}$ .

Regardons maintenant comment évolue la structure électronique avec le déplacement des atomes de sodium. Dans un premier temps, nous avons regardé l'effet de l'introduction d'un atome de sodium au centre d'une cage  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$  ou de deux cages adjacentes  $\text{Si}_{50}\text{H}_{44}$ .

D'après les densités d'états électroniques<sup>175</sup> de la figure 68, on observe que l'introduction du sodium au centre des cages ne perturbe quasiment pas la bande de valence, constituée uniquement d'états du silicium (et de l'hydrogène). En revanche, la bande de conduction est largement modifiée avec, en particulier, l'apparition d'un état dans le gap (écart HOMO-LUMO dans le cas des cages vides). On pourrait penser qu'il s'agit d'un état atomique du sodium mais cela signifierait qu'il n'y a aucune interaction entre les atomes de sodium et la cage de silicium, pas même un transfert de charge<sup>176</sup>, ce qui n'est pas le cas. Il s'agit bien d'un état mixte provenant d'une hybridation des états du sodium avec ceux de la cage vide et qui a pour effet de diminuer la valeur du gap, par levée de dégénérescence d'états initialement situés dans le bas de la bande de conduction.

Ce changement de la densité d'états électroniques peut parfaitement se comprendre puisque, dans le cas d'une cage  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$  avec un atome de sodium au centre, les états du sodium ne peuvent se coupler, par symétrie<sup>177</sup>, qu'avec la bande de conduction de la cage. Il n'est donc pas étonnant que la bande de valence ne soit pas modifiée alors que l'on observe un grand changement de la bande de conduction et une diminution du gap.

On remarque également sur la figure 68 que les densités d'états sont tout à fait comparables dans le cas d'une seule cage hydrogénée ou de deux cages adjacentes. On rencontre également le même phénomène avec un calcul sur un clathrate complet dopé au sodium. De la même façon<sup>178</sup>, les états du sodium ne se couplent qu'avec

<sup>175</sup>Bien qu'il s'agisse ici de niveaux moléculaires, on parlera par abus de langage de densité d'états ainsi que de gap et de bande de valence ou de conduction. Les densités d'états électroniques représentées ici sont obtenues par un élargissement gaussien, de largeur 0,075 eV, des niveaux moléculaires.

<sup>176</sup>Sans recouvrement d'orbitales, mais avec un transfert de charge (du sodium vers le silicium), l'état atomique du sodium se trouverait au niveau du bas de la bande de conduction de la cage.

<sup>177</sup>Dans le cas de  $\text{Na@Si}_{28}\text{H}_{28}$ , le système appartient au groupe de symétrie  $T_d$ . Les deux derniers états de la bande de valence sont de symétrie E et  $T_1$  et les deux premiers états de la bande de conduction sont de symétrie  $A_1$  et  $T_2$ , ce qui signifie que les états du sodium, de symétrie  $A_1$  (orbitales s) et  $T_2$  (orbitales p) ne peuvent se coupler qu'avec la bande de conduction.

<sup>178</sup>Les symétries ne sont plus les mêmes et dépendent du point  $k$  considéré, mais les conséquences sont similaires.

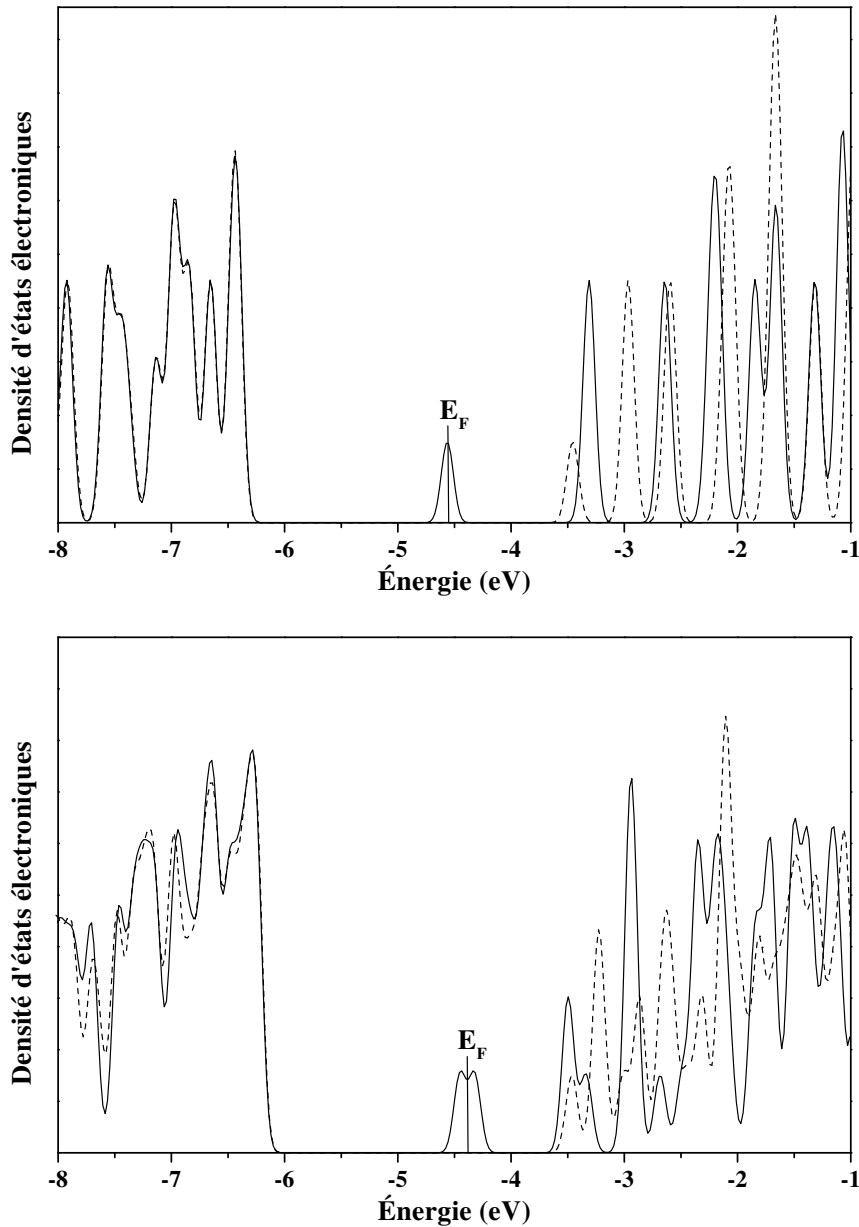


FIG. 68 – En haut : densité d'états électroniques de la cage  $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$  vide (tirets) et avec un atome de sodium au centre (trait plein). En bas : densité d'états électroniques des cages  $\text{Si}_{50}\text{H}_{44}$  vides (tirets) et avec des atomes de sodium au centre (trait plein). Pour la comparaison, on a fait coïncider le haut des bandes de valence, les niveaux de Fermi de  $\text{Na}@Si_{28}\text{H}_{28}$  et de  $\text{Na}_2\text{Si}_{50}\text{H}_{44}$  étant indiqués par un trait.

le bas de la bande de conduction et on observe une diminution du gap, le bas de la bande de conduction étant un état principalement du sodium.

Dans notre cas, l'état situé dans le gap, c'est-à-dire le bas de la bande de conduction du système dopé, n'est qu'à moitié occupé. Comme on l'a dit, c'est un état mixte, mais qui est fortement localisé sur les atomes de sodium. Dans le cas de deux atomes de sodium dans les cages adjacentes ( $\text{Na}_2\text{Si}_{50}\text{H}_{44}$ ), il s'agit en fait de deux états distincts séparés de 0,13 eV et l'origine de cet écart n'est pas claire. Comme on le verra par la suite, il ne semble pas qu'il s'agisse d'une levée de dégénérescence due à l'interaction entre les deux atomes de sodium voisins.

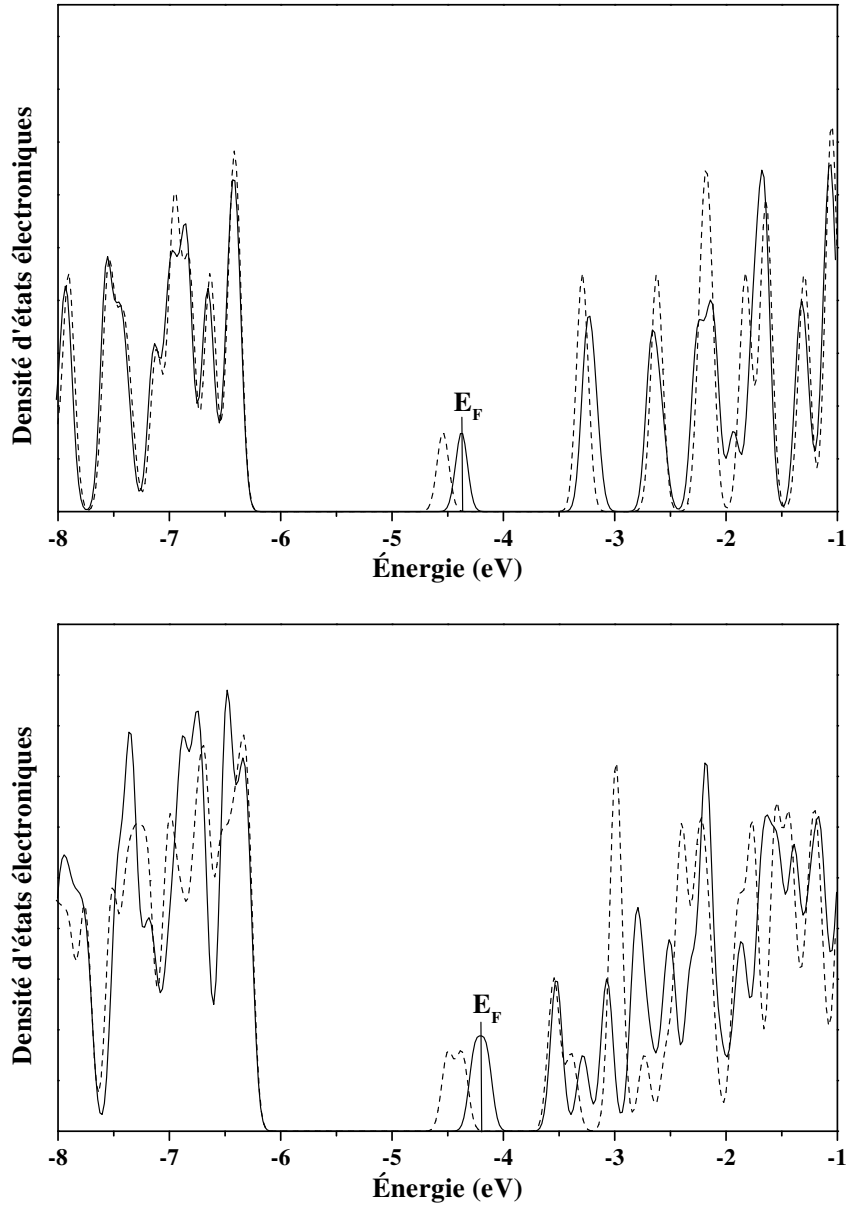


FIG. 69 – En haut : densité d'états électroniques de  $\text{Na@Si}_{28}\text{H}_{28}$  avec l'atome de sodium au centre (tirets) et déplacé de 1 Å vers un hexagone (trait plein). En bas : densité d'états électroniques de  $\text{Na}_2\text{Si}_{50}\text{H}_{44}$  avec les atomes de sodium au centre des cages (tirets) et déplacé de 1 Å l'un vers l'autre (trait plein). Pour la comparaison, on a fait coïncider le haut des bandes de valence, les niveaux de Fermi pour les atomes de sodium déplacés étant indiqués par un trait.

La figure 69 montre l'évolution des densités d'états électroniques lorsque les atomes de sodium sont déplacés de 1 Å vers le centre d'un hexagone. Dans le cas de  $\text{Na@Si}_{28}\text{H}_{28}$ , les bandes de valence et de conduction changent finalement assez peu, même si cette fois, la symétrie brisée autorise un couplage des états du sodium avec la bande de valence. En particulier, les deux niveaux du bas de la bande de conduction (c'est-à-dire le niveau dans le « gap » et le suivant) voient leur énergie augmenter, le plus bas se déplaçant de 0,17 eV. Les changements sont assez minimes pour un tel déplacement qui fait passer la distance moyenne entre le sodium et les atomes de silicium de la face hexagonale de 3,93 Å à 3,18 Å. De plus, comme l'atome



de sodium se rapproche d'atomes de silicium de la cage, on pouvait penser que le recouvrement d'orbitales allait augmenter et ainsi faire descendre le bas de la bande de conduction pour diminuer encore le gap. Or c'est le contraire que l'on observe, ce qui est peut-être dû au fait que le couplage est en réalité moins fort, la position de l'atome de sodium étant moins symétrique.

Pour  $\text{Na}_2\text{Si}_{50}\text{H}_{44}$ , les bandes de valence et de conduction subissent une plus grande modification avec le rapprochement des atomes de sodium. Comme on l'a dit, briser la symétrie permet un couplage entre les atomes de sodium et la bande de valence des cages. De la même façon que pour  $\text{Na@Si}_{28}\text{H}_{28}$ , le bas de la bande de conduction (états dans le « gap ») se déplace vers les hautes énergies et augmente le gap. Le déplacement est ici d'environ 0,23 eV. Enfin, on remarque que l'écart en énergie de ces deux niveaux s'amenuise et passe de 0,13 eV (pour les atomes au centre) à 0,10 eV. Si cet écart en énergie venait d'un couplage entre les deux atomes de sodium, il devrait en toute logique augmenter lorsqu'on les rapproche. Ici, le déplacement est non négligeable et pourtant l'écart évolue faiblement, dans un sens que l'on ne peut expliquer qualitativement.

Essayons à présent de voir si ce déplacement des atomes de sodium est un effet des cages de  $\text{Si}_{28}$ , un effet local ou un effet global du cristal. S'il s'agissait d'un effet de cage, uniquement dû aux premiers voisins silicium des atomes de sodium, alors le déplacement devrait être obtenu pour un atome de sodium isolé à l'intérieur d'une cage  $\text{Si}_{28}$  dans un clathrate. D'après nos calculs *ab initio* sur le sous-système  $\text{Na@Si}_{28}\text{H}_{28}$  (censé rendre compte justement d'un atome de sodium dans un clathrate, sans voisin sodium), l'atome de sodium reste au centre de la cage lorsqu'il est isolé et il ne s'agit donc pas d'un effet de cage. En revanche, un calcul sur un sous-système constitué de deux cages  $\text{Si}_{28}$  adjacentes, avec des atomes de sodium qui ont alors un voisin, est capable de reproduire, de façon quantitativement acceptable, le déplacement observé expérimentalement. Ainsi, il y a bien un effet local et le déplacement peut se comprendre sans avoir à considérer le clathrate dans son ensemble. L'atome de sodium ressent la présence de son voisin situé dans une cage de  $\text{Si}_{28}$  adjacente et il peut suivre sa tendance naturelle à s'en rapprocher<sup>179</sup> puisqu'il peut se déplacer relativement facilement dans les « grandes » cages de  $\text{Si}_{28}$ . Ce déplacement peut être qualifié de *dimérisation*, même s'il faut garder à l'esprit que l'on n'obtient pas à proprement parler de dimère de sodium, mais il s'agit bien d'un déplacement de deux atomes voisins de façon à se rapprocher.

L'EXAFS ne permet pas de faire la différence entre un déplacement non corrélé des atomes de sodium à l'intérieur des cages de  $\text{Si}_{28}$  et une « dimérisation ». Selon toute vraisemblance, il doit y avoir un puits de potentiel dans la direction de chacun des quatre hexagones de la cage  $\text{Si}_{28}$ <sup>180</sup> et on peut penser que les atomes de sodium peuvent éventuellement passer d'un minimum à un autre. Il est difficile de savoir si une dimérisation peut empêcher ces « sauts » d'une position à une autre puisque nous n'avons pas évalué les barrières énergétiques à franchir<sup>181</sup>. Il se peut donc que l'on perde en fait la corrélation des déplacements des atomes de sodium, si la création

<sup>179</sup>Rappelons que la distance Na-Na d'équilibre est d'environ 3,1 Å pour le dimère gazeux et 3,7 Å pour le cristal cubique centré.

<sup>180</sup>Même si les quatre atomes de sodium voisins ne sont pas rapprochés de l'atome de sodium dans la cage que l'on considère.

<sup>181</sup>Si on prend la profondeur du puits de potentiel par rapport à la position centrale, elles peuvent être de l'ordre de 70 meV.

d'un « dimère » n'est pas suffisamment favorable énergétiquement par rapport aux autres minima locaux.

Même si le déplacement est un effet local, quel rôle jouent les atomes de sodium des cages de  $\text{Si}_{20}$  lorsque celles-ci sont occupées? Expérimentalement, on observe un déplacement, que les cages de  $\text{Si}_{20}$  soient remplies ou non. En revanche, on ne peut pas dire si la valeur de ce dernier est la même dans les deux cas et on rappelle qu'il y a une grande incertitude dans sa détermination expérimentale dans le cas de  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ . Pour le calcul sur un clathrate complet, les atomes de sodium des cages de  $\text{Si}_{20}$  modifient légèrement l'énergie des modes de vibration des atomes de sodium des cages de  $\text{Si}_{28}$  et rendent stable la position au centre des cages. D'après nos calculs avec deux cages  $\text{Si}_{28}$  et  $\text{Si}_{20}$  adjacentes, on voit qu'il y a le même effet de « dimérisation » qu'avec deux cages  $\text{Si}_{28}$  adjacentes, mais de façon beaucoup moins prononcée. En effet, le gain énergétique est bien plus grand lorsque l'atome de sodium d'une cage de  $\text{Si}_{28}$  se déplace vers une autre cage de  $\text{Si}_{28}$ . On comprend alors pourquoi les déplacements des atomes de sodium se font de cette façon.

Bien entendu, il est tout à fait probable qu'à l'effet local d'interaction entre atomes de sodium voisins s'ajoute un effet collectif lorsqu'on considère un cristal de clathrate dans son ensemble. Il serait intéressant de faire des expériences d'EXAFS sur un échantillon de clathrate avec une faible stœchiométrie de sodium, de manière à ce que les atomes des cages de  $\text{Si}_{28}$  n'aient pas de voisin sodium dans les cages adjacentes. Avec le sodium réparti de façon homogène dans le clathrate, on pourrait vérifier si le déplacement est bien un effet local qui nécessite la présence d'atomes de sodium voisins.

Regardons maintenant quelles sont les conséquences de ce déplacement du sodium. Tout d'abord, la symétrie du clathrate est modifiée et il nous faut donner une nouvelle description cristallographique des clathrates de type II dopés au sodium. Le problème est que l'on ne sait pas comment les « dimères » de sodium s'organisent dans le cristal. Ils peuvent très bien être orientés de façon aléatoire, ou alors présenter un ordre orientationnel à grande échelle, ce que ni l'EXAFS ni nos calculs ne permettent de savoir. Nous allons envisager deux cas : tous les dimères sont orientés selon la même direction (111), ou bien les dimères sont également répartis selon les quatre directions possibles (111), (11 $\bar{1}$ ), (1 $\bar{1}$ 1) et ( $\bar{1}$ 11). Sur la figure 70 on voit comment le sous-réseau constitué par les atomes de sodium dans les cages  $\text{Si}_{28}$  (qui forme un réseau de type diamant lorsqu'ils sont au centre) se déforme avec la dimérisation.

Dans les deux cas, le clathrate dimérisé ne correspond plus au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et il n'existe pas de groupe d'espace pour le décrire. La façon la plus simple de caractériser les clathrates dimérisés est alors de les considérer comme la superposition d'un réseau  $\text{Na}_4\text{Si}_{34}$  (avec uniquement les cages  $\text{Si}_{20}$  remplies) ou  $\text{Si}_{34}$  (lorsque les cages de  $\text{Si}_{20}$  sont vides) ayant toujours la symétrie  $Fd\bar{3}m$  et du réseau des atomes de sodium des cages de  $\text{Si}_{28}$  dimérisés. Lorsque la dimérisation se fait selon une seule direction, le réseau des  $\text{Na}@Si_{28}$  est alors toujours de symétrie F (cubique à faces centrées) avec une base de deux atomes de sodium, dont les coordonnées sont données dans le tableau 15. En revanche, pour une dimérisation isotrope, selon les quatre directions possibles, le réseau des  $\text{Na}@Si_{28}$  n'a plus qu'une symétrie P (cubique simple) et pour le décrire, les coordonnées des huit atomes de sodium de la maille sont nécessaires (cf. tableau 16).

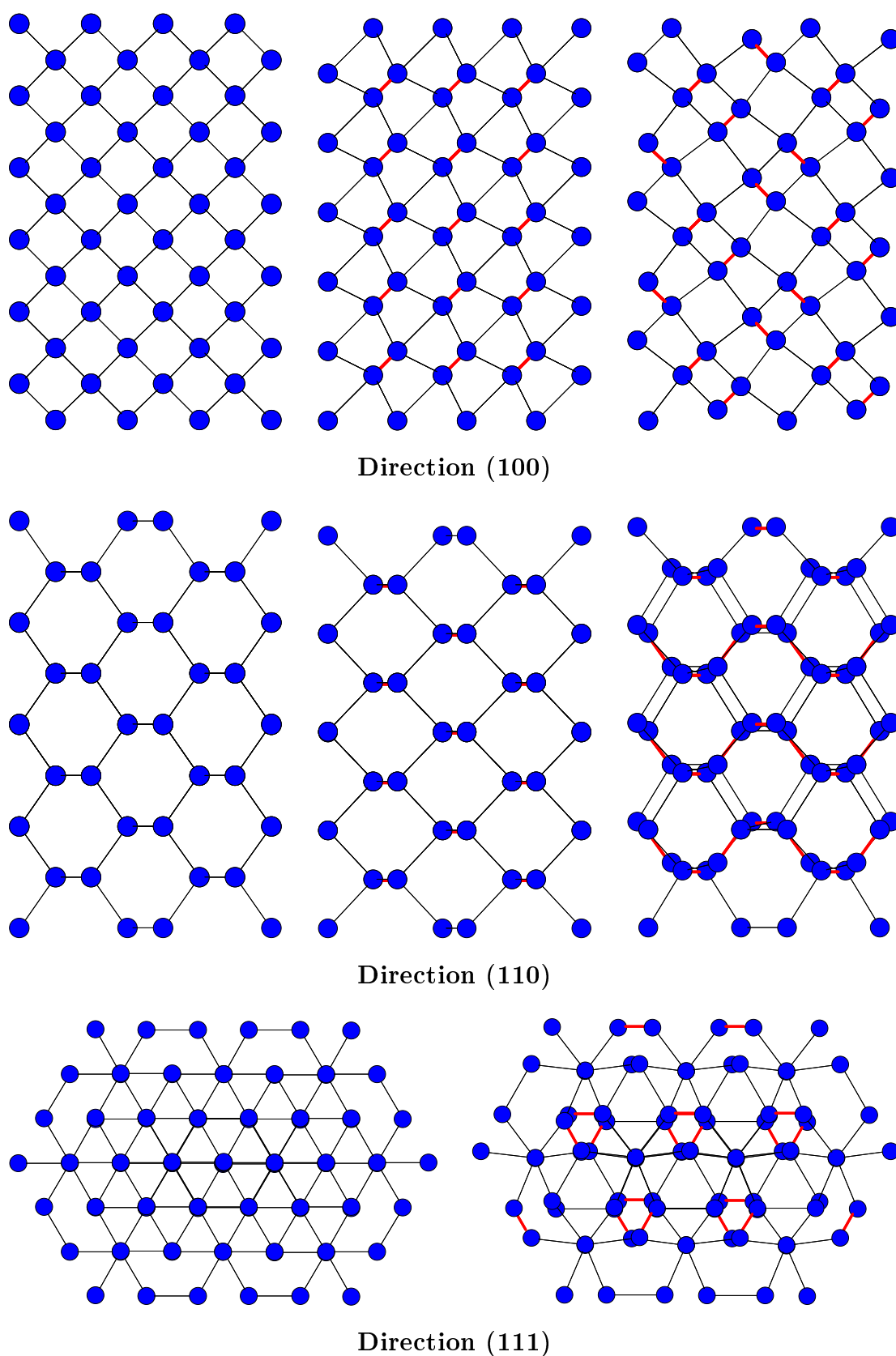


FIG. 70 – Sous-réseaux  $\text{Na@Si}_{28}$  non dimérisé (à gauche) et dimérisé selon une direction (au centre) ou selon les quatre directions (à droite). Pour la vue selon (111), le réseau non dimérisé est identique à celui dimérisé uniquement selon (111). Les liaisons entre les atomes dimérisés (déplacement de  $1 \text{ \AA}$ ) sont en gras.

Type de réseau	F : cubique à faces centrées		
Paramètre de maille	$a = 14,6429 \text{ \AA}$		
Position des atomes	$x$	$y$	$z$
Na :	$\frac{3}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{3}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{3}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$
Na :	$\frac{5}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{5}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{5}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$

TAB. 15 – Données cristallographiques du sous-réseau  $\text{Na@Si}_{28}$  dimérisé selon la direction (111).  $d$  est la valeur du déplacement des atomes de sodium du centre des cages vers un hexagone.

Type de réseau	P : cubique simple		
Paramètre de maille	$a = 14,6429 \text{ \AA}$		
Position des atomes	$x$	$y$	$z$
Na :	$\frac{3}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{3}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{3}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$
Na :	$\frac{5}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{5}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{5}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$
Na :	$\frac{1}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{1}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{5}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$
Na :	$\frac{7}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{3}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{7}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$
Na :	$\frac{5}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{1}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{1}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$
Na :	$\frac{7}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{7}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{3}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$
Na :	$\frac{1}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{5}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{1}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$
Na :	$\frac{3}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{7}{8} - \frac{d}{a\sqrt{3}}$	$\frac{7}{8} + \frac{d}{a\sqrt{3}}$

TAB. 16 – Données cristallographiques du sous-réseau  $\text{Na@Si}_{28}$  dimérisé selon les quatre directions possibles.  $d$  est la valeur du déplacement des atomes de sodium du centre des cages vers un hexagone.

Un tel changement de la structure cristallographique doit avoir des répercussions sur les spectres de diffraction X. Nous avons calculé les diagrammes de diffraction X pour les deux clathrates  $\text{Na}_2\text{Si}_{34}$  et  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$  dimérisés en envisageant les deux cas précédents pour les directions de dimérisation. Nous avons trouvé que les spectres sont très peu sensibles à l'orientation des dimères et les différences sont de l'ordre de l'incertitude sur le spectre expérimental. La dimérisation n'a pas d'effet radical sur les spectres de diffraction : elle ne fait pas apparaître de nouveaux pics qui ne seraient noyés dans le bruit de fond expérimental. L'effet le plus notable est le changement des intensités des pics (333), (531) et (660)<sup>182</sup>, qui sont les trois pics les plus intenses. On observe que le rapport d'intensité  $I(333)/I(531)$  diminue lorsqu'on augmente la valeur du déplacement  $d$ , tandis que  $I(531)/I(660)$  augmente avec  $d$ . Ainsi, il est possible d'améliorer l'accord avec les spectres de diffraction X expérimentaux de Ramachandran *et al.* [84], comme le montre le tableau 17. On ne regarde dans ce tableau que le rapport  $I(333)/I(531)$  puisque le rapport  $I(531)/I(660)$  varie beaucoup selon les conditions de simulation et que l'on peut donc l'ajuster à volonté en adaptant le facteur de température<sup>183</sup>.

	$\text{Na}_2\text{Si}_{34}$ exp. <sup>a</sup>	$\text{Na}_2\text{Si}_{34}$ $d = 0 \text{ \AA}$	$\text{Na}_2\text{Si}_{34}$ $d = 0,65 \text{ \AA}$	$\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ exp. <sup>a</sup>	$\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ $d = 0 \text{ \AA}$	$\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ $d = 0,65 \text{ \AA}$
$I(333)$	1,04	1,44	1,12	1,11	1,34	1,09
$I(531)$		(+39 %)	(+8 %)		(+21 %)	(-2 %)

<sup>a</sup>D'après Ramachandran *et al.* [84].

TAB. 17 – Comparaison des rapports d'intensité des pics de diffraction X de  $\text{Na}_2\text{Si}_{34}$  et  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ , dimérisés ou non, avec l'expérience. On donne entre parenthèses le pourcentage d'écart par rapport à la valeur expérimentale.

Dans l'article de Ramachandran *et al.*, l'accord simulations-expérience n'est pas très satisfaisant au niveau du pic (531) (voir par exemple la figure 9 de l'article) et, comme on l'a vu, le déplacement des atomes de sodium dans les cages de  $\text{Si}_{28}$  permet d'avoir un meilleur accord. Dans le tableau 17, nous n'avons pas cherché à optimiser le déplacement  $d$  et nous avons pris la valeur de  $0,65 \text{ \AA}$  (tirée du calcul sur les cages hydrogénées) à titre indicatif<sup>184</sup>. L'accord avec les spectres expérimentaux peut donc certainement être encore amélioré avec  $d$  comme paramètre ajustable et il est regrettable que les précédents affinements de Rietveld aient toujours été effectués avec les atomes de sodium au centre des cages<sup>185</sup>.

Les interprétations des spectres de RMN du  $^{23}\text{Na}$  devraient également être revues à la lumière de nos résultats concernant le déplacement des atomes de sodium. L'attribution des pics du sodium a été à l'origine d'une controverse pendant un certain temps [287, 288] qui, d'après les auteurs, a été récemment levée par He *et al.* [289]. Dans cet article, les auteurs discutent de l'attribution des deux pics

<sup>182</sup>Le pic (333) correspond également à (511) et le pic (660) correspond également à (822).

<sup>183</sup>Pour s'affranchir de ce facteur, qui a pour effet d'atténuer les pics aux grands angles de déviation, il faut comparer des pics suffisamment proches.

<sup>184</sup>Nous avons également fait le calcul pour  $d = 1 \text{ \AA}$ , mais les spectres de diffraction n'étaient pas aussi bien améliorés.

<sup>185</sup>Comme on l'a vu, le déplacement des atomes de sodium brise la symétrie et complique les simulations des spectres de diffraction.

aux atomes de sodium dans les deux types de cages, pour  $\text{Na}_6\text{Si}_{34}$ , à partir de leur anisotropie. Avec l'hypothèse que les atomes de sodium se trouvent au centre des cages, la symétrie ponctuelle est  $\bar{4}3m$  dans  $\text{Si}_{28}$  et  $\bar{3}m$  dans  $\text{Si}_{20}$ . À partir de ces arguments de symétrie, les auteurs en déduisent que le pic anisotrope correspond à  $\text{Na}@\text{Si}_{20}$  et celui isotrope à  $\text{Na}@\text{Si}_{28}$ . Par ailleurs, les rapports d'intensité des pics vont dans ce sens. Or, même dans la cage de  $\text{Si}_{20}$  anisotrope, la constante de couplage quadrupolaire est très petite et Lattner *et al.* [79] trouvent qu'il n'y a pas d'effet quadrupolaire pour  $\text{Na}@\text{Si}_{20}$  dans leur spectre de RMN de  $\text{Rb}_2\text{Na}_4\text{Si}_{34}$ . Puisque les atomes de sodium doivent se déplacer dans les cages de  $\text{Si}_{28}$ , le pic correspondant devrait être anisotrope, peut-être bien plus que celui des atomes de sodium au centre des cages de  $\text{Si}_{20}$ . Il y a donc un désaccord entre nos résultats et ceux de He *et al.* et, tout comme pour la diffraction X, l'analyse des spectres devrait être faite sans considérer que les atomes de sodium sont obligatoirement au centre des cages.

En ce qui concerne les mesures de résonance paramagnétique électronique, Roy *et al.* [100] ont montré qu'il y avait des interactions indirectes significatives entre les atomes de sodium dans des cages adjacentes. Yahiro *et al.* [96] ont observé un signal attribué à des dimères  $\text{Na}_2^+$  dans leur échantillon  $\text{Na}_{0,75}\text{Si}_{34}$ , mais la nature et la localisation de ces dimères ne sont pas claires (à l'intérieur du clathrate ou impuretés?). S'il s'agit de dimères de sodium dans des cages adjacentes, alors cela prouve que la dimérisation peut avoir lieu pour de faibles concentrations en dopant et que les atomes de sodium ne sont pas répartis de façon homogène dans le cristal. En effet, si c'était le cas, pour une concentration en sodium aussi faible, alors les atomes de sodium des cages de  $\text{Si}_{28}$  n'auraient pas de voisins dans les cages adjacentes et ne pourraient donc pas former de dimères.

La dimérisation des atomes de sodium peut également avoir, comme on l'a vu avec les cages hydrogénées, des répercussions sur la structure électronique des clathrates. Demkov *et al.* [95] et Smelyansky *et al.* [97] se sont déjà intéressés à la structure électronique des clathrates de type II dopés avec du sodium. Avec leur étude, Demkov *et al.* ont conclu que le sodium interagit avec les cages de silicium d'une façon très différente d'un dopage habituel du silicium, comme par exemple avec du phosphore où l'on observe une bande d'impureté. De plus, ils observent une distorsion de Jahn-Teller pour  $\text{Na}_1\text{Si}_{34}$  où les atomes de sodium se déplacent d'environ 0,17 Å dans les cages de  $\text{Si}_{28}$ . Leurs résultats ne permettent finalement pas d'expliquer la transition isolant-métal observée expérimentalement [100] lorsqu'on augmente la concentration en sodium et ils en déduisent que les effets des corrélations électroniques dans ces systèmes sont importants. Smelyansky *et al.* ont également montré qu'il n'y avait pas de bande d'impureté attribuée au sodium, localisée dans le gap, mais qu'il pouvait y avoir de fortes interactions entre le sodium et les cages de silicium. D'après eux, la transition isolant-métal s'expliquerait par effet Jahn-Teller.

Ainsi, la structure électronique de ces systèmes apparaît complexe et la transition isolant-métal n'est toujours pas bien comprise. La dimérisation des atomes de sodium des cages de  $\text{Si}_{28}$  pourrait être assimilée à une distorsion de Jahn-Teller, déjà envisagée par certains auteurs, mais, alors que celle-ci peut être considérée d'un simple point de vue énergétique sans déceler son origine physique, nous avons montré que l'interaction entre atomes de sodium voisins dans des cages de  $\text{Si}_{28}$  était très importante. Le déplacement est le fruit d'une « compétition » entre le couplage

entre atomes de dopant voisins et le couplage hôte-invité entre le dopant et la cage de silicium.

La dimérisation des atomes de sodium est une piste pour mieux comprendre les propriétés électroniques de ces clathrates et il nous semble primordial pour la suite de leur étude de ne pas faire d'emblée l'hypothèse que les atomes de sodium se trouvent au centre des cages. Enfin, le rôle des corrélations électroniques reste à préciser et ces systèmes constituent de bons tests pour les simulations numériques. Le déplacement expérimental n'a toujours pas été reproduit à l'aide d'un calcul *ab initio* sur un clathrate complet. Il est important de bien comprendre ce phénomène, qui semble lié au comportement des clathrates sous pression [282] et pourrait également être en rapport avec la supraconductivité de certains clathrates [99]. Il serait intéressant d'essayer de dégager une loi d'échelle pour différents dopants (et différentes cages) en fonction du rapport des rayons « effectifs<sup>186</sup> » des atomes de dopant et des cages.

---

<sup>186</sup>Reste à savoir quels sont ces rayons...

# Conclusion



*La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi !*

A. Einstein

# Conclusion

**N**OS TRAVAUX avaient pour sujet l'étude du dopage de matériaux covalents cages nanostructurés. Les principaux résultats de cette thèse portent sur trois systèmes différents :  $C_{60}+Si$ ,  $C_{60}+C$  et les clathrates de silicium.

Notre étude sur  $C_{60}+Si$  a montré que l'on pouvait obtenir des matériaux nanostructurés à base de  $C_{60}$  dopés par du silicium, dopés en ce sens qu'il y a bien conservation des cages de  $C_{60}$ . Nous avons observé des structures exotiques avec un environnement inhabituel pour le silicium : celui-ci se trouve entre deux  $C_{60}$  se présentant des faces pentagonales et établit des liaisons iono-covalentes d'un type nouveau avec dix atomes de carbone. Par ailleurs, notre film de  $C_{60}+Si$ , obtenu par dépôt d'agrégats, pourrait présenter un ordre local décaédrique et constituer ainsi un cas inédit de quasicristal formé uniquement d'éléments « covalents ». Nos travaux ont également mis en évidence que le dopage avec du silicium est un bon moyen pour polymériser les  $C_{60}$  de façon à obtenir des matériaux à base de  $C_{60}$  qui ne soient pas uniquement liés par des forces de van der Waals. Même si nous disposons de certains éléments pour comprendre la croissance de ces matériaux, les mécanismes précis restent, à l'heure actuelle, mal connus. D'autre part, ces matériaux nouveaux ont toutes les chances de posséder des propriétés originales, qu'il nous faudra étudier. Enfin, il est certainement possible de produire des matériaux mixtes  $C_{60}+Si$  par d'autres méthodes, notamment par synthèse chimique. L'interaction silicium- $C_{60}$  est intéressante et ouvre la voie vers de nouvelles fonctionnalisations des fullerènes.

Nous nous sommes penchés sur un autre dopage des  $C_{60}$  avec cette fois-ci du carbone. Nous avons caractérisé en phase libre les édifices constitués de chaînes ou d'anneaux de carbone accrochés à des  $C_{60}$ . L'étude de ces agrégats est une piste pour bien comprendre la croissance des fullerènes. Tout comme le silicium et même de manière encore plus efficace, le carbone peut ponter des cages de  $C_{60}$  pour former des polymères. À présent que ces structures sont assez bien connues, nous allons pouvoir les utiliser en tant que briques élémentaires pour élaborer des matériaux nanostructurés et mettre à profit l'effet mémoire. Par exemple, on sait à quel point les propriétés des matériaux à base de  $C_{60}$  polymérisé peuvent être remarquables.

La dernière partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude des clathrates de silicium. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés au comportement sous pression de clathrates de type I avec différents dopages. Celui-ci est modifié par l'interaction

hôte-invité : la compressibilité peut varier, on observe dans certains cas une transition isostructurale et la structure clathrate peut être conservée jusqu'à de très hautes pressions. En outre, le dopage permet l'obtention de matériaux ultra-durs (compressibilité avoisinant celle de la phase diamant). De tels résultats laissent rêveurs quant aux potentialités des clathrates de carbone, dont la synthèse n'a malheureusement toujours pas été réussie. Ensuite, nous avons montré que l'interaction entre les dopants et le réseau silicium mène à un déplacement des atomes de sodium dans les clathrates de type II  $\text{Na}_x\text{Si}_{34}$ . La structure des clathrates n'est finalement pas aussi bien connue que ce que l'on croyait. Ces matériaux réservent sans doute encore des surprises. Les interactions entre les constituants du cristal sont complexes et mal comprises mais ont parfois une grande influence sur les propriétés du clathrate : le dopage peut induire une transition isolant-métal, un comportement supraconducteur et le déplacement des atomes de dopant semble corrélé à d'autres phénomènes (transition isostructurale sous haute pression, propriétés thermoélectriques...).

À travers ces trois exemples de dopage de matériaux covalents cages nanostructurés à base de carbone et de silicium, l'intérêt du dopage endoèdre ou exoèdre ressort clairement. Ce domaine présente dans ce cas de vastes possibilités : grande variété de dopants (y compris avec des éléments du groupe IV<sup>187</sup>), large gamme de stœchiométrie (jusqu'à avoir des matériaux très fortement dopés). On peut d'ailleurs s'interroger sur les limites à donner au terme de dopage : s'agit-il ici de dopage ou d'élaboration de matériaux nanostructurés selon l'approche bottom-up ? À vrai dire, peu importe, les deux voies se rejoignent ici et permettent l'obtention de matériaux nouveaux. En tous les cas, afin de tirer pleinement parti de leurs propriétés, il est essentiel de bien connaître les structures et les interactions au niveau nanométrique. Les nanotechnologies sont promises à un bel avenir et, au cours des études à venir, il faudra avant tout se pencher sur les briques élémentaires que l'on souhaite utiliser. Ceci permettra de concevoir des matériaux aux propriétés mieux maîtrisées et notre connaissance de la matière en sortira grandie.

---

<sup>187</sup>C'est-à-dire isoélectroniques au carbone et au silicium.

# Bibliographie

- [1] N. Trong Anh, *Introduction à la chimie moléculaire* (ellipses, 1994), chap. I, p. 16.
- [2] J.-L. Rivail, *Éléments de Chimie quantique à l'usage des chimistes* (InterÉditions/CNRS Éditions, 1994), chap. 7, p. 170, 2<sup>e</sup> éd.
- [3] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Dunod, 1998), chap. 8, p. 183, 7<sup>e</sup> éd.
- [4] C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, et J. R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3190 (1991).
- [5] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996), chap. 3, p. 60.
- [6] R. O. Loutfy, T. P. Lowe, A. P. Moravsky, et S. Katagiri, in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, édité par E. Ōsawa (Kluwer Academic Publishers, 2002), p. 35.
- [7] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996), chap. 7, p. 171.
- [8] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. J. P. McCauley, A. B. Smith, III, et D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- [9] 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* (London) **353**, 147 (1991).
- [10] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, et K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
- [11] A. B. Harris et R. Sachidanandam, *Phys. Rev. B* **46**, 4944 (1992).
- [12] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996), chap. 12, p. 437.
- [13] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996), chap. 7, p. 209.
- [14] V. Kumar et Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 045503 (2001).
- [15] Q. Sun, Q. Wang, T. M. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe, et P. Jena, *Phys. Rev. B* **65**, 235417 (2002).
- [16] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, B. K. Rao, et Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 135503 (2003).
- [17] J. S. Kasper, P. Hagenmuller, et M. Pouchard, *Science* **150**, 1713 (1965).
- [18] C. Cros, M. Pouchard, et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2**, 379 (1971).

- [19] G. B. Adams, M. O’Keeffe, A. A. Demkov, O. F. Sankey, et Y.-M. Huang, *Phys. Rev. B* **49**, 8048 (1994).
- [20] M. Menon, E. Richter, et K. R. Subbaswamy, *Phys. Rev. B* **56**, 12290 (1997).
- [21] P. Kéghélian, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1 (1998).
- [22] M. Bernasconi, S. Gaito, et G. Benedek, *Phys. Rev. B* **61**, 12689 (2000).
- [23] X. Blase, *Phys. Rev. B* **67**, 035211 (2003).
- [24] H. Fukuoka, K. Iwai, S. Yamanaka, H. Abe, K. Yoza, et L. Häming, *J. Solid State Chem.* **151**, 117 (2000).
- [25] J. Dong, O. F. Sankey, G. K. Ramachandran, et P. F. McMillan, *J. Appl. Phys.* **87**, 7726 (2000).
- [26] Y. Mudryk, P. Rogl, C. Paul, S. Berger, E. Bauer, G. Hilscher, C. Godart, et H. Noël, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 7991 (2002).
- [27] D. J. Chadi, P. H. Citrin, C. H. Park, D. L. Adler, M. A. Marcus, et H.-J. Grossmann, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4834 (1997).
- [28] S. B. Zhang, S.-H. Wei, et A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1232 (2000).
- [29] X. Luo, S. B. Zhang, et S.-H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026103 (2003).
- [30] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996), chap. 8, p. 224.
- [31] W. Andreoni, F. Gygi, et M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 159 (1992).
- [32] C. Ray, M. Pellarin, J. L. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, X. Blase, P. Mélinon, P. Kéghélian, et A. Perez, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5365 (1998).
- [33] I. M. L. Billas, C. Massobrio, M. Boero, M. Parrinello, W. Branz, F. Tast, N. Malinowski, M. Heinebrodt, et T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* **111**, 6787 (1999).
- [34] J. Lu, Y. Luo, Y. Huang, X. Zhang, et X. Zhao, *Solid State Commun.* **118**, 309 (2001).
- [35] I. Fuks, I. V. Kityk, J. Kaperczyk, J. Berdowski, et I. Schirmer, *Chem. Phys. Lett.* **353**, 7 (2002).
- [36] C. Ray, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1 (1999).
- [37] M. J. Butcher, F. H. Jones, P. H. Beton, P. Moriarty, B. N. Cotier, M. D. Upward, K. Prassides, K. Kordatos, N. Tagmatarchis, F. Wudl, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3478 (1999).
- [38] N. L. Clipston, T. Brown, Y. Y. Vasil’ev, M. P. Barrow, R. Herzschuh, U. Reuther, A. Hirsch, et T. Drewello, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9171 (2000).
- [39] T. P. Martin, U. Näher, H. Schaber, et U. Zimmermann, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3079 (1993).
- [40] A. S. Hira et A. K. Ray, *Phys. Rev. A* **54**, 2205 (1996).
- [41] B. Palpant, A. Otake, F. Hayakawa, Y. Negishi, G. H. Lee, A. Nakajima, et K. Kaya, *Phys. Rev. B* **60**, 4509 (1999).
- [42] B. Palpant, Y. Negishi, M. Sanekata, K. Miyajima, S. Nagao, K. Judai, D. M. Rayner, B. Simard, P. A. Hackett, A. Nakajima, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 8459 (2001).

- [43] N. Hamamoto, J. Jitsukawa, et C. Satoko, *Eur. Phys. J. D* **19**, 211 (2002).
- [44] J. Roques, F. Calvo, F. Spiegelman, et C. Mijoule, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 075505 (2003).
- [45] H. Tanaka, S. Ōsawa, J. Onoe, et K. Takeuchi, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5939 (1999).
- [46] M. Pellarin, C. Ray, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, et P. Mélinon, *J. Chem. Phys.* **112**, 8436 (2000).
- [47] R. Guirado-López, *Phys. Rev. B* **65**, 165421 (2002).
- [48] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996), chap. 10, p. 320.
- [49] A. M. Rao et P. C. Eklund, *Materials Science Forum* **232**, 173 (1996).
- [50] M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Béthoux, et M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
- [51] A. M. Rao, P. C. Eklund, J.-L. Hodeau, L. Marques, et M. Núñez-Regueiro, *Phys. Rev. B* **55**, 4766 (1997).
- [52] A. V. Talyzin, L. S. Dubrovinsky, M. Oden, T. Le Bihan, et U. Jansson, *Phys. Rev. B* **66**, 165409 (2002).
- [53] A. V. Talyzin, L. S. Dubrovinsky, M. Oden, T. Le Bihan, et U. Jansson, *Phys. Rev. B* **65**, 245413 (2002).
- [54] P. Zhou, Z.-H. Dong, A. M. Rao, et P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 337 (1993).
- [55] G. B. Adams, J. B. Page, O. F. Sankey, et M. O’Keeffe, *Phys. Rev. B* **50**, 17471 (1994).
- [56] P. C. Eklund, A. M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, et J. M. Holden, *Thin Solid Films* **257**, 185 (1995).
- [57] Y. Wang, J. M. Holden, Z.-H. Dong, X.-X. Bi, et P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 341 (1993).
- [58] L. Marques, M. Mezouar, J.-L. Hodeau, M. Núñez-Regueiro, N. R. Serebryanaya, V. A. Ivdenko, V. D. Blank, et G. A. Dubitsky, *Science* **283**, 1720 (1999).
- [59] E. Burgos, E. Halac, R. Weht, H. Bonadeo, E. Artacho, et P. Ordejón, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2328 (2000).
- [60] V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. Popova, Y. Klyuev, et A. Naletov, *J. Appl. Phys.* **84**, 219 (1998).
- [61] A. G. Lyapin, in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, édité par E. Ōsawa (Kluwer Academic Publishers, 2002), p. 199.
- [62] V. Blank, S. Buga, G. Dubitsky, N. Serebryanaya, M. Popov, et V. Prokhorov, in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, édité par E. Ōsawa (Kluwer Academic Publishers, 2002), p. 223.
- [63] T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, et A. V. Rakhmanina, *Nature (London)* **413**, 716 (2001).
- [64] A. N. Andriotis, M. Menon, R. M. Sheetz, et L. Chernozatonskii, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026801 (2003).

- [65] F. Tast, N. Malinowski, I. M. L. Billas, M. Heinebrodt, W. Branz, et T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* **107**, 6980 (1997).
- [66] A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, R. Gutierrez, G. Jungnickel, T. Frauenheim, K. A. Jackson, et M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **103**, 5275 (1999).
- [67] K. E. Geckeler et A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3850 (1993).
- [68] D. Marciu, Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (1999).
- [69] R. Loutfy et E. M. Wexler, in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, édité par E. Ōsawa (Kluwer Academic Publishers, 2002), pp. 281, 289, 293.
- [70] S. R. Wilson, in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, édité par E. Ōsawa (Kluwer Academic Publishers, 2002), p. 155.
- [71] U. Sagman, in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, édité par E. Ōsawa (Kluwer Academic Publishers, 2002), p. 145.
- [72] A. Y. Vul', in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, édité par E. Ōsawa (Kluwer Academic Publishers, 2002), p. 23.
- [73] K. Sakamoto, T. Suzuki, M. Harada, T. Wakita, S. Suto, et A. Kasuya, *Phys. Rev. B* **57**, 9003 (1998).
- [74] R. Loutfy et E. M. Wexler, in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, édité par E. Ōsawa (Kluwer Academic Publishers, 2002), p. 267.
- [75] F.-Y. Yan et Q.-J. Xue, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 781 (1997).
- [76] H. Kawaji, H.-o. Horie, S. Yamanaka, et M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1427 (1995).
- [77] S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, et M. Yasukawa, *Inorg. Chem.* **39**, 56 (2000).
- [78] E. Reny, S. Yamanaka, C. Cros, et M. Pouchard, *Chem. Commun.*, 2505 (2000).
- [79] S. Lattturner, B. B. Iversen, J. Sepa, V. Srdanov, et G. Stucky, *Phys. Rev. B* **63**, 125403 (2001).
- [80] G. K. Ramachandran, J. Dong, O. F. Sankey, et P. F. McMillan, *Phys. Rev. B* **63**, 033102 (2000).
- [81] R. F. W. Herrmann, K. Tanigaki, S. Kuroshima, et H. Suematsu, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 29 (1998).
- [82] V. Pacheco, W. Carrillo-Cabrera, V. H. Tran, S. Paschen, et Y. Grin, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 099601 (2001).
- [83] E. Reny, P. Gravereau, C. Cros, et M. Pouchard, *J. Mater. Chem.* **8**, 2839 (1998).
- [84] G. K. Ramachandran, J. Dong, J. Diefenbacher, J. Gryko, R. F. Marzke, O. F. Sankey, et P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **145**, 716 (1999).
- [85] J. Gryko, P. F. McMillan, R. F. Marzke, G. K. Ramachandran, D. Patton, S. K. Deb, et O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **62**, R7707 (2000).
- [86] A. Kitano, K. Moriguchi, M. Yonemura, S. Munetoh, A. Shintani, H. Fukuoka, S. Yamanaka, E. Nishibori, M. Takata, et M. Sakata, *Phys. Rev. B* **64**, 045206 (2001).

- [87] H. Kawaji, K. Iwai, S. Yamanaka, et M. Ishikawa, *Solid State Commun.* **100**, 393 (1996).
- [88] S. Saito et A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **51**, 2628 (1995).
- [89] P. Mélinon, P. Kéghélian, X. Blase, J. Le Brusca, A. Perez, E. Reny, C. Cros, et M. Pouchard, *Phys. Rev. B* **58**, 12590 (1998).
- [90] D. Connétable, V. Timoshevskii, E. Artacho, et X. Blase, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 206405 (2001).
- [91] A. Moewes, E. Z. Kurmaev, J. S. Tse, M. Geshi, M. J. Ferguson, V. A. Trofimova, et Y. M. Yarmoshenko, *Phys. Rev. B* **65**, 153106 (2002).
- [92] J. S. Tse, K. Uehara, R. Rousseau, A. Ker, C. I. Ratcliffe, M. A. White, et G. MacKay, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 114 (2000).
- [93] K. Moriguchi, M. Yonemura, A. Shintani, et S. Yamanaka, *Phys. Rev. B* **61**, 9859 (2000).
- [94] N. F. Mott, *J. Solid State Chem.* **6**, 348 (1973).
- [95] A. A. Demkov, O. F. Sankey, K. E. Schmidt, G. B. Adams, et M. O'Keeffe, *Phys. Rev. B* **50**, 17001 (1994).
- [96] H. Yahiro, K. Yamaji, M. Shiotani, S. Yamanaka, et M. Ishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 167 (1995).
- [97] V. I. Smelyansky et J. S. Tse, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 459 (1997).
- [98] J. Gryko, P. F. McMillan, R. F. Marzke, A. P. Dodokin, A. A. Demkov, et O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **57**, 4172 (1998).
- [99] E. Reny, A. San-Miguel, Y. Guyot, B. Masenelli, P. Mélinon, L. Saviot, S. Yamanaka, B. Champagnon, C. Cros, M. Pouchard, *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 014532 (2002).
- [100] S. B. Roy, K. E. Sim, et A. D. Caplin, *Phil. Mag. B* **65**, 1445 (1992).
- [101] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf, et G. A. Slack, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 779 (1999).
- [102] L. Qiu, M. A. White, Z. Li, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, C. A. Tulk, J. Dong, et O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **64**, 024303 (2001).
- [103] A. San-Miguel, P. Kéghélian, X. Blase, P. Mélinon, A. Perez, J. P. Itié, A. Polian, E. Reny, C. Cros, et M. Pouchard, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5290 (1999).
- [104] A. F. Hebard, O. Zhou, Q. Zhong, R. M. Fleming, et R. C. Haddon, *Thin Solid Films* **257**, 147 (1995).
- [105] P. Moriarty, Y. R. Ma, M. D. Upward, et P. H. Beton, *Surf. Science* **407**, 27 (1998).
- [106] P. D. Godwin, S. D. Kenny, R. Smith, et J. Belbruno, *Surf. Science* **490**, 409 (2001).
- [107] J.-Y. Yi et J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **48**, 5724 (1993).
- [108] T. Pradeep et R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **135**, 243 (1994).
- [109] K. Ohno, Y. Maruyama, et Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **53**, 4078 (1996).
- [110] Y. Xia, Y. Mu, Y. Xing, R. Wang, C. Tan, et L. Mei, *Phys. Rev. B* **57**, 14950 (1998).



- [111] M. F. Budyka, T. S. Zyubina, A. G. Ryabenko, V. E. Muradyan, S. E. Esipov, et N. I. Cherepanova, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 93 (2002).
- [112] P. Joyes, *Les agrégats inorganiques élémentaires* (Les éditions de physique, 1990), chap. II, p. 13.
- [113] P. Joyes, *Les agrégats inorganiques élémentaires* (Les éditions de physique, 1990), chap. I, p. 1.
- [114] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996), chap. 3, p. 63.
- [115] V. Paillard, P. Melinon, V. Dupuis, J. P. Perez, A. Perez, et B. Champagnon, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4170 (1993).
- [116] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuaille, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 709 (1997).
- [117] P. Jensen, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1695 (1999).
- [118] F. Brunet, P. Mélinon, A. San-Miguel, P. Kéghélian, A. Perez, A. M. Flank, E. Reny, C. Cros, et M. Pouchard, *Phys. Rev. B* **61**, 16550 (2000).
- [119] E. Reny, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (1999).
- [120] G. K. Ramachandran, Thèse de doctorat, Arizona State University, Tempe (2000).
- [121] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, et M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- [122] K. Clemenger, *Phys. Rev. B* **32**, 1359 (1985).
- [123] J. García-Rodeja, C. Rey, et L. J. Gallego, *Phys. Rev. B* **56**, 6466 (1997).
- [124] J. P. K. Doye et D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 167 (1996).
- [125] J. P. K. Doye, A. Dullweber, et D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 408 (1997).
- [126] P. Joyes, *Les agrégats inorganiques élémentaires* (Les éditions de physique, 1990), chap. VI, p. 61.
- [127] D. A. Long, *Raman Spectroscopy* (Mc Graw-Hill, 1977).
- [128] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II: Infrared and Raman Spectra* (Von Nostrand Ed., 1945).
- [129] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (Interscience Publisher, 1963).
- [130] P. M. A. Sherwood, *Vibrational Spectroscopy of Solids* (University Press, 1972).
- [131] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976), chap. 22, p. 422.
- [132] G. Fateley, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method* (Wiley-Interscience, 1972).
- [133] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976), chap. Appendix M, p. 784.
- [134] R. Shuker et R. W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 222 (1970).

- [135] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- [136] A. G. Mal'Shukov, *Phys. Rep.* **194**, 343 (1990).
- [137] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, et W. Akemann, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1143 (1992).
- [138] P. Kambhampati, C. M. Child, M. C. Foster, et A. Campion, *J. Chem. Phys.* **108**, 5013 (1998).
- [139] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, et F. Laloë, *Mécanique quantique II* (Hermann, 1996), chap. XIII, p. 1291.
- [140] J. J. Rehr et R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000).
- [141] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer-Verlag, 1983), chap. 1 et 3, pp. 3, 39, 2<sup>e</sup> éd.
- [142] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer-Verlag, 1983), chap. 4, p. 50, 2<sup>e</sup> éd.
- [143] L. Fonda, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 8269 (1992).
- [144] J. J. Rehr et R. C. Albers, *Phys. Rev. B* **41**, 8139 (1990).
- [145] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, et M. J. Eller, *Phys. Rev. B* **52**, 2995 (1995).
- [146] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, et S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- [147] L. Hedin et S. Lundqvist, *Solid State Phys.* **23**, 1 (1969).
- [148] J. Mustre de Leon, J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, et R. C. Albers, *Phys. Rev. B* **44**, 4146 (1991).
- [149] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, et B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769 (1981).
- [150] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976), chap. 6, p. 96.
- [151] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Dunod, 1998), chap. 2, p. 27, 7<sup>e</sup> éd.
- [152] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [153] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A 1133 (1965).
- [154] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [155] R. G. Parr et W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989), chap. Appendix E, p. 271.
- [156] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [157] J. P. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [158] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, *Phys. Rev. B* **53**, 1180 (1996).
- [159] R. G. Parr et W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989), chap. 7, p. 148.
- [160] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [161] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, et J. L. Balduz Jr., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).

- [162] J. P. Perdew et M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).
- [163] L. J. Sham et M. Schlüter, Phys. Rev. B **32**, 3883 (1985).
- [164] R. O. Jones et O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [165] L. J. Sham et W. Kohn, Phys. Rev. **145**, 561 (1966).
- [166] M. S. Hybertsen et S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985).
- [167] M. S. Hybertsen et S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [168] R. W. Godby, M. Schlüter, et L. J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1988).
- [169] O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [170] J. P. Perdew et M. Levy, Phys. Rev. B **31**, 6264 (1985).
- [171] O. Gunnarsson, M. Jonson, et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **20**, 3136 (1979).
- [172] S. G. Louie, S. Froyen, et M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
- [173] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [174] N. Troullier et J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [175] L. Kleinman et D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [176] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976), chap. 8, p. 132.
- [177] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, et F. Laloë, *Mécanique quantique II* (Hermann, 1996), chap. XI, p. 1182.
- [178] O. F. Sankey et D. J. Niklewski, Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989).
- [179] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [180] P. Ordejón, E. Artacho, et J. M. Soler, Phys. Rev. B **53**, R10441 (1996).
- [181] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, et J. M. Soler, Int. J. Quantum Chem. **65**, 453 (1997).
- [182] J.-L. Rivail, *Éléments de Chimie quantique à l'usage des chimistes* (InterÉditions/CNRS Éditions, 1994), chap. 4, p. 85, 2<sup>e</sup> éd.
- [183] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, et J. M. Soler, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 3859 (1996).
- [184] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [185] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, et W. T. Vetterling, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing (FORTRAN Version)* (Cambridge University Press, 1989), chap. 10, p. 294.
- [186] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996), chap. 11, p. 329.
- [187] Y. Shi, X. J. Fan, H. X. Guo, et Q. Fu, Solid State Commun. **99**, 445 (1996).
- [188] Z.-H. Dong, P. Zhou, J. M. Holden, P. C. Eklund, M. S. Dresselhaus, et G. Dresselhaus, Phys. Rev. B **48**, 2862 (1993).
- [189] R. A. Jishi, R. M. Mirie, et M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **45**, 13685 (1992).
- [190] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, et H. J. Rosen, Chem. Phys. Lett. **174**, 219 (1990).

- [191] L. Yulong, J. Yijian, L. Jingqing, M. Yujun, X. Sishen, Z. Zebo, et Q. Shengfa, *Phys. Rev. B* **49**, 5058 (1994).
- [192] S. P. Love, D. McBranch, M. I. Salkola, N. V. Coppa, J. M. Robinson, B. I. Swanson, et A. R. Bishop, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 170 (1994).
- [193] M. C. Martin, D. Koller, A. Rosenberg, C. Kendziora, et L. Mihaly, *Phys. Rev. B* **51**, 3210 (1995).
- [194] J. L. Sauvajol, F. Brocard, D. Bormann, A. Moreac, et A. Girard, *Solid State Commun.* **102**, 871 (1997).
- [195] P. Zhou, A. M. Rao, K.-A. Wang, J. D. Robertson, C. Eloi, M. S. Meier, S. L. Ren, X.-X. Bi, P. C. Eklund, et M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2871 (1992).
- [196] L. Akselrod, H. J. Byrne, C. Thomsen, A. Mittelbach, et S. Roth, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 384 (1993).
- [197] L. Akselrod, H. J. Byrne, C. Thomsen, et S. Roth, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 131 (1993).
- [198] P. C. Eklund, A. M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, K.-A. Wang, J. M. Holden, M. S. Dresselhaus, et G. Dresselhaus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **256**, 199 (1994).
- [199] J. L. Sauvajol, F. Brocard, Z. Hricha, et A. Zahab, *Phys. Rev. B* **52**, 14839 (1995).
- [200] J. L. Sauvajol, D. Bormann, F. Brocard, M. Palpacuer, C. Goze, F. Rachdi, A. Moreac, A. Girard, L. Forro, et O. Chauvet, *Synth. Metals* **86**, 2325 (1997).
- [201] S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa, R. Gleiter, B. Renker, H. Rietschel, et W. Krätschmer, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 210 (1998).
- [202] K. L. Akers, C. Douketis, T. L. Haslett, et M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* **98**, 10824 (1994).
- [203] D. Porezag, M. R. Pederson, T. Frauenheim, et T. Köhler, *Phys. Rev. B* **52**, 14963 (1995).
- [204] M. Menon, K. R. Subbaswamy, et M. Sawtarie, *Phys. Rev. B* **49**, 13966 (1994).
- [205] Y. Wang, J. M. Holden, X.-X. Bi, et P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 413 (1994).
- [206] P.-A. Persson, U. Edlund, P. Jacobsson, D. Johnels, A. Soldatov, et B. Sundqvist, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 540 (1996).
- [207] J.-L. Sauvajol, E. Anglaret, A. Girard, A. Moreac, J.-C. Ameline, Y. Delugeard, et L. Forró, *Phys. Rev. B* **56**, 13642 (1997).
- [208] B. Burger, J. Winter, et H. Kuzmany, *Synthetic Metals* **86**, 2329 (1997).
- [209] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown, et M. S. de Vries, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181 (1991).
- [210] F. Meinardi, A. Paleari, M. Manfredini, et P. Milani, *Solid State Commun.* **93**, 335 (1995).
- [211] S. Serra, M. Manfredini, P. Milani, et L. Colombo, *Chem. Phys. Lett.* **238**, 281 (1995).
- [212] G. H. Kroll, P. J. Benning, Y. Chen, T. R. Ohno, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, et R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 112 (1991).

- [213] M. Manfredini, C. E. Bottanni, et P. Milani, Chem. Phys. Lett. **226**, 600 (1994).
- [214] H. Kuzmany, M. Matus, B. Burger, et J. Winter, Adv. Mater. **6**, 731 (1994).
- [215] P. H. M. van Loosdrecht, P. J. M. van Bentum, et G. Meijer, Phys. Rev. Lett. **68**, 1176 (1992).
- [216] Y. Hamanaka, S. Nakashima, M. Hangyo, H. Shinohara, et Y. Saito, Phys. Rev. B **48**, 8510 (1993).
- [217] P. H. M. Van Loosdrecht, P. J. M. Van Bentum, et G. Meijer, Chem. Phys. Lett. **205**, 191 (1993).
- [218] R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K.-A. Wang, P. Zhou, A. M. Rao, et P. C. Eklund, Chem. Phys. Lett. **206**, 187 (1993).
- [219] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, G. Ruani, A. Zakhidov, C. Taliani, K. Kinouchi, et Y. Achiba, Chem. Phys. Lett. **211**, 353 (1993).
- [220] A. Rosenberg et D. P. DiLella, Chem. Phys. Lett. **223**, 76 (1994).
- [221] S. J. Chase, W. S. Bacsa, M. G. Mitch, L. J. Piloni, et J. S. Lannin, Phys. Rev. B **46**, 7873 (1992).
- [222] K. L. Akers, L. M. Cousins, et M. Moskovits, Chem. Phys. Lett. **190**, 614 (1992).
- [223] M. Matus, H. Kuzmany, et E. Sohmen, Phys. Rev. Lett. **68**, 2822 (1992).
- [224] P. A. Heiney, J. Phys. Chem. Solids **53**, 1333 (1992).
- [225] K. Hansen, H. Hohmann, R. Müller, et E. E. B. Campbell, J. Chem. Phys. **105**, 6088 (1996).
- [226] W. Branz, N. Malinowski, H. Schaber, et T. P. Martin, Chem. Phys. Lett. **328**, 245 (2000).
- [227] W. Branz, N. Malinowski, A. Enders, et T. P. Martin, Phys. Rev. B **66**, 094107 (2002).
- [228] J. P. K. Doye, D. J. Wales, W. Branz, et F. Calvo, Phys. Rev. B **64**, 235409 (2001).
- [229] Y.-M. Juan et E. Kaxiras, Phys. Rev. B **48**, 14944 (1993).
- [230] N. Trong Anh, *Introduction à la chimie moléculaire* (ellipses, 1994), chap. IV, p. 124.
- [231] J.-L. Rivail, *Éléments de Chimie quantique à l'usage des chimistes* (InterÉditions/CNRS Éditions, 1994), chap. 14, p. 363, 2<sup>e</sup> éd.
- [232] J. M. Pérez-Jordá et A. D. Becke, Chem. Phys. Lett. **233**, 134 (1995).
- [233] J. M. Pérez-Jordá, E. San-Fabián, et A. J. Pérez-Jiménez, J. Chem. Phys. **110**, 1916 (1999).
- [234] D. C. Patton et M. R. Pederson, Int. J. Quantum Chem. **69**, 619 (1998).
- [235] N. Kurita et H. Sekino, Chem. Phys. Lett. **348**, 139 (2001).
- [236] Y. Andersson, D. C. Langreth, et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **76**, 102 (1996).
- [237] E. Hult, Y. Andersson, B. I. Lundqvist, et D. C. Langreth, Phys. Rev. Lett. **77**, 2029 (1996).

- [238] J. F. Dobson et B. P. Dinte, Phys. Rev. Lett. **76**, 1780 (1996).
- [239] J. F. Dobson, Int. J. Quantum Chem. **69**, 615 (1998).
- [240] J. F. Dobson et J. Wang, Phys. Rev. Lett. **82**, 2123 (1999).
- [241] M. Lein, J. F. Dobson, et E. K. U. Gross, J. Comp. Chem. **20**, 12 (1999).
- [242] W. Kohn, Y. Meir, et D. E. Makarov, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
- [243] E. Engel, A. Höck, et R. M. Dreizler, Phys. Rev. A **61** (2000).
- [244] L. A. Girifalco, J. Phys. Chem. **96**, 858 (1992).
- [245] A. Cheng, M. L. Klein, et C. Caccamo, Phys. Rev. Lett. **71**, 1200 (1993).
- [246] C. Rey, L. J. Gallego, et J. A. Alonso, Phys. Rev. B **49**, 8491 (1994).
- [247] L. J. Gallego, J. García-Rodeja, M. M. G. Alemany, et C. Rey, Phys. Rev. Lett. **83**, 5258 (1999).
- [248] J. M. Pacheco et J. P. Prates Ramalho, Phys. Rev. Lett. **79**, 3873 (1997).
- [249] Y.-H. Luo, J. Zhao, S. Qiu, et G. Wang, Phys. Rev. B **59**, 14903 (1999).
- [250] W. Zhang, L. Liu, J. Zhuang, et Y. Li, Phys. Rev. B **62**, 8276 (2000).
- [251] K. H. Michel, J. R. D. Copley, et D. A. Neumann, Phys. Rev. Lett. **68**, 2929 (1992).
- [252] A. Cheng et M. L. Klein, Phys. Rev. B **45**, 1889 (1992).
- [253] Y. Wang, D. Tománek, et G. F. Bertsch, Phys. Rev. B **44**, 6562 (1991).
- [254] J. P. K. Doye, D. J. Wales, et R. S. Berry, J. Chem. Phys. **103**, 4234 (1995).
- [255] H. Guérin, J. Chim. Phys. **95**, 561 (1998).
- [256] C. Girard, P. Lambin, A. Dereux, et A. A. Lucas, Phys. Rev. B **49**, 11425 (1994).
- [257] R. Heid, Phys. Rev. B **47**, 15912 (1993).
- [258] J. P. Lu, X.-P. Li, et R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **68**, 1551 (1992).
- [259] X.-P. Li, J. P. Lu, et R. M. Martin, Phys. Rev. B **46**, 4301 (1992).
- [260] A. Cheng, M. Klein, M. Parrinello, et M. Sprik, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **341**, 327 (1992).
- [261] T. Yildirim, A. B. Harris, S. C. Erwin, et M. R. Pederson, Phys. Rev. B **48**, 1888 (1993).
- [262] O. Blaschko, G. Krexner, C. Maier, et R. Karawatzki, Phys. Rev. B **56**, 2288 (1997).
- [263] W. I. F. David, R. M. Ibberson, et T. Matsuo, Proc. R. Soc. Lond. A **442**, 129 (1993).
- [264] S. Savin, A. B. Harris, et T. Yildirim, Phys. Rev. B **55**, 14182 (1997).
- [265] O. Gunnarsson, S. Satpathy, O. Jepsen, et O. K. Andersen, Phys. Rev. Lett. **67**, 3002 (1991).
- [266] N. Trong Anh, *Introduction à la chimie moléculaire* (ellipses, 1994), chap. IV, p. 128.
- [267] K. Fujiwara et K. Komatsu, Org. Lett. **4**, 1039 (2002).
- [268] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, et R. E. Smalley, J. Chem. Phys. **88**, 220 (1988).

- [269] P. Scheier, B. Dünser, R. Wörgötter, D. Muigg, S. Matt, O. Echt, M. Foltin, et T. D. Märk, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2654 (1996).
- [270] P. Joyes, *Les agrégats inorganiques élémentaires* (Les éditions de physique, 1990), chap. XIII, p. 203.
- [271] K. Kaizu, M. Kohno, S. Suzuki, H. Shiromaru, T. Moriwaki, et Y. Achiba, *J. Chem. Phys.* **106**, 9954 (1997).
- [272] D. K. Yu, R. Q. Zhang, et S. T. Lee, *Eur. Phys. J. D* **15**, 57 (2001).
- [273] H. Shimotani, N. Dragoe, et K. Kitazawa, *J. Phys. Chem.* **105**, 4980 (2001).
- [274] J. Osterodt et F. Vögtle, *Chem. Commun.*, 547 (1996).
- [275] T. S. Fabre, W. D. Treleaven, T. D. McCarley, C. L. Newton, R. M. Landry, M. C. Saraiva, et R. M. Strongin, *J. Org. Chem.* **63**, 3522 (1998).
- [276] N. Dragoe, S. Tanibayashi, K. Nakahara, S. Nakao, H. Shimotani, L. Xiao, K. Kitazawa, Y. Achiba, K. Kikuchi, et K. Nojima, *Chem. Commun.*, 85 (1999).
- [277] N. Dragoe, H. Shimotani, J. Wang, M. Iwaya, A. de Bettencourt-Dias, A. L. Balch, et K. Kitazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1294 (2001).
- [278] A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, P. Dugourd, R. Gutierrez, T. Frauenheim, et M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2421 (2000).
- [279] P. P. Radi, T. L. Bunn, P. R. Kemper, M. E. Molchan, et M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **88**, 2809 (1988).
- [280] J. Meyer-ter Vehn et W. Zittel, *Phys. Rev. B* **37**, 8674 (1988).
- [281] G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, S. K. Deb, M. Somayazulu, J. Gryko, J. Dong, et O. F. Sankey, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 4013 (2000).
- [282] J. S. Tse, S. Desgreniers, Z.-q. Li, M. R. Ferguson, et Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195507 (2002).
- [283] T. Kume, H. Fukuoka, T. Koda, S. Sasaki, H. Shimizu, et S. Yamanaka, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 155503 (2003).
- [284] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, et P. Giannozzi, site web : <http://www.pwscf.org>.
- [285] P. Mélinon, P. Kéghélian, A. Perez, B. Champagnon, Y. Guyot, L. Saviot, E. Reny, C. Cros, M. Pouchard, et A. J. Dianoux, *Phys. Rev. B* **59**, 10099 (1999).
- [286] Y. Guyot, B. Champagnon, E. Reny, C. Cros, M. Pouchard, P. Melinon, A. Perez, et I. Gregora, *Phys. Rev. B* **57**, R9475 (1998).
- [287] J. Gryko, P. F. McMillan, et O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **54**, 3037 (1996).
- [288] E. Reny, M. Ménétrier, C. Cros, M. Pouchard, et J. Sénégas, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II c* **1**, 129 (1998).
- [289] J. He, D. D. Klug, K. Uehara, K. F. Preston, C. I. Ratcliffe, et J. S. Tse, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3475 (2001).

# Annexe : liste de publications

## Publications principales

### *Guest displacement in silicon clathrates*

F. Tournus, B. Masenelli, P. Mélinon, D. Connétable, A. M. Flank, P. Lagarde, C. Cros, et M. Pouchard, à paraître dans Phys. Rev. B.

### *Ab initio study of C<sub>60</sub>-silicon clusters*

B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, A. Pérez, et X. Blase, J. Chem. Phys. **117**, 10627 (2002).

### *Coating and polymerization of C<sub>60</sub> with carbon: A gas phase photodissociation study*

M. Pellarin, E. Cottancin, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, F. Tournus, B. Masenelli, et P. Mélinon, J. Chem. Phys. **117**, 3088 (2002).

### *Bridging C<sub>60</sub> by silicon: Towards non-van der Waals C<sub>60</sub>-based materials*

F. Tournus, B. Masenelli, P. Mélinon, X. Blase, A. Perez, M. Pellarin, M. Broyer, A. M. Flank, et P. Lagarde, Phys. Rev. B **65**, 165417 (2002).

### *Pressure stability and low compressibility of intercalated cage-like materials: The case of silicon clathrates*

A. San-Miguel, P. Mélinon, D. Connétable, X. Blase, F. Tournus, E. Reny, S. Yamanaka, et J. P. Itié, Phys. Rev. B **65**, 054109 (2002).

### *SiC bonding in (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>Si<sub>m</sub> clusters*

P. Mélinon, F. Tournus, B. Masenelli, A. Perez, M. Pellarin, J. Lermé, M. Broyer, et B. Champagnon, Eur. Phys. J. D **16**, 337 (2001).

## Autres publications

### *Stability and structure of small carbon clusters doped with silicon*

C. Ray, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, F. Tournus, J. L. Vialle, et M. Broyer, en préparation.

### *Photodissociation and photoionization of sodium coated C<sub>60</sub> clusters*

M. Pellarin, E. Cottancin, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, F. Tournus, B. Masenelli, et P. Mélinon, Eur. Phys. J. D **25**, 31 (2003).

### *Towards non-van der Waals C<sub>60</sub>-based materials*

B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, X. Blase, A. Pérez, M. Pellarin, M. Broyer, A. M. Flank, et P. Lagarde, Mater. Sci. Eng. A, à paraître.

### *Si-C<sub>60</sub> bond in cluster-based materials*

B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, X. Blase, A. Pérez, M. Pellarin, M. Broyer, A. M. Flank, et P. Lagarde, Surf. Sci. **532-535**, 875 (2003).



*A new class of low compressibility materials: Clathrates of silicon and related materials*

A. San-Miguel, P. Mélinon, X. Blase, F. Tournus, D. Connetable, E. Reny, S. Yamanaka, J. P. Itié, C. Cros, et M. Pouchard, High Press. Res. **22**, 539 (2002).

*Nanostructured Materials from Clusters: Synthesis and Properties*

A. Pérez, P. Mélinon, V. Dupuis, B. Prével, L. Bardotti, J. Tuillon-Combes, B. Masenelli, M. Treilleux, M. Pellarin, J. Lermé, E. Cottancin, M. Broyer, M. Jamet, M. Négrier, F. Tournus, et M. Gaudry, Mater. Trans. **42**, 1460 (2001).



# THÈSE DE L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD-LYON 1

DISCIPLINE : PHYSIQUE

Nom : **TOURNUS Florent**

Numéro d'ordre : **144-2003**

Directeur de thèse : **P. MÉLINON**

Date de soutenance : **8 octobre 2003**

---

---

Titre : **Étude du dopage de matériaux covalents cages nanostructurés**

---

**Résumé :** Les matériaux cages sont intéressants, entre autres, parce qu'ils offrent différentes possibilités de dopage : en plus du dopage par substitution, on peut avoir un dopage endoèdre ou exoèdre selon la localisation du dopant à l'intérieur ou l'extérieur de la cage.

Nous avons étudié expérimentalement (notamment par spectroscopie Raman, absorption X et diffraction X) et théoriquement (simulations *ab initio* dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité) le cas de plusieurs matériaux nanostructurés à base de cages covalentes : le C<sub>60</sub> et les clathrates de silicium.

Nous montrons comment le dopage peut permettre d'obtenir des structures exotiques, avec de nouvelles liaisons chimiques et de modifier ainsi les propriétés électroniques, structurales etc. d'un matériau. Par ailleurs, la notion de dopage elle-même est discutée, puisqu'un fort dopage peut donner naissance à des matériaux nouveaux aux propriétés originales.

---

**Mots clés :** agrégats covalents, matériaux cages, C<sub>60</sub>, clathrates de silicium, dopage, EXAFS, simulations *ab initio*, DFT.

---

Title: **Study of doping in covalent cage-like nanostructured materials**

---

**Abstract:** Cage-like materials are interesting, among other properties, because they offer different possibilities of doping: in addition to substitutional doping, we can have endohedral or exohedral doping, depending on the localization of the doping atoms inside or outside the cage.

We have studied experimentally (by Raman spectroscopy, X-ray absorption and X-ray diffraction) and theoretically (*ab initio* simulations in the density functional theory formalism) the case of some nanostructured materials made of covalent cages : C<sub>60</sub> and silicon clathrates.

We show how doping is a way to obtain exotic structures, with new chemical bonds and consequently modify the electronic, structural etc. properties of a material. Besides, the concept of doping itself is discussed, because high doping can lead to new materials with original properties.

---

**Keywords:** covalent clusters, cage-like materials, C<sub>60</sub>, silicon clathrates, doping, EXAFS, *ab initio* simulations, DFT.

---

**Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures**

UMR 5586, Université Claude Bernard-Lyon 1

43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex