

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Influence de la structure moléculaire sur la structure cristalline et électronique de
molécules organiques conjuguées : une étude spectroscopique**

par
Françoise Provencher

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

Février, 2009

© Françoise Provencher, 2009.



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Influence de la structure moléculaire sur la structure cristalline et électronique de
molécules organiques conjuguées : une étude spectroscopique**

présenté par:

Françoise Provencher

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Richard Leonelli,	président-rapporteur
Carlos Silva,	directeur de recherche
Ricardo Izquierdo,	codirecteur
Michel Côté,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Cet ouvrage présente la caractérisation physique de molécules organiques conjuguées afin d'établir des liens entre la structure des molécules, leur structure cristalline et leur structure électronique. Les molécules étudiées sont, d'une part, un dérivé de pérylène tétracarboxydiimide (EPPTC), et d'autre part, des dérivés de pyrène qui diffèrent par leur chaînes latérales soit linéaire, soit branchée. Nous avons caractérisé ces matériaux principalement à l'aide de diffractométrie de rayons X, de spectroscopie résolue en temps et en régime permanent et de calculs *ab initio*.

L'état singulet de la molécule d'EPPTC a un seul taux de désexcitation, tandis que le cristal en possède une distribution continue, témoignant du désordre énergétique présent dans l'état solide. Les deux dérivés de pyrène montrent une dispersion de bande très semblable, environ 0,45 eV, malgré la grande différence de leur empilement. Nos résultats montrent qu'un empilement cofacial n'est pas garant d'une grande mobilité de porteurs.

Mots clés: semi-conducteur organique, pérylène, pyrène, spectroscopie, diffractométrie de rayons X, théorie de la fonctionnelle de densité, mobilité.

ABSTRACT

This work presents the physical characterization of conjugated organic molecules to reveal the interplay between molecular structure, molecular packing and electronic structure. The molecules used in this study are a perylene tetracarboxdiimide derivative (EPPTC) and pyrene derivatives which differ by their side chains, linear or branched. We characterized these materials mainly by means of X-ray diffraction, continuous and time-resolved spectroscopy and *ab initio* calculations.

The singlet state of molecular EPPTC has only one deexcitation rate whereas the crystalline form has a continuous distribution of rates due to energetic disorder in the solid state. Both pyrene derivatives show a similar band dispersion, around 0.45 eV, despite their very different packing. Our results show that a cofacial stacking does not guarantee a good carrier mobility.

Keywords: organic semiconductor, perylene, pyrene, spectroscopy, X-ray diffraction, density functional theory, mobility.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ANNEXES	xi
LISTE DES SIGLES	xii
DÉDICACE	xiii
REMERCIEMENTS	xiv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : CONTEXTE THÉORIQUE	3
2.1 Bref historique des semi-conducteurs organiques	3
2.2 Cristal moléculaire	4
2.2.1 Liens intra-moléculaires	4
2.2.2 Liens intermoléculaires	8
2.3 Transitions optiques	8
2.3.1 Théorie des perturbations dépendant du temps et règle d'or de Fermi	9
2.3.2 Pour une molécule : approximation de Born-Oppenheimer	11
2.3.3 Pour un dimère : dédoublement d'orbitales	13
2.3.4 Pour un cristal : bandes d'énergie	14

2.3.5	Excitations	15
2.3.6	Désexcitations	15
2.3.7	Règles de sélection	17
2.3.8	Théorie de Franck-Condon	18
2.3.9	Exemple : cristal d'anthracène	20
2.4	Excimère	21
CHAPITRE 3 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES		24
3.1	Matériaux utilisés	24
3.2	Croissance de cristaux	24
3.2.1	Croissance de cristaux uniques	24
3.2.2	Croissance de films polycristallins	26
3.3	Méthodes de caractérisation cristallographique	27
3.3.1	Diffraction de rayons X	27
3.3.2	Microscopie en lumière polarisée	29
3.3.3	Profilométrie	30
3.4	Méthodes de caractérisation spectroscopiques	30
3.4.1	Mesures en régime permanent	31
3.4.2	Mesures résolues en temps	32
3.5	Fabrication de transistors	34
3.6	Mesures électriques	34
CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES EXCITONS DANS DES CRISTAUX DE PÉ- RYLÈNE TÉTRACARBOXDIIMIDE POUR DES APPLI- CATIONS OPTOÉLECTRONIQUES		37
4.1	Introduction	37
4.2	Structure cristalline	37
4.2.1	Microscopie en lumière polarisée	38
4.2.2	Diffraction de rayons X	39
4.3	Spectroscopie en régime permanent et structure électronique	40
4.4	Photoluminescence résolue en temps et dynamique électronique	44

4.5	Mobilité	46
4.5.1	Dispersion de bande	46
4.5.2	Mesures I-V	47
4.6	Conclusion	49
CHAPITRE 5 : L'EFFET DES CHAINES LATÉRALES SUR LE COUPLAGE INTERMOLECULAIRE DANS UN CRISTAL DE DÉRIVÉ DE PYRENE		50
5.1	Introduction	50
5.2	Résultats expérimentaux	50
5.2.1	Structure cristalline	50
5.2.2	Mesures spectroscopiques	55
5.3	Calculs de DFT	57
5.4	Discussion	59
5.4.1	Structure cristalline	59
5.4.2	Spectroscopie	59
5.5	Conclusion	61
CHAPITRE 6 : CONCLUSION		62
BIBLIOGRAPHIE		65

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Tableaux récapitulatifs des propriétés connues des composés organiques utilisés dans cette étude.	26
4.1	Paramètres de maille du cristal monoclinique de EPPTC.	40
5.1	Paramètres de maille pour les cristaux tricliniques des dérivés de pyrène 49b et 49f.	51
5.2	Position des pics de diffraction de rayons X à angle rasant pour des couches minces de dérivé de pyrène.	53
5.3	Énergie des orbitales frontalières des dérivés de pyrène.	57

LISTE DES FIGURES

2.1	Molécule d'éthène illustrant les liens σ et π	4
2.2	Orbitales σ , σ^* , π et π^* de la molécule d'éthène	5
2.3	Niveaux d'énergie pour les molécules de benzène et d'antracène.	6
2.4	Différentes molécules aromatiques polycycliques.	7
2.5	Diagramme de Jablonski partiel d'un système conjugué.	16
2.6	Illustration du principe de Franck-Condon.	19
2.7	Spectres d'absorption du 9-chloroantracène en monomère (ligne pleine) et en dimère (ligne pointillée) dispersé dans un verre de methyl cyclohexane. La progression de modes vibrationnels est indiquée par $0 \rightarrow n$. Les structures additionnelles sont dues à d'autres modes intra-moléculaires. (Figure tirée de [13]).	21
2.8	Niveaux énergétiques d'un excimère.	23
3.1	Structure chimique des matériaux organiques utilisés dans cette étude.	25
3.2	Schéma du montage pour la croissance de cristaux.	27
3.3	Image de microscopie en réflexion d'un transistor.	35
4.1	Images de microscopie en lumière polarisée de couches minces polycristallines de EPPTC.	38
4.2	Structure cristalline du EPPTC telle que résolue par les mesures de diffraction de rayons X sur cristal unique.	40
4.3	Spectres d'absorption et de PL d'une solution diluée de EPPTC, ainsi que le spectre théorique.	41
4.4	Orbitales HOMO et LUMO de la molécule de EPPTC.	41
4.5	Détermination expérimentale du facteur de Huang-Rhys.	43
4.6	Effet du solvant sur le spectres d'absorption du EPPTC en solution dans le chloroforme et dans l'acétone.	43
4.7	Spectres d'absorption et de PL d'une couche mince de EPPTC à 16 K et 7 K, respectivement.	43

4.8	Décroissance de la PL intégrée spectralement pour la molécule en solution et en couche mince.	44
4.9	Distribution du taux de recombinaison électron-trou en couche mince et en solution diluée.	45
4.10	Structure de bande d'une colonne de EPPTC.	47
4.11	Courbe IV d'un transistor de EPPTC avec une longueur de canal de 2 μm , pour un voltage de grille de 30 V, 50 V et 60V.	47
5.1	(a) Vue de la structure cristalline le long de l'axe <i>a</i> du cristal de 49b et (b) de 49f. (c) Image de microscopie en lumière polarisée de cristaux de 49b. (d) Image de profilométrie d'un cristal de 49b.	51
5.2	Diffractogramme à angle rasant de couches minces de 49f et de 49e.	54
5.3	(a) Spectres d'absorption et d'émission du 49b et du 49f en solution. (b) Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de photoluminescence de couches minces polycristallines de 49b et de 49f.	56
5.4	Orbitales frontalières HOMO et LUMO du dérivé de pyrène 49f, ainsi que du pyrène.	58
5.5	Structure de bande des cristaux de (a) 49b et (b) 49f.	58
I.1	Masque #3 du groupe de Richard Martel, utilisé pour la lithogravure des transistors.	xvi

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Détails de la fabrication d'un transistor	xv
I.1	Photolithographie	xv
I.2	Évaporation des électrodes	xvii
I.3	<i>Lift-off</i>	xvii
I.4	Dépot des cristaux	xvii
I.5	Encapsulation au parylène	xviii
Annexe II :	Formules utiles en spectroscopie	xix
II.1	Transformation de longueur d'onde en énergie	xix
II.2	Loi de Beer-Lambert	xix
Annexe III :	Détails de calculs de TDDFT	xxi
Annexe IV :	Conférences et articles portant sur ce travail	xxiii
IV.1	Articles dans des revues avec comité de lecture	xxiii
IV.2	Articles soumis à des revues avec comité de lecture	xxiii
IV.3	Conférences	xxiii
IV.4	Affiches	xxiv
Annexe V :	Rapports de diffractométrie de rayons X sur cristaux uniques	xxv

LISTE DES SIGLES

49b	Dérivé de pyrène (C ₄₈ H ₅₈) avec une chaîne latérale linéaire
49f	Dérivé de pyrène (C ₃₆ H ₄₂ Si ₄) avec une chaîne latérale branchée
AFM	Microscope à force atomique
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
EPPTC	N,N'-bis(1-éthylpropyl)-3,4,9,10-pérylène-tétracarboxydiimide
FC	Franck-Condon
FWHM	Largeur à mi-hauteur (<i>Full width at half maximum</i>)
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques (<i>linear combination of atomic orbitals</i>)
LMF	Laboratoire de microfabrication (à l'École Polytechnique de Montréal)
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MLP	Microscopie en lumière polarisée
PAH	Hydrocarbure aromatique polycyclique (<i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>)
PL	Photoluminescence
PLE	Excitation de photoluminescence
PMT	Tube photomultiplicateur
TCSPC	<i>Time correlated single photon counting</i>
TDDFT	<i>Time dependent density functional theory</i>
UV	Ultra violet

À mes parents, des exemples de détermination et de persévérance.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche Carlos Silva, qui m'a supervisée et appuyée tout le long de ce projet et qui m'a donné l'occasion de communiquer ma recherche au Canada et au Japon. J'aimerais aussi remercier mon codirecteur Ricardo Izquierdo qui m'a bien conseillé à propos de l'aspect « transistor et microfabrication » de ce travail.

Je tiens aussi à remercier sincèrement les gars de mon labo qui ont partagé avec moi les hauts et les bas du laser, en particulier Simon, Mathieu et Ludo. J'aimerais aussi remercier mes collègues de bureau qui savent si bien égayer l'ambiance de travail, dont T-Hawk et Guillaume. Je veux également remercier des gens d'autres laboratoires qui ont pris de leur temps précieux pour faire des expériences avec moi et m'expliquer en détail la physique en jeu dans celles-ci. Il s'agit entre autres de Colin-Nadeau Brosseau, Ghaouti Bentoumi, Benoit Gosselin, Jean-Sébastien Poirier, Thierry Maris, Delphine Bouilli, Carla Aguirre et Janie Cabana. Merci également à Richard Leonelli, Richard Martel et Joëlle Margot pour m'avoir permis d'utiliser le matériel de leurs laboratoires.

Je tiens à remercier tout spécialement mon théoricien préféré Jean-Frédéric Laprade, qui a collaboré avec moi sur deux articles, et dont l'apport a fait progresser mes projets beaucoup plus loin que ce que j'aurais pu accomplir seule. Cet apport théorique est également dû à Michel Côté, le directeur de recherche de Jean-Frédéric, dont la précieuse collaboration a aussi rendu possible ces deux publications. J'aimerais aussi remercier ma collaboratrice Natalie Stingelin-Stutzmann qui m'a accueillie dans son laboratoire à Queen Mary University of London pendant les deux semaines où je me suis familiarisée avec des techniques propres aux sciences des matériaux. J'aimerais aussi remercier les gens qui m'ont aidé là-bas, dont ses étudiants Avi, Marc et Moe ainsi que le professeur Paul Smith.

Finalement, j'aimerais remercier mon copain Philippe Gauthier qui m'a soutenue tout le long de ma maîtrise en m'écoutant raconter les joies et les misères de la physique expérimentale, qui a enduré plusieurs soirées seul parce que je passais la nuit au labo et qui a bien voulu lire et relire ce mémoire pour corriger mes fautes d'orthographe.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Les semi-conducteurs organiques sont des molécules, des oligomères ou des polymères organiques qui détiennent une propriété qu'on pensait pendant longtemps exclusive aux métaux et aux semi-conducteurs conventionnels : la conductivité électrique. Ce prodige est attribuable aux liens π dans ces molécules qui permettent aux électrons de se délocaliser et de conduire un courant électrique dans des orbitales analogues aux bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs conventionnels. Cette caractéristique leur a d'ailleurs valu le surnom de « métaux synthétiques ». Ces matériaux détiennent à la fois la légèreté et la flexibilité propres aux plastiques ainsi que la conduction électrique propre aux métaux, ce qui fait d'eux d'excellents candidats pour des applications optoélectroniques telles que des écrans électroluminescents flexibles et du papier électronique.

Un autre créneau d'applications pour ces matériaux est stimulé par la course aux énergies renouvelables. En effet, les cellules solaires organiques pourraient être bien moins coûteuses à produire que leurs homologues en silicium. Leur efficacité reste cependant pauvre pour le moment, autour de 5%, mais leur faible coût et la possibilité de les produire facilement et massivement augmente considérablement leur rentabilité. Afin de les améliorer, il est avantageux à long terme de comprendre à un niveau fondamental la physique impliquée dans les phénomènes qui régissent le fonctionnement de ces dispositifs, plutôt que de les faire progresser par à-coup, à tâtons.

Un moyen d'étudier cette physique est d'employer la spectroscopie résolue en temps, puisque la photoluminescence d'un matériau est une sonde directe de la dynamique de recombinaison de ses états photoexcités. Lorsqu'un photon est absorbé par une molécule, celle-ci s'excite et peut réémettre un photon à une énergie différente à un certain moment après son excitation. Ce phénomène, *a priori* simple, sous-tend un riche amalgame de dynamique excitonique ayant lieu sur différentes échelles de temps et empruntant des canaux de désexcitation différents. En recueillant la lumière émise par la molécule à

différentes énergies, on obtient un spectre de photoluminescence qui témoigne de cette physique sous-jacente. Encore mieux, avec la spectroscopie résolue en temps, on a accès aux différentes échelles de temps impliquées dans ces phénomènes, qui s'étendent de la picoseconde à la microseconde.

En jumelant l'information ainsi acquise avec des techniques de caractérisation structurale, telles que la diffractométrie de rayons X, la profilométrie, la microscopie en lumière polarisée et des calculs *ab initio* sur la structure électronique de ces matériaux, on peut brosser un portrait global de ces derniers. C'est exactement dans cette ligne de pensée que s'inscrit ce travail qui présente la caractérisation de plusieurs molécules organiques conjuguées, notamment des dérivés de pérylène et de pyrène, tant au niveau de leur structure cristalline que de leurs propriétés optiques et électroniques. L'auteure de ce mémoire a effectué les expériences de caractérisation de ces matériaux et s'est alliée avec le théoricien Jean-Frédéric Laprade qui s'est chargé des calculs *ab initio* de théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et de DFT dépendante du temps (TDDFT).

Le but de cette caractérisation la plus complète possible est de déterminer, pour les molécules à l'étude, comment la structure moléculaire affecte la structure cristalline qui, en retour, influe sur la structure électronique du matériau. Autrement dit, on tente de savoir quel matériau a la meilleure mobilité de charge et pourquoi ; s'il y a une différence de couleur entre des molécules sous forme de poudre ou de solution et pourquoi. La stratégie pour y parvenir est de sonder les états énergétiques de ces matériaux directement à l'aide de la spectroscopie, de prédire la structure de bande grâce à la DFT, de déterminer leur structure cristalline par diffraction de rayons X et de faire des liens entre ces résultats.

Ce mémoire est organisé comme suit. La théorie essentielle à la compréhension des semi-conducteurs organiques est présentée au chapitre 2. Ensuite, le chapitre 3 relate les détails expérimentaux des montages qui ont servi à faire ce travail. On entre ensuite dans le vif du sujet en présentant les résultats et la discussion entourant les dérivés de pérylène et de pyrène aux chapitres 4 et 5, respectivement. On y discute les liens entre la structure électronique et cristalline des matériaux étudiés et aussi de leurs liens avec les chaînes latérales, dans le cas du pyrène. Finalement, le chapitre 6 résume et conclut ce mémoire.

CHAPITRE 2

CONTEXTE THÉORIQUE

Ce chapitre présente les concepts importants qui sont requis pour comprendre la physique impliquée dans les résultats présentés aux chapitres 4 et 5.

2.1 Bref historique des semi-conducteurs organiques

Parce que Heeger, MacDiarmid et Shirakawa se sont partagé le prix Nobel de chimie en 2000 « pour leur découverte et développement des polymères conducteurs » [1], ces trois scientifiques, le premier physicien et les deux autres chimistes, sont considérés les pionniers du domaine grâce à leur article fondateur de 1977 sur le polyacétylène [2]. Cependant, d'autres travaux publiés pré-dataient leur « découverte ». En effet, dès les années 1950, on s'intéressait à l'électroluminescence de cristaux moléculaires et on étudiait déjà la conductivité dans des matériaux organiques [3]. Quant aux polymères, la première observation de la conduction électrique dans le polypyrole dopé à l'iode a été faite par Bolto, McNeil et Weiss en 1963 [4–6]. De plus, faisant suite à un modèle de bande interdite élaboré par McGinness pour la mélanine [7], un pigment naturel qui est en fait un polyacétylène, le premier dispositif organique a vu le jour en 1973. Il s'agissait d'un interrupteur utilisant la mélanine comme élément actif [8].

Ces débuts, qui faisaient figure de preuves de concept, ont fait place dans les années 1980 à un véritable développement de la science des polymères conducteurs. Les chimistes de cette époque ont vu l'opportunité de synthétiser des polymères sur mesure qui affichent des propriétés désirables, ainsi que de doper électrochimiquement des polymères conjugués pour les rendre conducteurs. La recherche, tant en industrie que dans les universités, a permis de développer des dispositifs optoélectroniques organiques tels que les cellules photovoltaïques à jonction p-n [9] et les diodes électroluminescentes de polymères organiques [10], ouvrant toute grande la voie à ces dispositifs qui verront leur amélioration et leur commercialisation au début du 21^e siècle.

2.2 Cristal moléculaire

Nous explorerons dans cette section la physique qui explique la structure électronique des cristaux moléculaires, c'est-à-dire les cristaux formés de molécules organiques. Nous partirons des propriétés électroniques de l'atome de carbone pour former, grâce à la théorie LCAO, la molécule à lien double la plus simple : l'éthène. Nous extrapolerons ce résultat à une molécule cyclique à six carbones, le benzène, et à des systèmes plus complexes comportant plusieurs cycles de benzène. Nous verrons ensuite brièvement comment les molécules s'assemblent en cristaux, car leurs propriétés optiques, donc également électroniques, seront développées plus en détail aux sections 2.3.3 et 2.3.4.

2.2.1 Liens intra-moléculaires

Comme le carbone est l'élément à la base des semi-conducteurs organiques, il est pertinent d'élaborer davantage sur ses propriétés. Un atome de carbone dans son état fondamental possède une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Les orbitales $2s$ et $2p$ peuvent se mélanger pour former quatre orbitales hybridées, appelées sp^3 . Le carbone peut également former une hybridation sp^2 en laissant une orbitale $2p$ intacte, ce qui lui permet de former trois liens covalents σ (orbitales sp^2) ainsi qu'un lien π à l'aide de l'orbitale $2p$ restante. En effet, cette orbitale $2p_z$ est perpendiculaire au plan de la molécule et, puisque les atomes de carbone sont assez près les uns des autres, elle recouvre

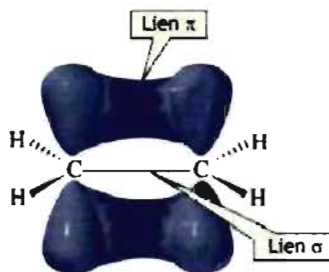


Figure 2.1: Molécule d'éthène illustrant les liens σ et π . (Figure adaptée de [11].)

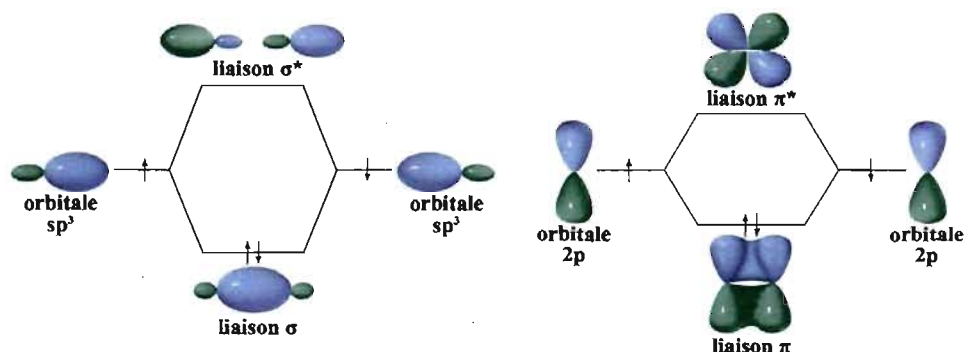


Figure 2.2: Orbitales σ , σ^* , π et π^* de la molécule d'éthène. (Figure adaptée de [12].)

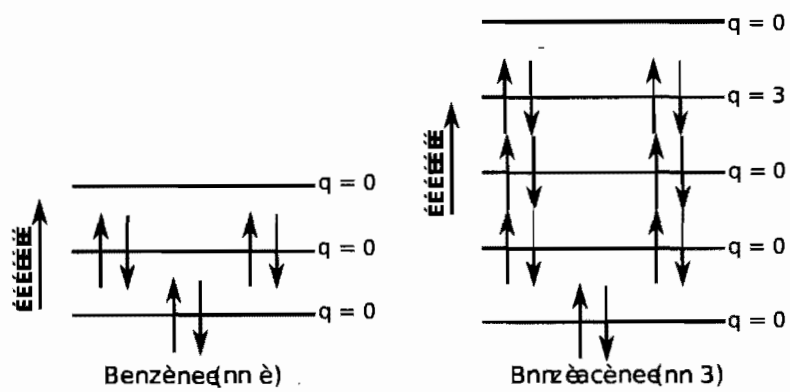
l'orbitale $2p_z$ d'un atome de carbone adjacent. C'est ce recouvrement qui crée le lien π . Ce dernier vient s'ajouter au lien σ pour former un lien double, tel qu'illustré par la molécule d'éthène (C_2H_4) sur la figure 2.2. Les molécules contenant ainsi des liens doubles sont dites conjuguées, la conjugaison faisant référence à la délocalisation des électrons π sur plusieurs atomes de carbone.

Les électrons π se trouvent en fait dans une orbitale moléculaire. L'idée générale est de partir des orbitales atomiques et d'en faire des combinaisons linéaires (LCAO : *Linear Combination of Atomic Orbitals*) pour obtenir des orbitales moléculaires. La figure 2.2 illustre ce processus pour la molécule d'éthène. Partons des orbitales atomiques $2p_z$ de deux atomes de carbones, ϕ_1 et ϕ_2 . Elles se combinent linéairement pour former Ψ , l'orbitale moléculaire. Il existe deux solutions pour Ψ :

$$\Psi_{\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad \text{Orbitale liante,} \quad (2.1)$$

$$\Psi_{\pi^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad \text{Orbitale anti-liante.}$$

Les 2 orbitales atomiques d'origine se séparent en deux orbitales moléculaires : l'une liante (π), résultant de l'addition des fonctions d'ondes des électrons des deux atomes et l'autre anti-liante (π^*), résultant de leur soustraction, comme l'illustre la figure 2.2. La différence d'énergie entre ces deux nouvelles orbitales est donnée par deux fois l'inté-



niveau le plus bas qui n'est pas dégénéré. En particulier, avec six atomes de carbone arrangés en cycle fermé, on obtient une molécule de benzène. De plus, on peut combiner ces cycles de benzène pour construire de plus grandes molécules dont les orbitales moléculaires sont schématisées sur la figure 2.3. Une telle molécule cyclique qui satisfait la règle de Hückel, c'est-à-dire qu'elle contient $4n + 2$ électrons π délocalisables, est dite aromatique. Les molécules contenant plusieurs cycles de benzène sont appelées des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH : *polycyclic aromatic hydrocarbon* en anglais) et sont généralement de géométrie plane. Lorsque ces nombreux cycles de carbone sont arrangés à la manière d'un motif d'alvéoles de ruche, on dit qu'ils forment une molécule discotique. Ce « disque » est stable, plat et rigide grâce au nuage d'électrons π qui l'entoure. Le pyrène, le pérylène et le coronène, illustrés sur les figures 2.4 f–h, sont de bons exemples de molécules discotiques. Les PAH peuvent aussi être linéaires plutôt que discotiques, comme le naphthalène, l'anthracène, le naphtacène et le pentacène (voir figures 2.4 b–e).

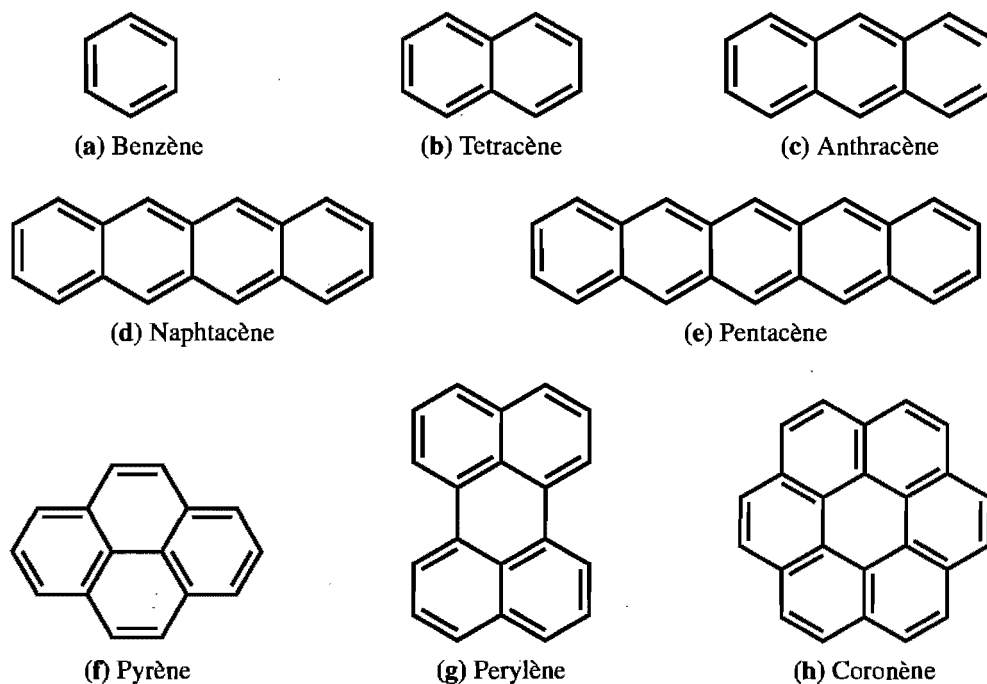


Figure 2.4: Différentes molécules aromatiques polycycliques.

Les électrons σ et les électrons de cœur ne participent pas à la photophysique des semi-conducteurs moléculaires dans le domaine visible. Ils tiennent plutôt le rôle d'écran pour masquer l'interaction coulombienne entre les électrons π et les noyaux en plus de former, dans le cas des électrons σ , une charpente rigide conférant à la molécule sa forme [11]. Dans le cas des molécules contenant des cycles aromatiques, les liens π participent également à la rigidité et la planéité de la molécule.

2.2.2 Liens intermoléculaires

Dans un agrégat, une couche mince ou un cristal, les molécules s'assemblent entre elles grâce à une force beaucoup plus faible que celles des liens covalents ou ioniques : les liens de van der Waals. Un tel arrangement moléculaire repose sur l'équilibre entre le potentiel attractif de van der Waals et le potentiel répulsif coulombien. Une conséquence directe de cette plus faible liaison entre les molécules est que les cristaux de semi-conducteurs organiques, comparativement aux cristaux de semi-conducteurs inorganiques, ont un point de fusion beaucoup moins élevé, car il faut moins d'énergie pour surmonter les liens de van der Waals. De façon générale, les cristaux de semi-conducteurs organiques ont également une constante diélectrique, une densité et une mobilité de porteurs beaucoup moins élevées que celles des cristaux inorganiques.

2.3 Transitions optiques

En principe, toutes les propriétés macroscopiques d'un système peuvent être déduites si la fonction d'onde de ce système est connu. Notre défi est donc de trouver cette fonction d'onde pour une molécule qui subit une perturbation qui lui induit des transitions optiques. En mécanique quantique, si on veut permettre des transitions entre des niveaux énergétiques dans un système (atome, molécule, etc.), il faut faire appel à un hamiltonien dépendant du temps. Si la partie de l'hamiltonien qui dépend du temps est petite par rapport à celle qui est indépendante du temps, elle peut être traitée comme une perturbation.

C'est cette voie qu'on empruntera dans cette section pour expliquer les transitions

optiques dans une molécule. Nous verrons comment un système quantique dépend du temps, puis comment on peut traiter cette dépendance en temps comme une perturbation pour aboutir à la règle d'or de Fermi. Par la suite, nous devons faire une approximation pour séparer les coordonnées électroniques des coordonnées nucléaires : l'approximation de Born-Oppenheimer. Finalement, nous verrons comment ce résultat moléculaire s'applique à un dimère, puis à un cristal moléculaire.

2.3.1 Théorie des perturbations dépendant du temps et règle d'or de Fermi

En général, tout état du système Ψ peut être écrit comme une combinaison linéaire de ses fonctions propres ψ_n , pondérée par les coefficients c_n , qui évoluent dans le temps avec leur facteur exponentiel caractéristique :

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (2.3)$$

Dans notre cas, les ψ_n représentent les états propres d'une molécule. Comme il se doit, les coefficients c_n donnent la probabilité que le système soit dans un état en particulier, c'est-à-dire que $|c_n|^2$ donne la probabilité de mesurer l'énergie E_n . Notons qu'ici, les coefficients c_n dépendent du temps. Ceci est nécessaire car, lors d'une perturbation qui induit une transition d'état, il faut que ces coefficients puissent changer de valeur, et par conséquent ils doivent évoluer dans le temps. On peut trouver la valeur des $c_n(t)$ en affirmant que $\Psi(t)$ satisfasse l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi = [H_0 + H'(t)] \Psi. \quad (2.4)$$

L'hamiltonien du système comporte une partie non-perturbée, H_0 , qui régit le système avant le temps t_0 et $H'(t)$ est une perturbation qui s'amorce à un temps t_0 , tel que :

$$H'(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < t_0, \\ H' & \text{si } t_1 > t > t_0, \\ 0 & \text{si } t > t_1. \end{cases} \quad (2.5)$$

En introduisant 2.3 dans 2.4, et en multipliant par $\langle \psi_m |$ pour exploiter la relation d'orthogonalité entre les fonctions propres, on trouve que les coefficients c_n sont donnés par le système d'équations couplées suivant :

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_m(t) = \sum_n c_n(t) e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle \psi_m | H'(t) | \psi_n \rangle, \quad (2.6)$$

où $\langle \psi_m | H'(t) | \psi_n \rangle$ est l'élément de matrice de la transition de l'état $|\psi_n\rangle$ à l'état $|\psi_m\rangle$. Jusqu'à présent, tout est exact. On n'a fait aucune approximation ni de supposition sur la nature ou la grandeur de la perturbation $H'(t)$. Cependant, afin de résoudre le système d'équations couplées 2.6, on doit utiliser plusieurs approximations successives d'ordre zéro, un, deux, etc. qui sont possibles à condition que la perturbation H' soit petite. C'est l'approche dite de couplage faible. Un exemple physique d'une telle perturbation serait une courte impulsion laser de faible intensité. On considère donc que le coefficient $c_m(t)$ s'approche de la sorte :

$$c_m(t) = c_m^{(0)}(t) + c_m^{(1)}(t) + c_m^{(2)}(t) + \dots + c_m^{(k)}(t). \quad (2.7)$$

En substituant 2.7 dans 2.6, nous pouvons comparer les termes de même ordre, si bien qu'on trouve à l'ordre k :

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_m^{(k)}(t) = \sum_n c_n^{(k-1)}(t) e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle \psi_m | H'(t) | \psi_n \rangle. \quad (2.8)$$

Ce système se résout par itération. Posons qu'à un temps antérieur à t_0 , le système se trouve initialement dans un état propre $|\psi_i\rangle$ de l'hamiltonien non-perturbé H_0 . On trouve qu'à l'ordre zéro et un :

$$c_f^{(0)} = \langle \psi_f | \psi_i \rangle = \delta_{fi} \quad (2.9)$$

$$c_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle \psi_f | H'(t') | \psi_i \rangle dt' \quad (2.10)$$

où $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$. Puisque les coefficients c_f sont normalisés, la probabilité $P_{i \rightarrow f}$ que le système fasse une transition de l'état initial ψ_i à l'état final ψ_f par unité de temps,

en nous en tenant à l'approximation d'ordre 1, nous donne :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^{t_1} e^{i\omega_{fi}t'} \langle \psi_f | H'(t') | \psi_i \rangle dt' \right|^2 \quad (2.11)$$

Il s'agit de la fameuse règle d'or de Fermi. Ce résultat est central dans la théorie des perturbations et est utilisé pour calculer les probabilités de transition dans des systèmes quantiques. La règle d'or de Fermi établit le lien entre les formules d'Einstein et la force d'oscillateur.

2.3.2 Pour une molécule : approximation de Born-Oppenheimer

Le résultat précédent est fort utile ; appliquons-le maintenant à une molécule. Mentionnons tout d'abord que dans ce cas l'hamiltonien H contient un opérateur représentant l'énergie des électrons H_E , un opérateur représentant l'énergie potentielle et cinétique des ions H_N , ainsi qu'un opérateur d'interaction électrons-ions H_{NE} . Par conséquent, la fonction d'onde du système dépend des coordonnées électroniques \vec{r} et des coordonnées nucléaires \vec{Q} . Malheureusement, seul l'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes peuvent être résolus exactement de la sorte. Même pour la molécule la plus simple, soit H_2^+ , il s'agit d'un problème à trois corps et on doit faire une approximation pour permettre de faire la séparation de variables suivante :

$$\psi_j(\vec{r}, \vec{Q}) = \Phi_E(\vec{r}) \chi_N(\vec{Q}). \quad (2.12)$$

Cette approximation est celle de Born-Oppenheimer. Elle suppose que, puisque que les ions sont beaucoup plus lourds que les électrons, les électrons répondent instantanément à un changement de configuration des noyaux. Un corollaire de cela est que les ions sont statiques pendant que les électrons bougent. Ainsi, la fonction d'onde électronique Φ_E est calculée en utilisant les coordonnées nucléaires instantanées, tandis que le mouvement des noyaux est gouverné par le potentiel de l'énergie électronique, qui en retour dépend de la position nucléaire. De plus, on utilise ici la variante adiabatique de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui pose la restriction additionnelle que deux

surfaces d'énergie potentielle de deux états électroniques différents ne peuvent pas s'intersecter. Ainsi, l'équation de Schrödinger :

$$\left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_j \nabla_j^2}_{\text{Noyaux}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{Électrons}} + V \right) \Psi = E\Psi \quad (2.13)$$

devient, en appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_j \nabla_j^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V \right) \Phi_{E\chi_N} = E\Phi_{E\chi_N}. \quad (2.14)$$

Après quelques développements, on trouve :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_j^2 \chi_N + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V \right] \chi_N = E\chi_N. \quad (2.15)$$

Si on applique une petite perturbation $H'(t)$, telle une faible impulsion laser, quelle est la réponse du système dans le temps ? Pour répondre à cette question, on doit faire appel à la théorie des perturbations, et plus précisément, à la règle d'or de Fermi qui a été développée précédemment (éq. 2.11). La règle d'or de Fermi nous permet de calculer le taux de transitions et de relier cette notion théorique avec le spectre d'absorption mesuré. Considérant une impulsion laser, l'hamiltonien perturbé s'écrit :

$$H'(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (2.16)$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire. En substituant cet hamiltonien perturbé dans l'équation de la règle d'or de Fermi (éq. 2.11), on trouve que la probabilité de transition (et donc d'absorption) à une certaine fréquence ω d'une onde électromagnétique est :

$$P_{if}(t) = |c_f(t)|^2 = \frac{\epsilon_x^2}{\hbar} |\langle \psi_f | \mu_x | \psi_i \rangle|^2 \frac{\sin[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t]}{(\omega_{fi} - \omega)^2}. \quad (2.17)$$

Donc, une des conséquences de la règle d'or de Fermi est que le coefficient d'absorption

à un photon $\alpha(\omega)$ est en résonance lorsque le photon incident d'énergie $\hbar\omega$ s'approche de la différence d'énergie entre les états final et initial, ce qui s'exprime mathématiquement de la sorte :

$$\alpha(\omega) \propto |\langle \psi_f | H'(t) | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega). \quad (2.18)$$

Évidemment, cette approximation a ses limites. En fait, dans le cas où les états électroniques sont dégénérés, l'approximation adiabatique ne tient plus et les transitions non-radiatives en sont une manifestation directe.

2.3.3 Pour un dimère : dédoublement d'orbitales

Qu'arrive-t-il si on empile deux molécules pour former un dimère physique ? Typiquement, les molécules discotiques qui s'empilent face à face ont une distance interplanaire de l'ordre de 3,5 à 5 Å. Cette proximité nous assure qu'il existe des interactions entre les molécules. L'hamiltonien total du système sera donc une superposition des hamiltoniens de chaque molécule, en sus d'un potentiel d'interaction :

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}. \quad (2.19)$$

Approximons la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_g de cet hamiltonien par le produit des fonctions d'onde de chaque molécule :

$$\Psi_g = \Psi_1 \Psi_2. \quad (2.20)$$

À cause du potentiel d'interaction V_{12} , Ψ_g n'est pas un état propre de H , et on approxime l'énergie de l'état fondamental :

$$E_g = E_1 + E_2 + \underbrace{\langle \Psi_1 \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2 \rangle}_W \quad (2.21)$$

où W est l'énergie de liaison coulombienne entre les molécules. Si ce système de dimère est excité, on a alors deux solutions possibles pour l'énergie :

$$E_{\pm} = E_1^* + E_2 + \underbrace{\langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1^* \Psi_2 \rangle}_{W'} \pm \underbrace{\langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2^* \rangle}_{\beta} \quad (2.22)$$

où l'astérisque dénote que la fonction d'onde est celle de l'état excité, W' provient du couplage électronique et β est un terme de résonance qui cause un dédoublement d'orbitales. Ceci est analogue à l'addition de deux orbitales atomiques qui résulte en une orbitale liante et une orbitale anti-liante. Les deux fonctions propres de ce système sont :

$$\Psi_{E_{\pm}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^*). \quad (2.23)$$

2.3.4 Pour un cristal : bandes d'énergie

Jusqu'à présent, nous avons considéré seulement un dimère, par souci de simplicité. Mais qu'arrive-t-il si on empile plusieurs molécules pour former un cristal ? Imaginons qu'on ajoute une molécule à un dimère déjà existant. Par les mêmes principes physiques qui régissent la formation du dimère, on s'attend à ce que les orbitales se dédoublent, puis se dédoublent encore à l'ajout d'une quatrième molécule, etc. Lorsqu'une grande quantité de molécules interagissent ainsi ensemble, comme dans un cristal, les orbitales se sont tellement dédoublées qu'elles forment en fait une bande d'énergie. Ainsi, les spectres d'absorption et de fluorescence des cristaux organiques comportent des pics plus larges et décalés vers le rouge par rapport aux spectres des molécules isolées.

Dans le cas des cristaux qui contiennent plus d'une molécule dans la maille primitive, il y a une autre contribution à ce dédoublement : les bandes de Davydov. En effet, les interactions intermoléculaires donnent lieu à un dédoublement de chaque état en autant de composantes qu'il y a de sites inéquivalents dans la cellule primitive [14]. Lorsqu'il y a beaucoup de molécules qui interagissent ensemble, ce dédoublement devient des bandes, appelées bandes de Davydov. Dans le cas du cristal d'anthracène, les bandes de Davydov sont responsables pour un décalage vers le rouge de 240 cm^{-1} (30 meV) pour l'état singulet et 20 cm^{-1} (2,5 meV) pour l'état triplet [14, p. 491], ce qui nous donne

une idée de l'importance de ce phénomène.

2.3.5 Excitations

Lorsque le semi-conducteur est dans son état fondamental, la bande HOMO est remplie et la bande LUMO est vide. Les états excités sont caractérisés par des trous dans la bande HOMO et des électrons dans la bande LUMO. Ces états peuvent être neutres (excitons) ou chargés (polarons).

Les excitons peuvent être créés directement par photodopage. Dans ce cas, le premier état excité survient lorsqu'un électron est promu dans la bande LUMO par l'absorption d'un photon, laissant un trou derrière lui dans la bande HOMO et formant ainsi une paire électron-trou que l'on nomme exciton. Ce dernier est corrélé par des forces de Coulomb, et peut être considéré comme une quasi-particule. Cette attraction coulombienne affecte les niveaux d'énergie de l'électron et du trou, et ces derniers se retrouvent en fait entre les niveaux HOMO et LUMO (Fig. 4). L'exciton peut être délocalisé spatialement sur tout le matériau s'il y a assez d'autres charges pour écranter l'électron et le trou, ce qui est typique dans un système 3D ; on parle alors d'exciton de Wannier. Cependant, lorsque cet écrantage n'est pas assez fort, comme dans les systèmes 1D tels que les polymères conjugués, l'exciton est très localisé ; on parle alors d'excitons de Frenkel.

2.3.6 Désexcitations

La transition d'un état excité vers l'état fondamental peut être radiative, c'est-à-dire que l'électron peut retourner dans la bande HOMO en émettant son excès d'énergie sous forme d'un photon. Ce phénomène, nommé luminescence, se retrouve sous deux formes : la fluorescence et la phosphorescence. La fluorescence provient de la désexcitation entre deux états de même multiplicité, et se produit donc seulement si l'excitation est un état singulet, car l'état fondamental est toujours un état singulet. La phosphorescence est un phénomène similaire, mais qui se produit entre deux états de multiplicité différente, donc lors d'une transition de triplet vers singulet. En effet, les transitions de multiplicité différente sont très faiblement permises. Cela fait en sorte que le temps de vie

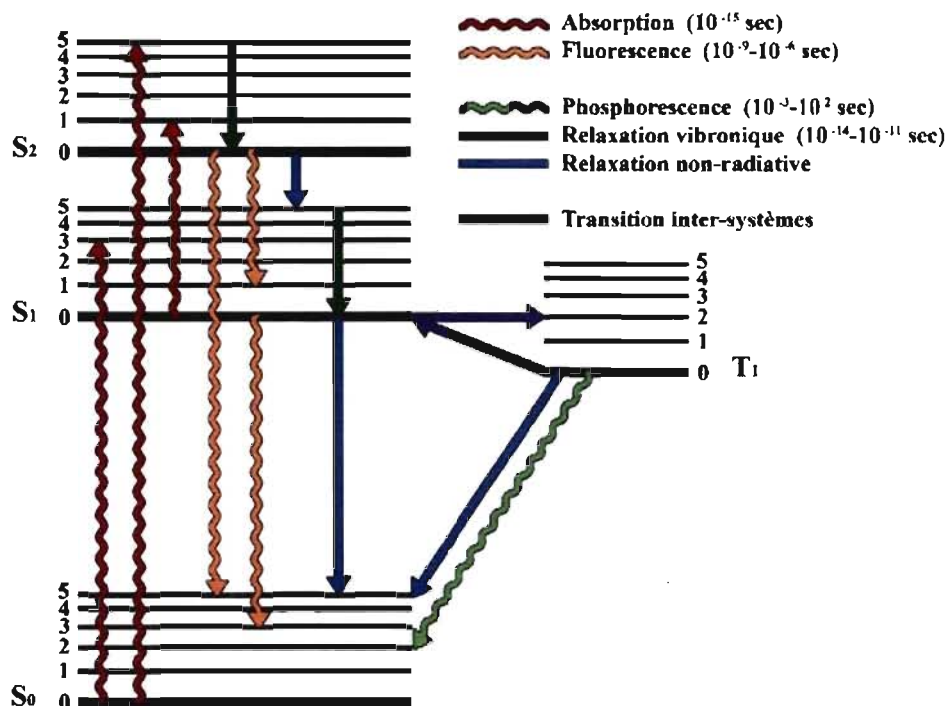


Figure 2.5: Diagramme de Jablonski partiel d'un système conjugué.

de l'état triplet est grand et la phosphorescence se produit sur des temps caractéristiques beaucoup plus long que la fluorescence. Les échelles de temps sont aussi influencées, à un moindre degré, par l'énergie de liaison des excitons. La luminescence ainsi produite est désignée comme photoluminescence si l'excitation provenait de l'absorption de lumière (photodopage), ou électroluminescence si elle provenait d'injection de charge.

Il peut également y avoir des transitions non-radiatives. Ces dernières libèrent leur excès d'énergie sous forme de vibration ou de chaleur. Parmi celles-ci, il y a la conversion interne, qui consiste à retourner à l'état fondamental sans émettre de lumière. Lorsque la transition a lieu entre un état excité vers un autre état excité de moindre énergie et de même multiplicité, on parle plutôt de relaxation vibrationnelle. Finalement, le croisement intersystème consiste en une transition entre deux états de multiplicité différente. Ce phénomène est encouragé par le fait que l'énergie des états singulet et triplet n'est pas la même. Cette différence d'énergie est désignée comme étant l'énergie d'échange. Ces

transitions sont résumées sur le diagramme de Jablonski à la figure 2.5.

2.3.7 Règles de sélection

Les transitions optiques se produisent uniquement si elles sont permises. Un premier critère pour qu'une transition soit permise est que la symétrie des états initial et final, donc des orbitales, soit compatible. On peut déterminer la symétrie de ces états à partir de la géométrie de la molécule concernée. Cette symétrie nous renseigne sur les moments électriques et magnétiques de la molécule. Les règles de sélection pour qu'une transition à un photon ait lieu d'un état k à un état m sont [15] :

$$\text{Dipôle électrique : } \langle m | \boldsymbol{\mu} | k \rangle \neq 0$$

$$\text{Dipôle magnétique : } \langle m | \mathbf{L} | k \rangle \neq 0$$

$$\text{Quadrupôle électrique : } \langle m | x_i x_j | k \rangle \neq 0$$

Les règles de sélection à deux photons dépassent le cadre de ce travail. Le lecteur intéressé par ce sujet complexe bénéficiera du livre de A. Vincent [16] concernant la symétrie et celui de W. S. Struve [15] pour tout ce qui concerne les transitions optiques.

Un deuxième critère important à tenir en compte pour les transitions entre des états est leur multiplicité, c'est-à-dire s'ils sont singulet ou triplet. C'est la règle de sélection de spin. L'état singulet survient lorsque l'électron excité a une orientation de spin opposée à celle de l'électron dans le niveau fondamental ; et les états triplets, au nombre de trois, surviennent lorsque le spin de l'électron dans l'état excité est le même que celui dans l'état fondamental. En effet, à cause de la conservation du spin, les transitions entre les états n'ayant pas la même multiplicité sont interdites. Cependant, le couplage spin-orbite assouplit cette règle et permet faiblement les transitions de singulet vers triplet et vice versa. En plus des règles de sélection d'orbitale et de spin, il existe une règle de sélection rotationnelle, mais qu'on néglige à cause de sa faible importance. En se basant sur les règles de sélection venant d'être énoncées, on peut définir un paramètre indicatif de la probabilité d'une transition : la force d'oscillateur. Ce paramètre est une valeur sans dimension entre 0 et 1 indiquant le degré de probabilité d'une transition. Finalement, un

critère essentiel pour qu'un électron excité retourne à l'état fondamental est qu'il y ait de la place, donc un trou, dans la bande HOMO. Les polarons ne peuvent donc pas se désexciter : ils doivent d'abord s'associer par paires de charges opposées pour former un exciton.

2.3.8 Théorie de Franck-Condon

Le principe de Franck-Condon [17, 18] est une loi qui permet d'expliquer la structure vibronique des spectres. Ce principe stipule qu'une transition d'un état vers un autre est d'autant plus probable que les fonctions d'onde de ces deux états se recouvrent. De plus, comme les transitions électroniques ont un caractère quasi-instantané par rapport au mouvement des ions, il faut que les états impliqués dans la transition soient instantanément compatibles, c'est-à-dire que les états favorisés dans ces transitions sont ceux qui sont le plus directement accessibles avant qu'il n'y ait une relaxation du système. Cela est analogue à l'approximation de Born-Oppenheimer où les noyaux restent fixes pendant que les électrons font des transitions. Cela résulte en des transitions purement verticales sur un diagramme d'énergie.

Servons-nous de la figure 2.6 pour illustrer les transitions optiques dans une molécule selon le principe de Franck-Condon. Tout d'abord, il est essentiel de mentionner que les états électroniques accessibles sont, en première approximation, des puits de potentiel harmoniques. Chaque état électronique, comme l'état fondamental S_0 et le premier état excité singulet S_1 , est sous-divisé en plusieurs modes. Ce sont en fait des modes de vibration moléculaire couplés au potentiel électronique, d'où l'appellation « état vibronique ». Les états vibroniques d'un même état électronique i sont espacés d'une quantité d'énergie $\hbar\Omega_i$. Évidemment, dans la réalité, les puits de potentiel des états électroniques ne sont pas parfaitement harmoniques, mais ressemblent davantage à des potentiels de Morse. Par conséquent, leurs états vibroniques ne sont pas espacés également en énergie, mais pour les quelques premiers modes, c'est une bonne approximation.

Initialement, la molécule se trouve dans son état fondamental. Lorsqu'elle est irradiée avec de la lumière de la longueur d'onde adéquate, la molécule absorbe un photon et transite vers l'état vibronique le plus probable de l'état électronique S_1 , qui est celui

qui est aligné verticalement avec l'état fondamental. Sur la figure 2.6, cela correspond à l'état qui a une énergie de $E_1 + 2\hbar\Omega_1$. Cependant, ce n'est pas le niveau d'énergie le plus favorable alors la molécule va rapidement relaxer dans l'état d'énergie E_1 via une transition non-radiative qu'on appelle « relaxation vibrationnelle ». En effet, selon la règle de Kasha, une molécule peut émettre de la fluorescence uniquement à partir de son état excité vibronique de plus basse énergie. La molécule excitée se désexcite alors verticalement dans un état vibronique de l'état électronique fondamental S_0 . Sur la figure 2.6, cela correspond à l'état qui a une énergie de $E_0 + 2\hbar\Omega_0$. Encore une fois, la molécule relaxera dans l'état de plus basse énergie de ce niveau électronique via la relaxation vibrationnelle.

Si on fait le bilan énergétique de ces deux transitions, on se rend compte que le photon absorbé avait une énergie supérieure à celle du photon émis par $2\hbar\Omega_1 + 2\hbar\Omega_0$. C'est cette énergie « perdue » par relaxation vibrationnelle qui explique en grande partie le décalage entre le pic d'absorption et le pic d'émission, qui sont ici les pics $2 \leftarrow 0$ et $0 \rightarrow 2$, respectivement.

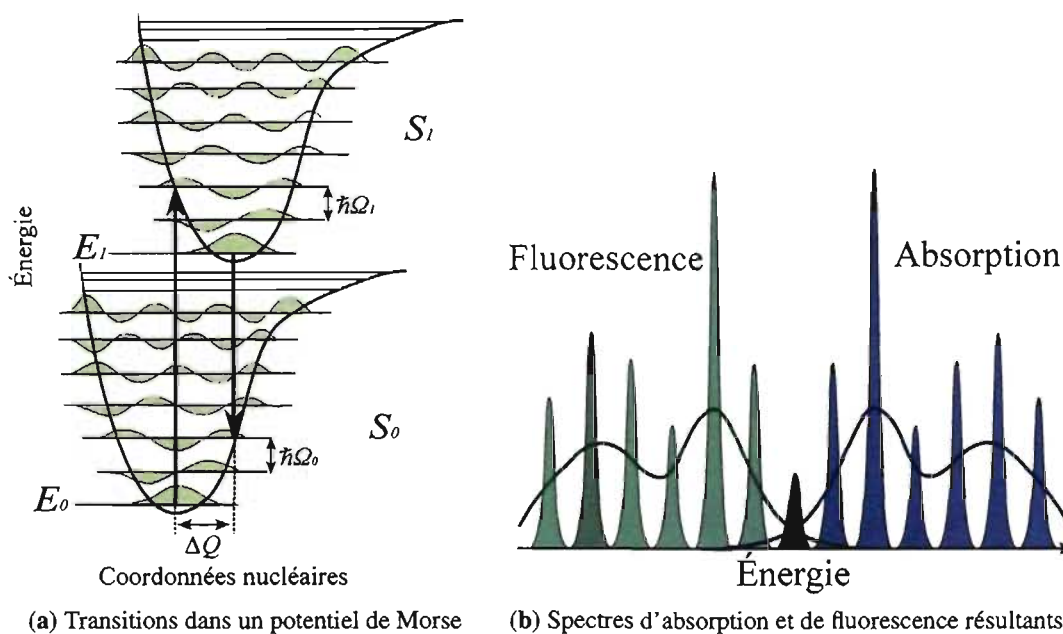


Figure 2.6: Illustration du principe de Franck-Condon. L'axe horizontal est l'axe des coordonnées de configuration nucléaire q , et l'axe vertical est l'axe d'énergie. (Figures adaptées de [19].)

Évidemment, les transitions verticales sont les plus *probables*, mais non pas les seules permises. En fait, la probabilité d'une transition $0 \rightarrow m$ est proportionnelle au recouvrement des fonctions d'ondes des deux états impliqués et est donnée par le facteur de Franck-Condon :

$$F_{FC} = |\langle \chi_i^{(0)} | \chi_f^{(m)} \rangle|^2 = \frac{e^{-S} S^m}{m!}, \quad (2.24)$$

où S est le paramètre de Huang-Rhys :

$$S = \frac{k\Delta Q^2}{2\hbar\omega}. \quad (2.25)$$

où k est la constante de force vibrationnelle (analogue à la force d'un ressort) et ΔQ est la distance (en coordonnées nucléaires) entre la position d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité.

Spectroscopiquement, on voit le principe de Franck-Condon à l'oeuvre lorsqu'on observe un spectre qui affiche des répliques vibroniques, comme l'illustre les spectres fictifs de la figure 2.6b. L'intensité des pics est évidemment proportionnelle au facteur de Franck-Condon, à moins bien sûr qu'une règle de sélection vienne interdire une transition. On observe également une symétrie miroir entre le spectre d'absorption et le spectre de fluorescence si les surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et de l'état excité sont semblables.

En plus des spectres d'absorption et de fluorescence, on peut mesurer un spectre d'excitation de photoluminescence (PLE, *photoluminescence excitation*). Il s'agit en fait de mesurer l'intensité d'un pic de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Le spectre résultant est donc similaire à un spectre d'absorption.

2.3.9 Exemple : cristal d'anthracène

Mettons en pratique ces éléments de théorie en observant le spectre de 9-chloroanthracène illustré à la figure 2.7. On voit clairement les répliques vibrationnelles du pic $0 \rightarrow 0$, qui sont les pics dénommés $0 \rightarrow n$. La structure autour de ces pics est due à d'autres modes

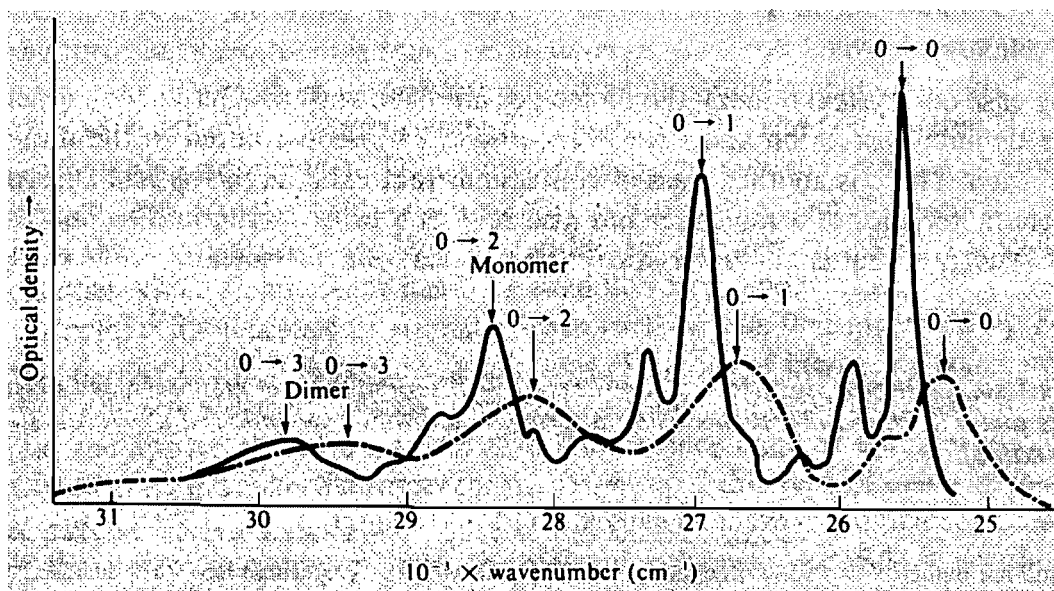


Figure 2.7: Spectres d'absorption du 9-chloroantracène en monomère (ligne pleine) et en dimère (ligne pointillée) dispersé dans un verre de méthyl cyclohexane. La progression de modes vibrationnels est indiquée par $0 \rightarrow n$. Les structures additionnelles sont dues à d'autres modes intra-moléculaires. (Figure tirée de [13]).

intra-moléculaires. Il est intéressant de noter que les pics du monomère sont beaucoup mieux définis que les pics du dimère. Cela s'explique par le dédoublement d'orbitales qui se produit lorsque les molécules s'assemblent en dimère, tel qu'on l'a discuté à la section 2.3.3. D'ailleurs, les pics du dimère sont légèrement décalés vers le rouge par rapport à ceux du monomère, indiquant que le gap optique baisse lorsque les molécules s'agrègent.

2.4 Excimère

D'après Birks [20], un excimère est « un dimère qui est associé dans un état électronique excité et qui est dissociatif (par exemple, qui se dissocierait en l'absence de contraintes externes) dans son état fondamental électronique. » Précisons que les excimères se forment à partir de monomères de la même espèce. S'ils se forment à partir de deux sortes de monomères différents, on les appelle des « exciplexes » [13].

Les premiers excimères qui ont été observés [21] étaient formés à partir d'atomes

à l'état gazeux, mais le cas qui nous intéresse ici est celui des excimères de molécules aromatiques, que l'on retrouve dans les solutions à forte concentration, les liquides purs, les cristaux et les polymères. En effet, les molécules sont libres de s'associer sous forme d'excimère lorsqu'elles sont en solution suffisamment concentrée. Le cas limite de ce cas de figure est lorsqu'on a un liquide pur constitué des molécules en question. De même, dans certains cristaux, les excimères se forment aux défauts et aux dislocations, car c'est là où les molécules ont le plus de degrés de liberté, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas aussi contraintes que dans un cristal bien ordonné. De plus, les défauts agissent à titre de pièges pour les excitons et donc augmentent la probabilité d'y retrouver des excimères. Les excimères intramoléculaires peuvent se produire dans de grandes molécules, par exemple les polymères, lorsque deux groupes aromatiques identiques interagissent ensemble [20].

Le terme « excimère » réfère en général à l'excimère singulet dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire l'état excité *singulet* de plus basse énergie (S_1) lié à l'état fondamental (S_0), dénoté $1D^*$. Il existe également des excimères triplet et des variantes excitées de ces deux types d'excimères. Cependant, les nombreuses évidences spectroscopiques indiquent que le pyrène et d'autres hydrocarbures aromatiques n'émettent pas de phosphorescence de source excimérique [20], c'est-à-dire qu'on n'observe pas d'excimère triplet dans ces matériaux.

L'excimère se produit lorsqu'il est énergétiquement favorable. Par exemple, dans le pyrène et d'autres types de cristaux moléculaires qui cristallisent en paires de molécules parallèles, le niveau $1D^*$ se trouve à environ 0.4 eV sous le premier niveau moléculaire excité. Une fois formé, l'excimère peut se dissocier de 4 façons : fluorescence, croisement inter-système, conversion interne et dissociation de l'excimère.

Comment fait-on pour reconnaître la présence d'un excimère ? La fluorescence moléculaire comporte normalement une structure vibronique bien définie. Cette dernière émerge du fait que les deux états électroniques impliqués sont associatifs et qu'ils comportent eux-mêmes des sous-niveaux tel qu'illustré sur la figure 2.6. Par contre, pour un excimère, l'état fondamental est dissociatif et par conséquent ne contient pas de sous-niveaux. Les transitions optiques qui en résultent ne portent donc pas la marque d'une structure vibronique, comme l'illustre la figure 2.8. La signature spectrale d'un exci-

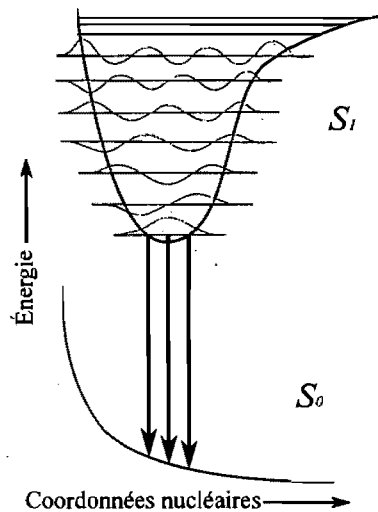


Figure 2.8: Niveaux énergétiques d'un excimère. On remarque que l'état fondamental est dissociatif et ne contient donc pas de sous-états vibroniques.

mère est donc un pic large, sans structure, qui est décalé vers le rouge par rapport à la fluorescence moléculaire. Cependant, d'autres phénomènes peuvent donner lieu à un tel spectre, comme l'élargissement inhomogène des pics dû à des interactions intermoléculaires. Il faut donc être prudent dans l'interprétation des données pour affirmer qu'on détecte bel et bien un excimère.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 Matériaux utilisés

Le composé à l'étude au chapitre 4 est un dérivé de perylène diimide, plus précisément le N,N'-bis(1-éthylpropyl)-3,4,9,10-perylènetétracarboxydiimide (EPPTC). Ensuite, au chapitre 5, on étudie trois dérivés de pyrène désignés sous le nom de 49b, 49e, 49f. Ces noms ont été donnés à ces molécules par nos collaborateurs chimistes qui les ont synthétisées à l'Université libre de Bruxelles. Elles ont toutes un cœur de pyrène, mais elles se distinguent par leurs chaînes latérales. Comme l'illustre la figure 3.1, le 49b a une chaîne linéaire hexyl tandis que le 49e et le 49f ont des chaînes branchées. Ces derniers se différencient par la sorte d'atome au centre de leur chaîne branchée : celui du 49f est en silicium tandis que celui du 49e est en carbone. Les propriétés physiques connues de ces quatre molécules ainsi que d'autres informations pertinentes à leur sujet sont résumées dans le tableau 3.1.

3.2 Croissance de cristaux

Dans ce mémoire, on se penche sur deux types de cristaux : les cristaux uniques et les films polycristallins. Les cristaux uniques sont crus lentement et ont de grandes dimensions, parfois atteignant quelques millimètres. Pour leur part, les films polycristallins sont une multitude de micro-domaines cristallins déposés sur un substrat, généralement du verre ou du silicium. Voici le détail des techniques utilisées pour obtenir ces deux sortes de cristaux.

3.2.1 Croissance de cristaux uniques

Les cristaux uniques utilisés dans ce travail ont crû lentement en solution, pendant environ deux semaines. Plus précisément, un vial ouvert de capacité de 5 mL contenant

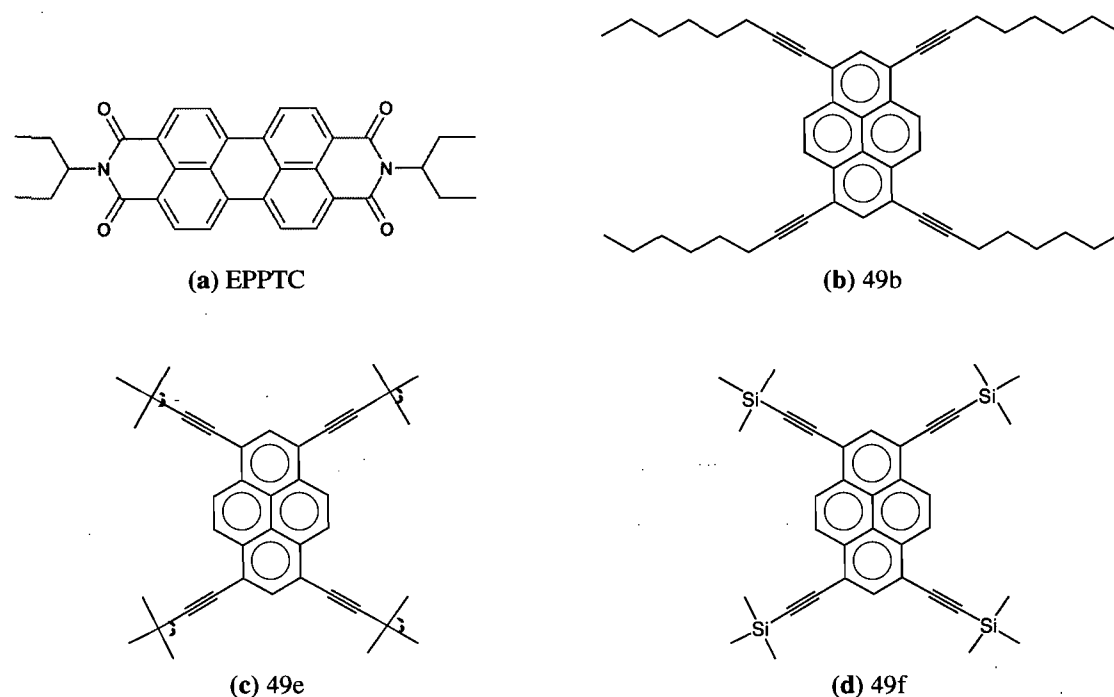


Figure 3.1: Structure chimique des matériaux organiques utilisés dans cette étude.

environ 1 mL de solution concentrée de molécules dissoutes dans du chloroforme de grade spectrophotométrique (Aldrich) était inséré à l'intérieur d'un vial fermé de capacité de 20 mL contenant environ 4 mL de cyclohexane, tel que schématisé sur la figure 3.2. Cette configuration permet aux vapeurs de cyclohexane, un mauvais solvant pour ces molécules, d'être en contact avec la solution et d'y pénétrer lentement, ce qui a pour effet de réduire la solubilité des molécules graduellement. En étant moins solubles, les molécules s'assemblent sous forme de cristal et cette lenteur est primordiale pour former de grands cristaux bien organisés. Au bout de deux semaines, il y avait dans le vial des cristaux macroscopiques en forme d'aiguilles. En ce qui concerne le EPPTC, ces cristaux avaient plusieurs millimètres de longueur, certains atteignant plus d'un centimètre. Quant aux dérivés de pyrène, les cristaux étaient de taille beaucoup plus modeste, mais néanmoins bien visibles à l'œil nu.

Tableau 3.1: Tableaux récapitulatifs des propriétés connues des composés organiques utilisés dans cette étude. Les informations de ce tableau proviennent majoritairement des feuilles de données qui accompagnaient les échantillons à leur réception.

Nom	EPPTC		
Autres noms	N,N'-bis(1-éthylpropyl)-3,4,9,10-perylènetétracarboxdiimide 2,9-Di(pent-3-yl)-anthra[2,1,9-def :6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10-tetrone		
Formule chimique	C ₃₄ H ₃₀ N ₂ O ₄		
CAS	110590-81-3		
Origine	Sensient Technology		
Masse molaire	530,60 g/mol		
Apparence	Poudre rouge foncé avec des reflets verts		

Nom	49b	49f	49e
Formule chimique	C ₄₈ H ₅₈	C ₃₆ H ₄₂ Si ₄	C ₄₀ H ₄₂
Origine	Yves Geerts	Yves Geerts	Yves Geerts
Masse molaire	634,94 g/mol	587,06 g/mol	522 g/mol
Point de fusion	95°C	inconnu	314°C
Apparence	Poudre jaune	Poudre rouge	Poudre orange

3.2.2 Croissance de films polycristallins

Les films polycristallins ont été obtenus grâce à une technique de séchage de solution (*drop-cast*, en anglais). On dépose plusieurs gouttes de solution sur un substrat, généralement une lamelle de verre, jusqu'à ce qu'un ménisque se forme. On laisse ensuite la solution s'évaporer. Si on laisse la lamelle sécher à l'air libre, le séchage est rapide et les cristaux formés sont petits. Par contre, si on laisse les lamelles sécher dans une atmosphère de solvant, par exemple en mettant un bécher à l'envers par dessus la lamelle, la cristallisation est plus lente et donne des cristaux plus gros. Dans ce travail, les solvants utilisés pour cette méthode sont le chloroforme de grade spectroscopique et l'acétone car ils sont assez volatiles pour sécher en quelques minutes. Le tout s'est fait à température de la pièce.

Il est à noter qu'il est préférable d'utiliser des pipettes en verre plutôt que des pipettes en plastique pour déposer les solutions. En effet, les solvants organiques peuvent dissoudre plusieurs plastiques, ce qui risquerait de contaminer les échantillons.

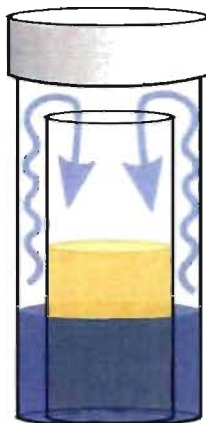


Figure 3.2: Schéma du montage pour la croissance de cristaux. La solution concentrée est à l'intérieur du petit vial et est représentée en jaune. Le cyclohexane contenu dans le grand vial est représenté en bleu. Les vapeurs de cyclohexane pénètrent dans la solution, incitant les molécules à s'auto-assembler en cristaux. Ce processus prend plusieurs jours, voir plusieurs semaines. Les cristaux utilisés pour la diffractométrie de rayons X dans ce travail ont pris environ deux semaines à croître.

3.3 Méthodes de caractérisation cristallographique

Les cristaux de molécules organiques étudiés dans ce travail ont été caractérisés de différentes façons afin d'obtenir des informations complémentaires. La diffraction de rayons X permet d'obtenir les paramètres de maille des cristaux et la position des atomes dans la maille élémentaire, la microscopie en lumière polarisée permet d'observer la morphologie des cristaux et leurs dimensions de longueur et de largeur, tandis que la profilométrie nous renseigne sur leur épaisseur.

3.3.1 Diffractométrie de rayons X

Les expériences de diffraction de rayons X consistent à diriger un faisceau de rayons X monochromatique sur un échantillon cristallin. Celui-ci les diffracte à certains angles bien précis en fonction de ses paramètres de maille. Cette relation est donnée par la loi de Bragg. Outre ce principe physique très simple, il existe plusieurs montages expérimentaux qui l'exploite, dont la diffraction de rayons X sur cristaux uniques et celle à angle rasant, qui ont été utilisés dans ce travail.

3.3.1.1 Diffraction sur cristaux uniques

Cette technique, qui requiert un cristal dont les dimensions sont de l'ordre de plusieurs μm , consiste à diriger un faisceau de rayons X sur un cristal qu'on incline dans tous les sens. La détection des rayons X ainsi diffractés se fait en deux dimensions. En connaissant la structure des molécules formant le cristal, le cristallographe peut déterminer avec précision les paramètres de mailles et la position de chaque atome dans la maille élémentaire. Ce raffinement de la structure cristalline s'effectue à l'aide d'un logiciel.

Des mesures de diffraction de rayons X sur un cristal unique de EPPTC, de 49b et de 49f¹, ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker Microstar muni d'une anode rotative produisant de la radiation $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å). L'échantillon était maintenu à basse température, soit 150 K, pour réduire la vibration des atomes afin d'obtenir une meilleure résolution spatiale. Les manipulations et le raffinement de la structure cristalline ont été effectués par le laboratoire de diffraction de rayons X du département de chimie de l'Université de Montréal.

3.3.1.2 Diffraction à angle rasant

La diffraction de rayons X à angle rasant s'effectue sur un échantillon mince, ici un film polycristallin. Un faisceau de rayons X monochromatique (1,5418 Å) frappe l'échantillon avec un angle de seulement 1° , d'où l'appellation « angle rasant ». La détection se fait en une seule dimension grâce à un détecteur qui se déplace pour balayer la plage angulaire d'intérêt. Il en résulte un spectre d'intensité en fonction de l'angle entre la source et le détecteur.

Contrairement à une poudre, le film polycristallin est très anisotrope, c'est-à-dire que les cristaux ont crû selon un axe préférentiel à la surface de la lamelle de verre. Par conséquent, le faisceau de rayons X est aligné de façon préférentielle avec certains axes du cristal, et certains autres sont négligés par cette technique. En particulier, l'axe perpendiculaire à la lamelle de verre est très peu sondé par cette méthode. Néanmoins, la diffraction de rayons X à angle rasant est très utile pour sonder les films minces car

¹Bien qu'on ait tenté d'effectuer cette expérience sur un cristal de 49e, cette méthode n'a donné aucun résultat puisqu'elle dégrade cet échantillon, tel qu'il est discuté à la section 5.2.1.1.

elle permet d'obtenir beaucoup plus de signal que la méthode plus traditionnelle où la source de rayons X et le détecteur se déplacent en même temps.

Les spectres de diffraction de rayons X à angle rasant de ce travail ont été acquis grâce à un diffractomètre X'PERT (Phillips) au centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)² à l'École Polytechnique de Montréal.

3.3.2 Microscopie en lumière polarisée

La microscopie en lumière polarisée permet, entre autres, de différencier les cristaux des zones amorphes. Notre montage consiste en un microscope (Carl Zeiss) équipé d'un polariseur par lequel passe la lumière qui éclaire l'échantillon. La lumière qui passe à travers l'échantillon est ensuite récoltée par le microscope et est filtrée par un deuxième polariseur, qu'on appelle « analyseur », avant d'atteindre une caméra (Nikon D80) qui permet d'acquérir une image. Les deux polariseurs sont décalés de 90°, de telle sorte que si l'échantillon est amorphe, et donc ne change pas la polarisation de la lumière, la lumière est complètement bloquée par l'analyseur. Par contre, si l'échantillon est biréfringent, la lumière qui passe au travers change de polarisation et passe donc aussi au travers de l'analyseur. Il est à noter qu'on dispose de deux objectifs de microscope, un 4X et un 16X. Combinés avec la caméra, ils permettent une résolution de 0,79 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ et 0,20 $\mu\text{m}/\text{pixel}$, respectivement.

L'orientation du cristal par rapport aux deux polariseurs joue un rôle important. En effet, on observe une extinction lorsque (i) la lumière éclairant le cristal ne passe pas à travers ce dernier (le cristal est perpendiculaire au polariseur) ou lorsque (ii) la lumière provenant du cristal ne passe pas à travers l'analyseur (le cristal est perpendiculaire à l'analyseur). De même, l'intensité de la lumière est maximale lorsque le cristal est orienté à 45° par rapport aux deux polariseurs.

La couleur des cristaux observés par la technique de microscopie en lumière polarisée a également une signification physique. Un cristal incolore en lumière normale paraît coloré en lumière polarisée sous l'effet des interférences constructives et destructives qui sont le résultat combiné du degré d'anisotropie du cristal et de son épaisseur. Il existe des chartes de couleur permettant d'identifier ce degré d'anisotropie [22], mais c'est un

sujet qui dépasse le cadre de ce travail. Toutefois, on peut garder en tête qu'un même cristal qui affiche une gradation de couleur a une épaisseur qui varie.

3.3.3 Profilométrie

La profilométrie est une mesure où un stilet en contact avec une surface sonde la topographie de cette dernière. On peut s'en servir pour mesurer l'épaisseur d'un cristal en balayant en ligne droite la différence de marche entre le substrat et le dessus du cristal. Les profilomètres modernes permettent également d'obtenir un profil topographique en deux dimensions en faisant plusieurs balayages successifs.

Cette technique, qui utilise un stilet de $12,5 \mu\text{m}$ de diamètre, a une résolution spatiale beaucoup moindre que la microscopie à force atomique (AFM). Par contre, le mouvement de la pointe de l'AFM est limité en hauteur. Donc pour les cristaux qui ont quelques microns d'épaisseur, la profilométrie est la technique privilégiée.

Les mesures de profilométriques présentées dans ce travail ont été prises dans le laboratoire de Joëlle Margot, avec l'aimable assistance de Jean-Sébastien Poirier, à l'aide d'un profilomètre à stilet (Veeco Dektak 150) en mode de balayage 2D (*map scan mode*) en appliquant une force de 1,00 mg.

3.4 Méthodes de caractérisation spectroscopiques

La spectroscopie est au coeur de ce travail puisque c'est en observant les interactions de la lumière avec la matière qu'on peut sonder la structure électronique des matériaux à l'étude. Aussi, plusieurs expériences de spectroscopie ont été accomplies et ce, dans trois laboratoires différents. Pour des mesures simples en régime permanent à température ambiante, le laboratoire du professeur Skene est tout indiqué puisqu'il possède deux appareils automatiques et simples d'utilisation. Par contre, pour des mesures sous vide, à des températures cryogéniques ou encore résolues en temps, il faut utiliser un montage plus élaboré. Ce genre de montage s'effectue dans des laboratoires de spectroscopie spécialisés, notamment ceux du professeur Silva et du professeur Leonelli.

3.4.1 Mesures en régime permanent

Par régime permanent, on entend une mesure intégrée en temps, que la source d'excitation soit continue ou pulsée. Dans ce travail, les appareils de mesure automatiques du professeur Skene ont été utilisés pour les mesures à température ambiante dans l'air ambiant et un montage plus sophistiqué dans le laboratoire du professeur Leonelli a servi pour une mesure d'absorption d'un film polycristallin à basse température dans une atmosphère d'hélium.

3.4.1.1 Laboratoire du professeur Skene

Pour les spectres d'absorption, on dispose d'un spectrophotomètre Varian Cary 500. Pour la PL et la PLE, on utilise un spectrofluorimètre FLS920 (Edinburgh Instrument). Dans les deux cas, les échantillons liquides sont contenus dans une cuvette de fluorescence en silice (Hellma, 10 mm de longueur de parcours). Pour les mesures d'absorption, on fait toujours un spectre de base avec le solvant pur pour corriger les spectres de solution. Pour mesurer l'absorption d'un film, il faut le fixer sur un support prévu à cette fin. Par contre, le spectrofluorimètre n'est pas prévu pour ce type d'échantillon (des plaques de verre de grandeur arbitraire). Par conséquent, pour mesurer la PL ou la PLE d'un film, il faut placer une cuvette vide dans le porte-échantillon pour qu'elle soutienne le film, assurant ainsi que l'échantillon est placé au point focal de la machine. L'avantage de ces instruments automatisés est la facilité d'utilisation et la rapidité des mesures.

3.4.1.2 Laboratoire du professeur Leonelli

La mesure d'absorption à basse température effectuée dans le laboratoire du professeur Leonelli est un montage maison élaboré avec l'aide de Colin-Nadeau Brosseau. L'idée est simple : on envoie une source de lumière (lampe au xénon) sur un échantillon et la lumière transmise est captée par un spectromètre (TriVista, Princeton Instrument) qui sélectionne la longueur d'onde de détection dont l'intensité est mesurée par un tube photomultiplicateur (Hamamatsu R943-02). On balaie ainsi les longueurs d'onde de détection pour obtenir un spectre de transmission (I). On fait par la suite la même mesure

sans l'échantillon pour obtenir la caractérisation de la lampe (I_0). De plus, un filtre de densité optique neutre (c'est-à-dire que son coefficient d'absorption est constant dans la gamme du visible) contrôle l'intensité de la lumière incidente sur l'échantillon tandis que ce dernier est gardé à 16 K sous atmosphère d'hélium. On peut ensuite reconstruire le spectre d'absorption à l'aide d'une routine MATLAB en sachant que l'absorption (A) est définie par :

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) \quad (3.1)$$

3.4.2 Mesures résolues en temps

Les différents processus d'excitation et de désexcitation se produisent sur des échelles de temps allant de quelques femtosecondes à plusieurs microsecondes. Pour les caractériser, on doit avoir recours à des mesures de spectroscopie résolue en temps. Différentes approches, ayant différentes résolutions temporelles ou en longueur d'onde, peuvent être utilisées. Les méthodes « électroniques », où ce sont des circuits électroniques qui contrôlent la résolution temporelle, ont une résolution de l'ordre de la nanoseconde. Pour obtenir une meilleure précision dans le domaine temporel, il faut utiliser des méthodes « optiques », qui exploitent la différence de trajet entre deux faisceaux laser pour contrôler la résolution temporelle. On peut ainsi atteindre l'échelle des picosecondes. C'est là tout l'art de la spectroscopie ultra-rapide. Pour des raisons d'ordre expérimentales², ce travail présente seulement des données qui ont été prises avec les méthodes « électroniques » : la photoluminescence résolue en temps et en longueur d'onde et le comptage de photons uniques corrélés temporellement.

3.4.2.1 Photoluminescence résolue en temps et en longueur d'onde

Le laboratoire du professeur Silva est équipé d'un système de laser femtoseconde (KMLabs Dragon, 780 nm, 100 fs FWHM, taux de répétition de 1 kHz, 1,4 mJ/impulsion) dont la longueur d'onde est ajustable sur la gamme du visible à l'aide d'un amplificateur optique paramétrique (TOPAS). Ce faisceau laser est focalisé sur l'échantillon, puis la

²Le montage de upconversion n'était pas opérationnel au moment de prendre ces données.

photoluminescence est récoltée par un miroir parabolique et redirigée vers un spectromètre muni d'une caméra CCD intensifiée (Princeton Instruments SP-2156 et PIMAX 1024H). La iCCD est synchronisée avec le signal de répétition du laser. On peut ainsi mesurer un spectre de PL durant une tranche de temps aussi courte que 2 ns, à plusieurs intervalles après l'impulsion laser et ainsi observer l'évolution temporelle du spectre de PL. Une explication détaillée de chaque élément du système laser sort du cadre de ce mémoire, mais le lecteur intéressé y trouvera son compte en consultant le mémoire de Paul-Ludovic Karsenti [23].

Les solutions ont été étudiées à la température de la pièce en utilisant une cuvette de silice de grade UV (Hellma, 1 mm de longueur de parcours) et les films polycristallins sur substrat de Spectrosil ont été étudiés sous vide à 7 K en utilisant un cryostat (Janis).

3.4.2.2 Comptage de photons uniques corrélés temporellement

La technique de comptage de photons uniques corrélés temporellement (TCSPC, pour *time correlated single photon counting* en anglais), est une mesure de PL résolue en temps. Il s'agit en fait de compter le temps qui s'écoule entre le moment où le laser envoie une impulsion (signal « start ») et le moment où le détecteur reçoit le premier photon de PL (signal « stop »). Cependant, en procédant de cette manière, on court le risque de ne jamais recevoir de signal « stop » si le détecteur ne reçoit jamais de photon. C'est pourquoi dans ce montage les signaux sont inversés : c'est le détecteur qui envoie le signal « start » et le laser qui envoie le signal « stop ». Comme le laser a un taux de répétition régulier et connu, ça ne cause aucun problème. En faisant un histogramme de ces différences de temps, on obtient une courbe de décroissance de la PL en fonction du temps. Il est à noter que la PL est détectée à une seule longueur d'onde.

Le montage de cette expérience va comme suit. La source d'excitation est un laser titane : saphir (Coherent, Mira 900), pompé à 10 W (Coherent, Verdi V-10) et asservi en phase à 76 MHz, ce qui résulte en des impulsions d'environ 2 ps. Des impulsions sont alors sélectionnées à l'aide d'un sélecteur d'impulsions (Coherent Pulse Picker 9200) à 4,75 MHz. Ces impulsions laser sont par la suite doublées en fréquence à 393 nm à l'aide d'un générateur d'harmoniques (Inrad 5-050 Ultrafast Harmonic Generator).

L'impulsion laser est focalisée sur l'échantillon, qui l'absorbe et réémet sa propre photoluminescence. Cette photoluminescence est collectée par un spectromètre double (Acton Research Trivista, focale de 50 cm) et détectée par un tube photomultiplicateur (PMT Hamamatsu R943-02). L'intensité de la PL est mesurée par un compteur de photons (Stanford Research Systems SR400). La résolution temporelle est obtenue à l'aide d'un convertisseur temps-amplitude (Ortec 567). Le signal « start » est synchronisé avec le PMT et le signal « stop » avec le signal de déclenchement du sélecteur d'impulsion. Ces deux canaux sont discriminés à l'aide d'un discriminateur à fraction constante (Ortec 584 pour le « start » et Tennelec TC 454 pour le « stop ») pour minimiser la gigue du signal. Le signal de sortie est par la suite envoyé à un analyseur multi-canal (MCA Tracor Nortem, TN-7200) réglé avec une étendue dynamique de 50 ns. Le signal ainsi traité par le MCA est envoyé à un ordinateur pour être analysé davantage.

3.5 Fabrication de transistors

Des transistors de EPPTC ont été fabriqués afin de faire des mesures électriques de ce matériau. Des centaines d'électrodes d'or ont été fabriquées par photolithographie sur un substrat de silicium dopé recouvert d'une couche d'oxide. On a ensuite déposé des monocristaux de EPPTC en forme d'aiguille par dessus le patron d'électrodes à l'aide de la technique de séchage de solution, en espérant que quelques uns se placent de façon favorable. Certains transistors ont par la suite été encapsulés avec du parylène pour éviter le contact des cristaux avec l'air. Les détails de la fabrication de ce transistor sont consignés à l'annexe I.

3.6 Mesures électriques

Les mesures électriques des transistors de EPPTC ont été réalisés dans le laboratoire du professeur R. Martel. Il s'agit d'utiliser une station à pointes pour mesurer le courant ou le voltage entre les électrodes de source et de drain pour un certain potentiel de grille.

La station à pointes (The Micromanipulator Co. Inc., model no. 6000) est un appareil muni d'un microscope, d'une plaque métallique en contact électrique avec l'échantillon

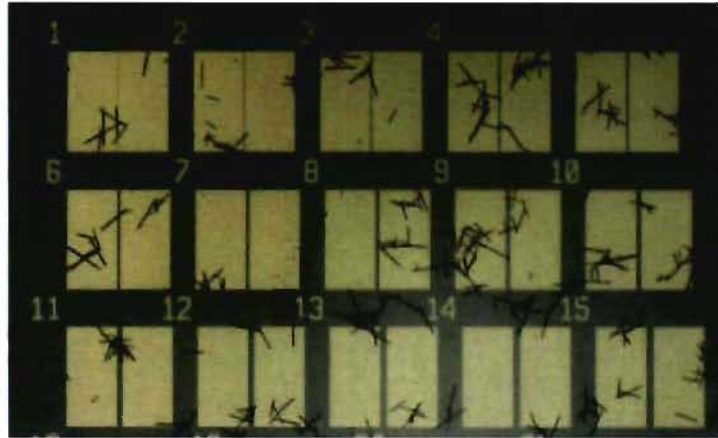


Figure 3.3: Image de microscopie en réflexion d'un transistor typique fabriqué avec des cristaux de EPPTC et des électrodes en or sur un substrat de silicium dopé. Les chiffres indiquent la longueur de canal en μm entre les électrodes. Les cristaux en forme d'aiguille sont distribués aléatoirement et se placent parfois de façon favorable pour les mesurer, comme l'exemplifie le transistor 6.

(grille) et de fines pointes métalliques qui permettent de faire un contact électrique avec les électrodes (source et drain). Ces contacts sont analysés à l'aide d'un système de caractérisation (semiconductor characterization system, Keithley 4200) qui est à la fois un appareil de mesure et un ordinateur qui traite les données. Plusieurs expériences sont possible avec ce système, mais celle qu'on a faite consiste à garder le potentiel de grille fixe et à mesurer le courant entre la source et le drain en fonction du potentiel appliqué entre ces deux électrodes. Il en résulte une courbe I-V dont on peut extraire de l'information pertinente à l'aides des équations 3.2 et 3.3.

En effet, les équations décrivant les relations entre le courant et le voltage déjà établies pour les transistors inorganiques sont directement applicables pour les transistors organiques [24]. Ainsi, dans le régime linéaire :

$$I_{SD} = \frac{W}{L} \mu C (V_G - V_T) V_{SD}, \quad (3.2)$$

et dans le régime saturé :

$$I_{SD} = \frac{W}{2L} \mu C (V_G - V_T)^2 \quad (3.3)$$

où W est la largeur du canal, L est la longueur du canal, μ est la mobilité, C est la capacité du diélectrique de la grille, I_{SD} est le courant entre la source et le drain et V_G , V_{SD} , V_T sont les voltages appliqués à la grille, entre la source et le drain, et le voltage de seuil (*threshold*)³, respectivement. La capacité C , se calcule aisément, pourvu qu'on connaisse la constante diélectrique de l'isolant (ϵ_i) et son épaisseur (d) :

$$C = \frac{\epsilon_i}{d} \quad (3.4)$$

Pour le SiO_2 , qui est le diélectrique le plus couramment utilisé pour la fabrication de transistors, $\epsilon_i = 3,9 \times 8,85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ [25].

³On garde ici la notation anglophone pour éviter la confusion entre les indices désignant la source et le seuil.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DES EXCITONS DANS DES CRISTAUX DE PÉRYLÈNE TÉTRACARBOXDIIMIDE POUR DES APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES

4.1 Introduction

Les dérivés de pérylène diimide sont étudiés depuis longtemps. La première cellule photovoltaïque à double couche utilisait un dérivé de pérylène diimide [9]. Ces molécules ont été aussi utilisées dans des transistors à effet de champ [26] et des diodes électroluminescentes à couleur ajustable [27]. De grandes mobilités d'électrons, de l'ordre de $1,3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ont été mesurées pour un dérivé de pérylène tétracarboxdiimide en phase cristal liquide [28]. Le couplage des orbitales π favorise l'empilement cofacial de ces molécules, et ce même couplage permet une plus grande dispersion de bande dans l'axe d'empilement. Ce genre de molécules semi-conductrices de type n est donc un candidat intéressant pour le transport d'électrons dans le contexte de dispositifs photovoltaïques à hétéro-jonction volumiques [29]. Nous utilisons le EPPTC, un dérivé de pérylène tétracarboxdiimide, en tant que système modèle pour étudier l'effet de la structure cristalline sur la dynamique excitonique.

Dans ce chapitre, nous relierons la structure physique des échantillons de EPPTC avec des mesures de photoluminescence (PL) résolue en temps et en régime permanent, ainsi que des mesures d'absorptivité sur des solutions diluées et sur des cristaux. De plus, nous présentons des calculs de théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) de leur structure électronique. Nous présentons également des mesures électriques préliminaires sur un transistor de EPPTC.

4.2 Structure cristalline

Afin de mieux saisir le lien entre les propriétés photo-physiques du EPPTC et de sa structure, il faut caractériser cette dernière. C'est ce qu'on a fait à l'aide de microscopie

en lumière polarisée et de diffraction de rayons X.

4.2.1 Microscopie en lumière polarisée

Nous avons observé des couches minces de EPPTC grâce à la technique de microscopie en lumière polarisée (MLP), telle que décrite à la section 3.3.2. Deux sortes de couches minces ont été observées : certaines ont été fabriquées en laissant sécher sur une lamelle de microscope quelques gouttes de solution de EPPTC dans du chloroforme (8 mg/mL), et d'autres en faisant la même chose à partir d'une solution de EPPTC dans de l'acétone (6×10^{-2} mg/mL). Les couches minces issues de la solution de chloroforme affichent une vaste collection de structures typiques des matériaux organiques polycristallins, allant des dendrites aux sphérulites. En observant la formation des couches minces en MLP, on remarque que les cristaux se forment en périphérie de la goutte de solution et croissent vers l'intérieur au fur et à mesure que le solvant s'évapore. Leur formation est extrêmement sensible aux conditions de séchage, générant ainsi des couches minces aux structures imprévisibles, mais esthétiquement remarquables, tel que l'illustre la figure 4.1a.

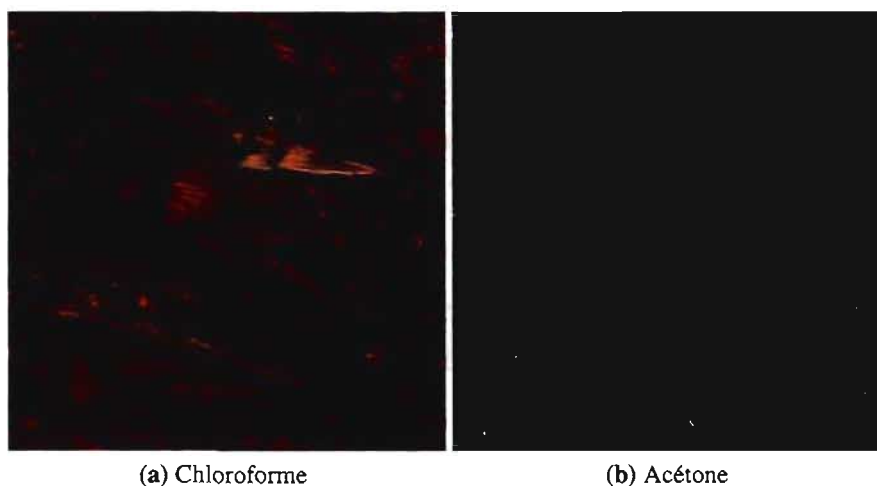


Figure 4.1: Images de microscopie en lumière polarisée (objectif 4X) de couches minces polycristallines de EPPTC fabriqués à partir d'une solution de (a) chloroforme (8 mg/mL) et (b) d'acétone (6×10^{-2} mg/mL). Les deux images sont à la même échelle et font $1030 \mu\text{m}$ de côté.

À l'opposé, les couches minces formées à partir de la solution d'acétone montrent, de façon très reproductible, des structures en forme d'aiguilles très bien définies. Cette différence avec la solution de chloroforme est due au fait que l'acétone est un solvant relativement polaire ($\epsilon = 20,7$), ce qui en fait un mauvais solvant pour le EPPTC. Des images prises pendant la formation des cristaux montrent que ces derniers se forment en flottant dans la solution, puis ils se déposent sur la lamelle de verre lorsque le solvant s'évapore complètement. Les molécules sont donc très mobiles au stade de formation des cristaux, ce qui leur permet de s'auto-assembler selon leur configuration préférée. On estime que c'est l'axe d'empilement $\pi - \pi$ qui est favorisé, ce qui explique la forte anisotropie de la forme en aiguille des cristaux résultants. Puisque les cristaux formés à l'aide de la solution d'acétone sont beaucoup plus prévisibles et ont une forme souhaitée, c'est cette méthode que nous avons choisi pour déposer les cristaux sur les transistors qui seront discutés à la section 4.5.2.

4.2.2 Diffraction de rayons X

Les mesures de diffraction de rayons X sur un cristal unique de EPPTC, dont la démarche expérimentale est explicitée à la section 3.3.1 et dont les résultats sont détaillés à l'annexe V, ont révélé que ce dernier forme un réseau monoclinique dont la maille élémentaire contient huit molécules. Les paramètres de maille sont résumés dans le tableau 4.1, tandis que la figure 4.2 illustre l'arrangement spatial des molécules dans le cristal. Ces mesures montrent que le EPPTC s'assemble de façon cofaciale en colonnes, et nous suggérons que c'est cet arrangement microscopique qui donne lieu aux structures macroscopiques en forme d'aiguille. Cela implique que l'axe d'empilement $\pi - \pi$, qui est l'axe selon lequel on s'attend à la meilleure mobilité électronique, est le long de l'aiguille.

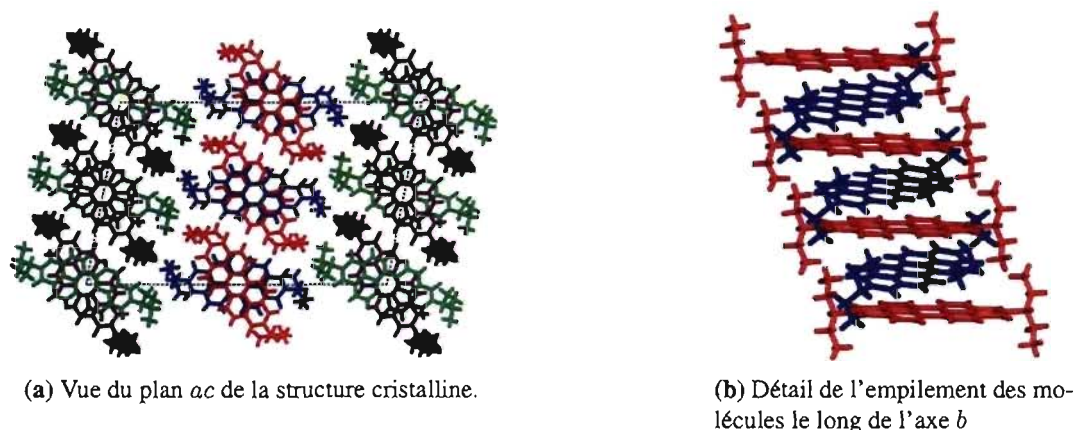


Figure 4.2: Structure cristalline du EPPTC telle que résolue par les mesures de diffraction de rayons X sur cristal unique.

4.3 Spectroscopie en régime permanent et structure électronique

À l'aide du spectrophotomètre (Cary 500) et du spectrofluorimètre (FLS920) décrits à la section 3.4.1, nous avons obtenu des spectres d'absorption et de photoluminescence de solutions de EPPTC. La figure 4.3 montre ces deux types de spectres côte à côte, nous permettant de constater que la progression vibronique est très bien résolue et que l'absorption et la photoluminescence sont l'image miroir l'une de l'autre. Cela révèle que les surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et de l'état excité sont approximativement parallèles, c'est-à-dire que la longueur des liens de la molécule est peu affectée par la délocalisation de l'énergie électronique suivant l'absorption [30].

Des calculs *ab initio* de théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps

Tableau 4.1: Paramètres de maille du cristal monoclinique de EPPTC.

Paramètre	Valeur
a	33.9134(5) Å
b	7.3740(1) Å
c	21.1268(3) Å
β	100.478(1)°
$\alpha = \gamma$	90.0°

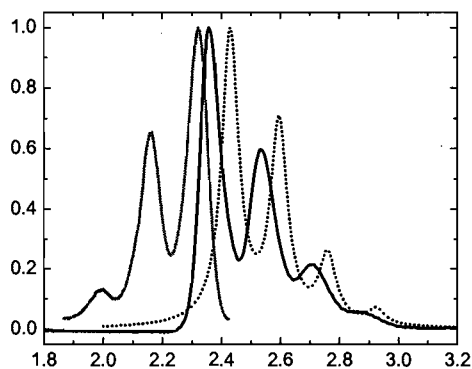


Figure 4.3: Spectres d'absorption (noir) et de PL (gris) d'une solution diluée (10^{-3} mg/ml) de EPPTC dans du chloroforme à la température de la pièce, ainsi que le spectre théorique (trait pointillé).

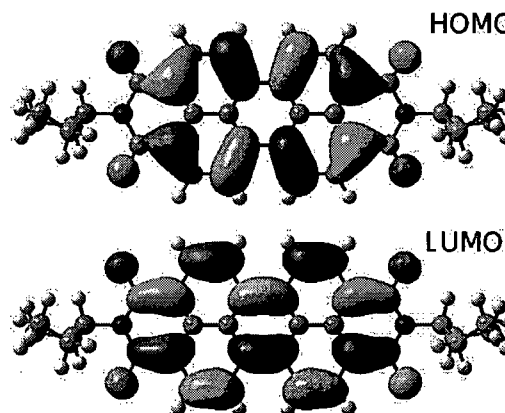


Figure 4.4: Orbitales HOMO et LUMO de la molécule de EPPTC.

(TDDFT), effectués par notre collègue théoricien Jean-Frédéric Laprade, ont permis de prédire les transitions optiques de ces molécules ainsi que leur force d'oscillateur, ce qui correspond expérimentalement à la position des pics d'absorption et leur intensité, respectivement. Des explications concernant la DFT et la TDDFT se retrouvent à l'annexe III. Ces calculs révèlent que la transition optique principale pour la molécule de EPPTC est celle entre les orbitales frontalières HOMO et LUMO, et ce avec une force d'oscillateur de 0,76, ce qui est comparable à d'autres résultats publiés obtenus avec la même méthode [31, 32]. Les orbitales ainsi calculées sont représentées à la figure 4.4. De plus, il a évalué le facteur de Huang-Rhys à 0,678 à l'aide de l'équation 2.25 et en se servant de ses calculs de TDDFT, ce qui lui a permis de tracer un spectre d'absorption théorique de la molécule de EPPTC, qui est montré en ligne pointillée sur la figure 4.3. Les détails de sa méthode ont été publiés ailleurs [33]. Sur cette figure, on remarque que le pic d'absorption principal du EPPTC observé expérimentalement dans une solution de chloroforme se trouve à 2,36 eV, tandis que la TDDFT prédit que la transition principale (HOMO-LUMO) est à 2,43 eV. La valeur théorique s'accorde bien avec le gap optique observé et se trouve bien à l'intérieur de la précision de cette méthode. Ce résultat est important car il permet de confirmer que la méthode *ab-initio* qu'on emploie ici, qui est

une méthode qui n'utilise aucun paramètres expérimentaux, nous donne à peu de choses près la même forme de spectre (qui est reliée au facteur de Huang-Rhys) ainsi que des pics à une énergie raisonnable lorsqu'on le compare aux résultats expérimentaux. C'est une vérification qui nous met en confiance pour la suite de notre démarche utilisant la DFT et la TDDFT pour étudier le EPPTC.

Nous avons également évalué le facteur de Huang Rhys de façon expérimentale en ajustant des pics Lorentziens¹ aux pics de la progression vibronique du spectre d'absorption, tel que le montre la figure 4.5. Sachant que l'intensité de ces pics doit être proportionnel au facteur de Franck-Condon (équation 2.24), nous avons trouvé que le meilleur ajustement est donné par un facteur de Huang-Rhys expérimental 0,565 ($\pm 0,003$), ce qui concorde assez bien avec le facteur de Huang-Rhys de 0,678 trouvé à partir des calculs *ab initio*. Ceci nous permet d'affirmer que la surface d'énergie potentielle calculée pour les états fondamental et excité de la molécule sont assez bien représentatifs de la réalité.

La polarité du solvant a un effet notable sur la position des pics du spectre d'absorption. La figure 4.6 montre que le spectre de la solution de chloroforme ($\epsilon = 4,9$) est décalée vers le rouge de 30 meV par rapport à la solution d'acétone ($\epsilon = 20,7$). On remarque également que la forme du spectre demeure inchangée. C'est un fait connu que l'énergie de solvation décroît lorsque la constante diélectrique du milieu augmente [34], ce qui explique ce décalage entre des solutions de constantes diélectrique différentes.

La figure 4.7 montre qu'en couche mince, les spectres d'absorption et de photoluminescence ont une structure vibronique bien définie, ce qui est indicateur d'un exciton de Frenkel habillé vibrationnellement (*vibrationally dressed Frenkel exciton*, en anglais). Le couplage électron-phonon et la dispersion électronique font en sorte que les spectres d'absorption et de photoluminescence sont décalés vers le rouge respectivement de 260 meV et 340 meV comparativement à leur homologue moléculaire. Ce comportement, proche de celui de la molécule, indique que la photo-physique du cristal de EPPTC est dominée par les propriétés électroniques.

¹Nous avons également essayé avec des pics Gaussiens, mais ils ne suivaient pas la même tendance que l'intensité des pics prédits par l'équation 2.24. Physiquement, les pics de forme lorentzienne peuvent être expliqués par le phénomène d'élargissement homogène [11].

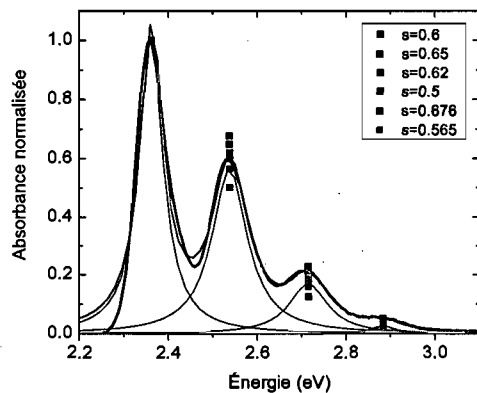


Figure 4.5: Détermination expérimentale du facteur de Huang-Rhys. Le spectre d'absorption (noir) a été ajusté avec des pics lorentziens (vert) pour donner l'enveloppe en rouge. Les carrés de couleur représentent la hauteur théorique de chaque pic tel que calculé à l'aide de l'équation de Franck-Condon (éq. 2.24) pour différents facteurs de Huang-Rhys.

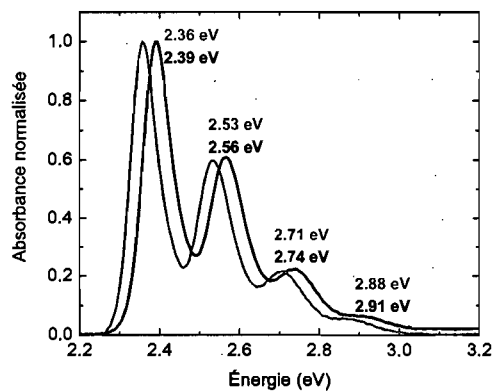


Figure 4.6: Effet du solvant sur le spectres d'absorption du EPPTC en solution dans le chloroforme (gris) et dans l'acétone (noir)

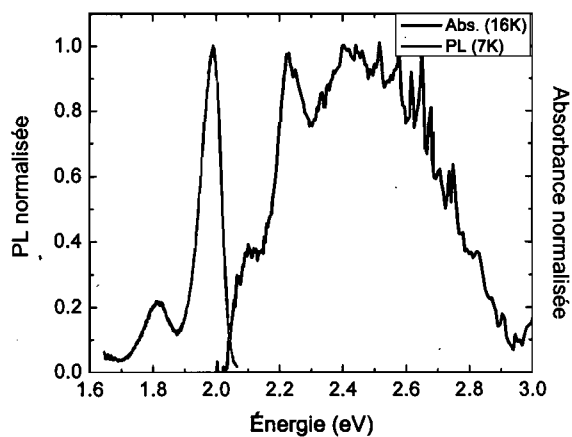


Figure 4.7: Spectres d'absorption (noir) et de PL (gris) d'une couche mince de EPPTC à 16 K et 7 K, respectivement. La densité optique de cette couche mince est 0,93 au pic de 2,41 eV. Les petits pics superposés au spectre dans la région de 2,5 eV à 2,8 eV sont un artefact expérimental dû à l'utilisation d'une lampe au xénon, qui possède des pics dans cette plage de longueur d'ondes.

4.4 Photoluminescence résolue en temps et dynamique électronique

Grâce à la technique de photoluminescence résolue en temps décrite à la section 3.4.2, nous avons obtenu les profils de décroissance de la PL intégrée spectralement pour le EPPTC en solution et en couche mince, tels qu'illustrés sur la figure 4.8. On remarque que la PL de la solution diluée, qui reflète donc la photo-physique de molécules isolées, décroît de façon exponentielle avec un taux de décroissance de $\tau = 3,26$ ns. Ainsi, la PL de la molécule se comporte comme un système à trois niveaux dont la décroissance est bien décrite par :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (4.1)$$

Au contraire, la couche mince de EPPTC, qui est donc représentatif du comportement du cristal, montre une loi de décroissance de Kohlrausch (exponentielle étirée) à basse température (4K) :

$$I(t) = I_0 e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (4.2)$$

avec les paramètres $\tau = 1,15$ ns et $\beta = \frac{1}{2}$.

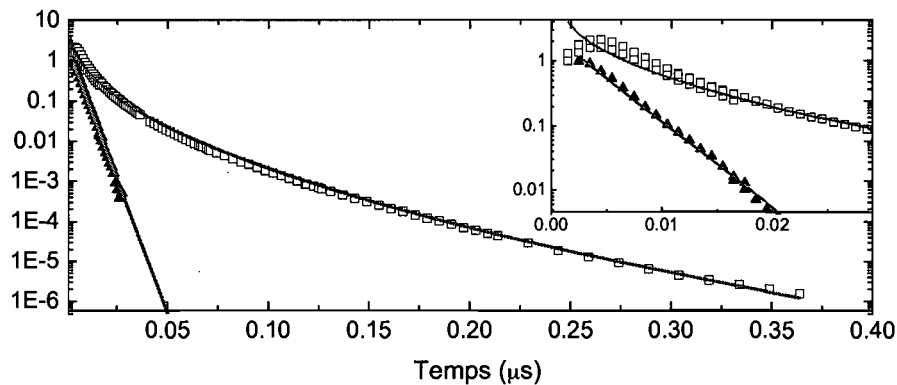


Figure 4.8: Décroissance de la PL intégrée spectralement pour la molécule en solution (triangles) et en couche mince à 4 K (carrés).

Comment interpréter ce résultat physiquement ? En général, la décroissance de l'intensité intégrée de la PL peut être vue comme étant une distribution continue de taux de décroissance, chacun d'entre eux étant adéquatement pondéré par une fonction de

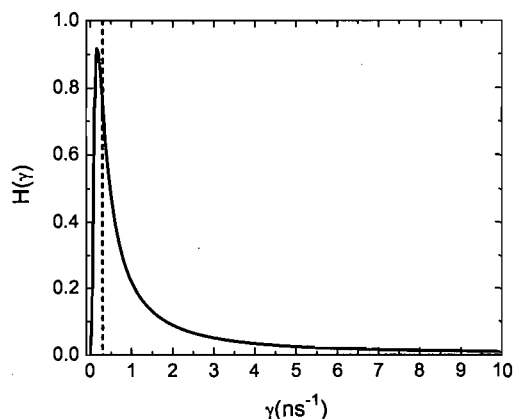


Figure 4.9: Distribution du taux de recombinaison électron-trou en couche mince (trait plein) et en solution diluée (trait pointillé). Insertion : vue agrandie à temps petits.

densité de puissance $H(\gamma)$ telle que :

$$I(t) = I_0 \int_0^{\infty} H(\gamma) e^{-\gamma t} d\gamma . \quad (4.3)$$

Cette équation est la transformée de Laplace de $H(\gamma)$ et n'est pas triviale à résoudre. Dans le cas d'une décroissance exponentielle, il y a un seul taux de décroissance et la fonction $H(\gamma)$ est un delta de Dirac. Dans le cas d'une décroissance de Kohlrausch avec le paramètre $\beta = \frac{1}{2}$, il existe une solution analytique élégante [35]² :

$$H(\gamma) = \frac{e^{-1/(4\gamma\tau)}}{\sqrt{4\pi\gamma^3\tau}}, \quad (4.4)$$

La distribution de taux de décroissance ainsi obtenu est tracé sur la figure 4.9. À des fins de comparaison, on y a également indiqué le taux de décroissance de la solution de EPPTC à l'aide d'une fonction delta de Dirac. Puisque la PL est le résultat de la recombinaison d'un électron avec un trou, on interprète le taux de décroissance de la PL comme étant le taux de recombinaison de ces derniers. On remarque que le pic de la distribution des taux de recombinaison électron-trou dans le cristal est légèrement inférieur au taux de recombinaison dans les molécules. Nous expliquons cette distribution, plus large que

²C'est l'équation 28 dans l'article de Berberan-Santos et elle contient malheureusement une faute de typographie. L'équation utilisée dans ce mémoire est correcte.

celle de la molécule, par du désordre énergétique dans la couche mince polycristalline.

Soulignons finalement que ce modèle tient la route seulement à basse température, où la décroissance de la PL du cristal se fait avec $\beta = \frac{1}{2}$. À température de la pièce, la décroissance est beaucoup plus rapide et suit une exponentielle étirée avec un autre facteur β . Un autre modèle tenant compte des effets dynamiques ayant lieu à plus haute température s'impose donc. Puisque nous n'avons pas exploré la dépendance en température de la décroissance de la PL d'une couche mince de EPPTC, un tel modèle est hors de la portée de notre analyse. Une piste future d'investigation spectroscopique de ce matériau pourrait donc inclure une étude de la décroissance de la PL d'une couche mince de EPPTC en fonction de la température et rechercher un modèle qui l'explique.

4.5 Mobilité

La mobilité des porteurs de charge dans les cristaux de EPPTC a été investiguée de deux manières. Tout d'abord, des calculs *ab initio* ont permis d'obtenir la structure de bande d'une colonne de EPPTC, nous donnant ainsi un indice théorique sur la mobilité dans ce matériau. Ensuite, des mesures expérimentales sur un transistor fait de cristaux d'EPPTC nous a permis de détecter un courant sans pour autant permettre une interprétation quantitative de la mobilité. Ces mesures sont préliminaires mais ont leur importance dans ce mémoire car elles permettent de réorienter notre stratégie pour mesurer la mobilité de ce matériau.

4.5.1 Dispersion de bande

À cause d'une limitation de puissance de calcul, la structure de bande a été calculée par DFT pour une colonne infinie de EPPTC, comme celle illustrée à la figure 4.2 (b), au lieu d'un cristal complet. En effet, la maille élémentaire du cristal de EPPTC contient huit molécules, ce qui alourdit grandement le calcul. Puisqu'il y a très peu d'interaction entre les molécules adjacentes qui ne sont pas cofaciales, nous croyons que la structure de bande d'une colonne devrait être une bonne approximation de celle du cristal.

La dispersion de bande, c'est-à-dire la différence d'énergie dans une même bande

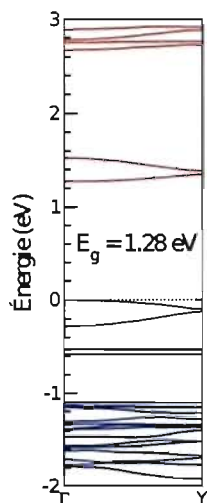


Figure 4.10: Structure de bande d'une colonne de EPPTC. La dispersion des bandes HOMO et LUMO est de l'ordre de 0,1 eV.

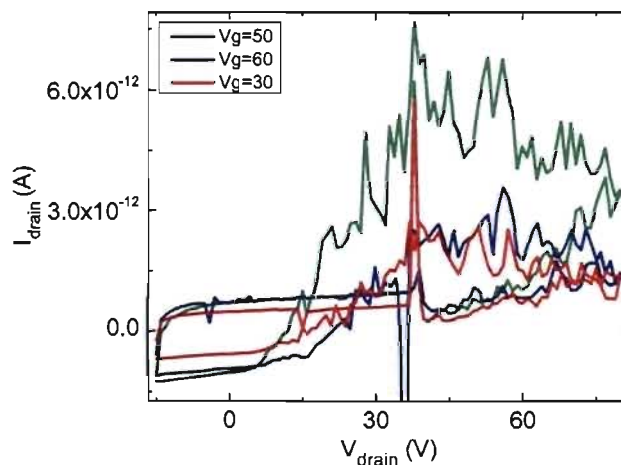


Figure 4.11: Courbe IV d'un transistor de EPPTC avec une longueur de canal de $2 \mu\text{m}$, pour un voltage de grille de 30 V (rouge), 50 V (vert) et 60V (bleu). Le pic près de 38 V est inhérent à la machine.

entre deux points de la zone de Brillouin, donne une idée de la mobilité des porteurs de charges dans un matériau. En effet, la masse effective d'un porteur est proportionnelle à la courbure de la bande dans laquelle il se trouve, et par conséquent elle est proportionnelle à la dispersion de bande. Pour le EPPTC, on trouve que celle-ci est de l'ordre de 0,1 eV pour les bandes HOMO et LUMO, comme l'illustre la figure 4.10. Cette dispersion est assez faible comparativement aux dérivés de pyrène étudiés au chapitre 5 (0,45 eV).

4.5.2 Mesures I-V

Afin de déterminer la mobilité des charges dans le EPPTC, nous avons tenté de faire des transistors de la manière décrite à la section 3.5 et de les caractériser électriquement à l'aide de mesures sur pointe, telles que décrites à la section 3.6. Malheureusement, aucune mesure n'a permis d'évaluer la mobilité à l'aide des équ. 3.2 et 3.3. Nous avons mesuré si peu de courant, de l'ordre de quelques picoampères, que le bruit est trop important pour se servir des courbes I-V à cet effet. Cependant, en observant la figure 4.11,

on remarque que les courbes I-V présentent indéniablement un caractère d'hystérèse, ce qui laisse penser qu'on a bel et bien un contact entre le cristal et l'électrode. Mais pourquoi ne mesure-t-on pas de courants importants, comme il a été fait pour des molécules semblables [28, 36] ?

Il existe plusieurs pistes de réponse à cette question. Tout d'abord, les cristaux se forment en solution et se déposent sur le substrat au fur et à mesure que la solution d'acétone s'évapore, par opposition à croître directement sur le substrat. Ils ne sont donc pas en contact intime avec les électrodes et par conséquent, on fait face à un problème d'injection de charge entre les électrodes et le cristal. Pour régler ce problème, il faudrait élaborer une technique pour promouvoir un meilleur contact, en appliquant de la pression, par exemple. Alternativement, on pourrait évaporer les molécules de EPPTC sur le substrat, ce qui résulterait sûrement en un meilleur contact, ou encore utiliser une étampe de PDMS pour transférer un cristal entre deux électrodes tout en appliquant de la pression. Cependant, il est peu probable d'obtenir la morphologie souhaitée (cristaux en aiguille) et ce mode de dépôt va à l'encontre de notre désir de fabriquer un dispositif dont le procédé se fait en solution. Ce serait pourtant une étape intéressante à faire dans notre étude de ce matériau, ne serait-ce que pour comparer la performance de cette technique versus le dépôt de cristaux formés en solution.

Ensuite, les pérylènes diimides sont rapportés dans la littérature comme étant des bons accepteurs et transporteurs d'électrons [37]. Or, un article de L.L. Chua *et al.* démontre qu'il est impossible d'obtenir des mesures de conduction de type n à l'air ambiant [38]. Cela est dû au piégeage d'électrons (et non pas de trou) à l'interface semi-conducteur – diélectrique par des groupements hydroxyl présents sous la forme de silanols dans le cas du SiO_2 . Pour contourner cet obstacle, on pourrait passiver la surface du SiO_2 avec un diélectrique qui ne forme pas de tels groupements comme un dérivé de divinyl-tétraméthylsiloxane-bis(benzocyclobutène) (BCB, voir la référence [39]). Alternativement, on pourrait faire des mesures électriques à l'aide d'une station à pointes sous vide après un long recuit pour désorber les impuretés indésirables. Aussi simple que cela puisse paraître, il s'agit pourtant d'une opération périlleuse car un long recuit sur un film de EPPTC a montré qu'une petite fraction des molécules tendent également à désorber.

Si ce recuit était effectué dans la station sous vide, il pourrait éventuellement l'encrasser et l'endommager.

Finalement, il est possible que la fabrication d'un transistor ne soit pas la meilleure stratégie pour mesurer la mobilité des charges dans le EPPTC. Il existe d'autres techniques pour mesurer d'autres types de mobilité, dont le temps de vol, la configuration en diode et la PR-TRMC (*Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity*) [24].

4.6 Conclusion

L'excitation primaire dans les cristaux de EPPTC est un exciton de Frenkel pour qui le couplage électron-phonon joue un rôle important dans la détermination du spectre de photoluminescence. La structure vibronique des molécules isolées en solution est préservée dans le cristal, mais on observe cependant un décalage vers le rouge de plusieurs centaines de meV par rapport à la solution. Ce fait pointe vers de fortes interactions électroniques inter-moléculaires à l'état solide, ce qui est nécessaire pour les grandes mobilités de porteurs observées dans ce type de matériau [28]. Les systèmes moléculaire et cristallin ont un comportement différent : la molécule se désexcite exponentiellement dans le temps, donc avec un seul taux de recombinaison électron-trou, tandis que le cristal a une distribution continue de taux de recombinaisons électron-trou. Les mesures électriques effectuées sur ce matériau jusqu'à présent n'ont pas permis d'évaluer la mobilité des porteurs de charge. Heureusement, il existe d'autres moyens pour mesurer ce paramètre, par exemple par temps de vol. Un autre étudiant, Philippe St-Jean, travaille présentement à réaliser cette mesure à l'aide du montage de Georges Malliaras à l'université de Cornell.

CHAPITRE 5

L'EFFET DES CHAINES LATÉRALES SUR LE COUPLAGE INTERMOLÉCULAIRE DANS UN CRISTAL DE DÉRIVÉ DE PYRENE

5.1 Introduction

Les dérivés de pyrène qui ont servi à l'élaboration de ce travail ont déjà été présentés à la section 3.1. Nous avons choisi ces molécules car elles sont toutes identiques, mis à part leurs chaînes latérales, ce qui nous permet d'étudier l'effet de ces dernières sur les propriétés photo-physiques de ces molécules apparentées. Puisque le 49e ressemble beaucoup au 49f, mais que ce dernier affiche un plus grand décalage vers le rouge, indice d'une plus grande interaction intermoléculaire, c'est lui qu'on a favorisé dans cette étude. On se concentre donc principalement sur le 49b et le 49f, le 49e servant seulement de comparaison au 49f pour sa structure cristalline.

Afin d'avoir une vue d'ensemble des propriétés de ces matériaux, on relie leur structure cristalline, telle que résolue par diffraction de rayons X, avec leur comportement photo-physique, sondé par des mesures de spectroscopie en régime permanent, ainsi que des calculs *ab initio*.

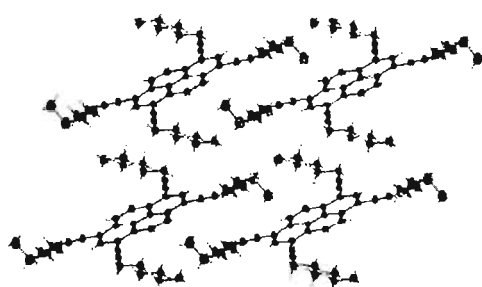
5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Structure cristalline

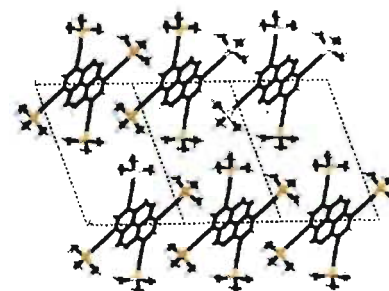
Puisque ces molécules s'auto-assemblent en solution, des cristaux de plusieurs millimètres de long peuvent être facilement obtenus en suivant la procédure décrite à la section 3.2.1. De plus petits cristaux, de quelques dizaines de μm de longueur, peuvent être formés en laissant sécher quelques gouttes de solution sur une plaque de verre, tel que le montre l'image de microscopie en lumière polarisée de la figure 5.1c. Des mesures de profilométrie, comme celle illustrée à la figure 5.1d, répétées sur plusieurs de ces cristaux montrent qu'ils ont tous une épaisseur de $3,52 \pm 0,04 \mu\text{m}$. Mentionnons qu'on a

Tableau 5.1: Paramètres de maille pour les cristaux tricliniques des dérivés de pyrène 49b et 49f. Les deux cristaux contiennent une seule molécule dans la maille élémentaire.

Paramètre	49b	49f
a	8.4950(3) Å	6.3523(6) Å
b	9.8390(2) Å	10.0544(8) Å
c	12.6215(3) Å	15.2949(13) Å
α	101.514(1)°	108.424(4)°
β	109.313(1)°	92.212(6)°
γ	96.540(1)°	99.844(6)°



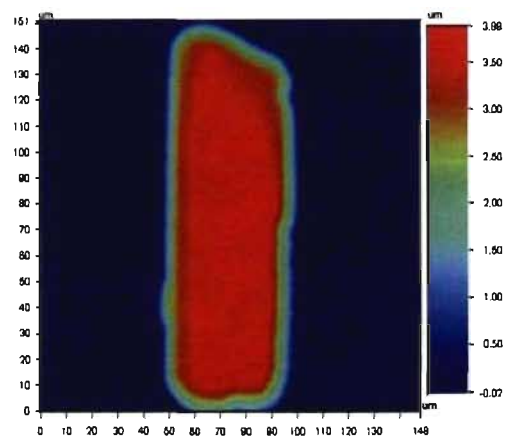
(a) 49b



(b) 49f



(c) Cristaux de 49b



(d) Profilométrie

Figure 5.1: (a) Vue de la structure cristalline le long de l'axe a du cristal de 49b et (b) de 49f. (c) Image de microscopie en lumière polarisée de cristaux de 49b fabriqués en laissant sécher une goutte de solution de 49b dans l'acétone (0,3 mg/mL) sur une plaque de verre. (d) Image de profilométrie d'un cristal de 49b. Il s'agit du même échantillon que sur la figure (c).

utilisé ici la profilométrie plutôt que l'imagerie par microscopie à force atomique car cette dernière ne permet pas des écarts de cette ampleur sur l'axe z . De plus, soulignons que cette technique de croissance est très simple et ne requiert aucun environnement contrôlé, tel qu'une atmosphère inerte ou de hautes températures.

Afin de connaître l'empilement moléculaire du 49b et du 49f sous forme de cristaux, nous avons déterminé la structure cristalline à l'aide de la technique de diffraction de rayons X sur cristaux uniques décrite à la section 3.3.1. Cette expérience révèle que ces deux dérivés de pyrène forment des réseaux de Bravais tricliniques contenant une seule molécule par maille élémentaire. Leurs paramètres de maille sont énumérés dans le tableau 4.1 et la figure 5.1 montre l'empilement des molécules pour chacun des dérivés de pyrène. Les données sont à l'annexe V.

À partir de ces données, notre collègue Jean-Frédéric Laprade a déterminé la distance entre les plans moléculaires, qui est de 3.09 Å et 3.34 Å pour le 49b et le 49f, respectivement. Afin de décrire l'orientation relative des molécules dans le cristal, il utilise la terminologie introduite par Curtis *et al.* [40] pour désigner deux angles d'intérêt, l'angle de tangage (*pitch angle*) et l'angle de roulis (*roll angle*). Ces termes empruntés au vocabulaire nautique désignent ici les angles entre les centres de deux molécules adjacentes selon les axes moléculaires long et court, respectivement. Le cristal de 49b (figure 5.1a) est caractérisé par un angle de tangage de 45.8° et un angle de roulis de 66.9° . Ces angles donnent lieu à un décalage entre les molécules de 3.18 Å et 7.25 Å le long des axes moléculaires long et court, respectivement. Puisque le cœur de pyrène est 7.04 Å de long par 4.91 Å de large, il n'y a pas d'empilement direct des orbitales π pour le cristal de 49b. En fait, les chaînes latérales s'intercalent entre les cœurs de pyrène de sorte que ces derniers ne se chevauchent jamais. À l'opposé, le cristal de 49f (figure 5.1b) est caractérisé par un angle de tangage de 58.0° et un angle de roulis de 13.0° . Le décalage entre les molécules est donc de 5.34 Å par rapport à l'axe moléculaire long et de seulement 0.77 Å le long de l'axe court, permettant ainsi un recouvrement direct des orbitales π .

5.2.1.1 Détermination du paramètre de maille du dérivé 49e

Il est impossible de mener à bien une expérience de diffraction de rayons X sur un cristal unique de 49e car ce dernier se désagrège lors du processus. Apparemment, les rayons X détruisent partiellement sa structure. Cela fait en sorte que les données ne sont pas assez précises pour donner un bon raffinement de structure.¹ Néanmoins, on peut comparer les pics de diffraction à angle rasant du 49e à une structure connue qu'on estime similaire : le 49f. Les deux molécules étant identiques, à la différence de l'atome de silicium du 49f qui est remplacé par un atome de carbone dans le 49e, on fait l'hypothèse que le 49e aura la même structure triclinique mais avec des paramètres de maille légèrement différents.

À partir des paramètres de la structure du cristal de 49f, qui sont énumérés dans le tableau 5.1, on peut calculer la position « théorique » des pics de diffraction à angle rasant en utilisant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (5.1)$$

Ces pics calculés, ainsi que la position des pics observés, sont présentés dans le tableau 5.2. On y a inscrit également la position des pics observés du 49e et leur correspondance en longueur. Les diffractogrammes desquels sont extraites les positions de pics sont illustrés sur la figure 5.2.

¹La raison exacte de cette désagrégation est inconnue. Le cristallographe m'a affirmé que cela arrivait avec certains cristaux organiques. Peut-être que le cristal de 49e est lié moins fortement que celui de 49f et de 49b.

Tableau 5.2: Position des pics de diffraction de rayons X à angle rasant pour des couches minces de dérivé de pyrène.

Pic	Position calculée du 49f (2θ)	Position mesurée du 49f (2θ)	Position mesurée du 49e (2θ)	Paramètre de maille calculé du 49e
a	13,95°	15,37°	8,67°	10,20 Å
b	8,80°	6,37°	7,39°	11,96 Å
c	5,78°	5,85°	6,73°	13,13 Å

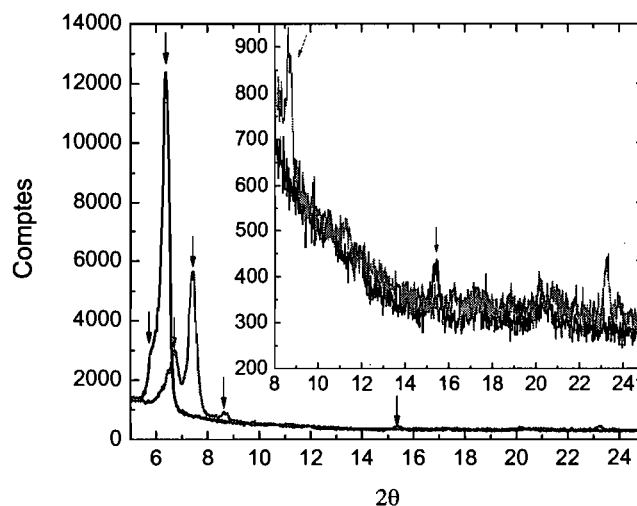


Figure 5.2: Diffractogramme à angle rasant de couches minces de 49f (noir) et de 49e (gris). Les pics retenus sont identifiés par des flèches.

En examinant ces données, on remarque que les positions des pics du 49f prédites et mesurées correspondent bien à peu de choses près. La légère différence entre les deux peut être due à la différence de température. En effet, la structure du cristal unique a été déterminée à 150 K tandis que la couche mince polycristalline a été examinée à la température de la pièce. Ensuite, on remarque que l'intensité du pic de diffraction associé au paramètre de maille a est environ un ordre de grandeur plus faible que celle des paramètres b et c . Cela indique que les cristaux ont une orientation préférentielle sur le substrat qui les soutient. En effet, comme on l'a déjà expliqué en décrivant la méthode de diffraction de rayons X à angle rasant, cette technique sonde principalement les axes cristallins qui sont parallèles au substrat et néglige l'axe qui est perpendiculaire au substrat. On peut donc affirmer que l'axe cristallin a croît de façon préférentielle perpendiculairement au substrat. Finalement, on s'attend à ce que le pic de diffraction associé à l'axe a dans le 49e soit dans le voisinage de 15° mais il n'y est pas, le pic le plus près étant à $8,67^\circ$, ce qui donne un paramètre de maille a de $10,20 \text{ \AA}$. C'est énorme car cela indiquerait une distance intermoléculaire de $5,1 \text{ \AA}$ ($10,2 \text{ \AA} / 2$), ce qui est beaucoup plus

grand que le $3,4 \text{ \AA}$ qui est typique pour ce genre de cristal. Nous voyons trois possibilités à cette observation. Premièrement, il est possible que le pic de diffraction associé au paramètre a soit tout simplement trop faible pour être détecté par la technique de diffraction à angle rasant et que nous avons identifié un autre pic par erreur. Cette limitation expérimentale pourrait être contournée en utilisant une autre configuration de source et de détecteur, c'est-à-dire qu'au lieu de faire une expérience de diffraction de rayons X d'incidence à angle rasant, on pourrait utiliser la même configuration qu'une expérience de diffraction de poudre en se concentrant sur la région autour de 15° . Deuxièmement, comme les rayons X détruisent le cristal au point qu'il est impossible d'en raffiner la structure avec l'expérience de diffraction de rayons X sur un cristal unique, on fait peut-être face ici au même problème. Troisièmement, il est possible que notre prémisse de départ, soit que le cristal de 49e est très semblable à celui de 49f, soit fausse. Peut-être que les angles de la maille sont tellement différents que le paramètre a ne donne pas la distance intermoléculaire.

5.2.2 Mesures spectroscopiques

Les spectres d'absorption et de photoluminescence des deux dérivés de pyrène en solution diluée et en couches minces polycristallines sont présentés sur les figures 5.3a et 5.3b, respectivement. Puisque les solutions diluées ne montraient aucun signe d'aggrégation ou de comportement d'excimère, nous considérons que la photo-physique des solutions diluées est représentative de celle des molécules isolées.

La caractéristique la plus spectaculaire de ces résultats est le décalage vers le rouge de $0,74 \text{ eV}$ du 49f polycristallin par rapport au 49f moléculaire, tandis que ce décalage n'est que de $0,31 \text{ eV}$ pour le 49b. La photoluminescence des spectres de couches minces de plusieurs épaisseurs, variant de $1,7$ à $24,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de concentration de molécules par surface, n'ont montré aucune différence de profil, excluant ainsi le phénomène d'auto-absorption.

Penchons-nous à présent sur la forme des spectres d'absorption des couches minces. Le spectre d'absorption du 49b polycristallin montre clairement une structure vibronique, imitant ainsi le spectre d'absorption de la molécule de 49b. Ce résultat est en ac-

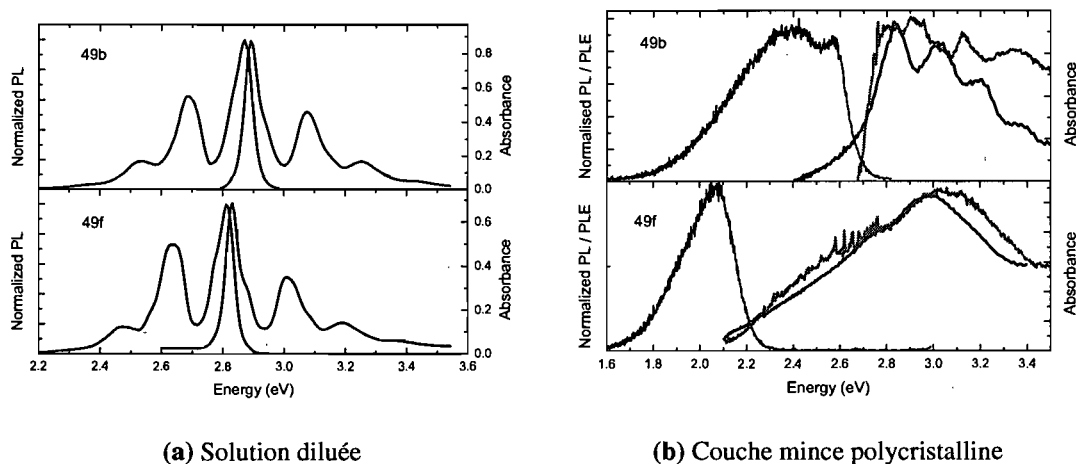


Figure 5.3: (a) Spectres d'absorption et d'émission du 49b (haut) et du 49f (bas) en solution dans du chloroforme à la température de la pièce. (b) Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de photoluminescence (en gris) de couches minces polycristallines de 49b (haut) et de 49f (bas).

cord avec le spectre d'absorption du cristal de pyrène pur rapporté dans la littérature [20]. L'interaction moléculaire fait en sorte que le spectre d'absorption de la couche mince est légèrement décalé vers le rouge par rapport au spectre de la solution, par 40 meV. Par ailleurs, nous observons que le spectre de PLE contient aussi une structure vibronique, mais nous n'arrivons pas à expliquer pourquoi ces pics ne sont pas parfaitement alignés avec ceux du spectre d'absorption. De plus, les pics sont un peu plus large à cause du phénomène de l'élargissement inhomogène. À l'opposé, le spectre d'absorption du 49f polycristallin est très large et pratiquement sans structure. La transition 0-0 apparaît à peine sous forme d'un épaulement à 2.76 eV, tandis que les répliques vibroniques de ce spectre ne sont pas résolues. Il montre également une longue pente non gaussienne que nous attribuons à du désordre énergétique.

En ce qui concerne les spectres en solution, la progression vibronique est clairement résolue et est similaire pour les deux chromophores étudiés. Nous remarquons que les spectres de 49f sont décalés vers le rouge par 60 meV par rapport au 49b et que l'épaulement apparaissant sur le pic de la transition 0-0 du 49f est davantage prononcé. Les pics dans le spectre d'absorption correspondent aux transitions du niveau fondamen-

tal aux sous-niveaux vibroniques du premier état excité. Les spectres d'absorption et de photoluminescence sont des images miroir l'un de l'autre, ce qui indique que l'état fondamental et l'état excité ont des surfaces d'énergie potentielle très semblables. Le décalage de Stokes n'est que de 20 meV, indiquant que l'énergie de réorganisation dans ces molécules est petite.

5.3 Calculs de DFT

Tel que l'illustre la figure 5.4, la fonction d'onde des orbitales HOMO et LUMO est délocalisée non seulement sur le cœur de pyrène, mais aussi sur les carbones hybridés *sp* où sont attachées les chaînes latérales. Ces atomes affectent donc grandement les propriétés électroniques de ces molécules et sont responsables pour la différence notable entre le gap de la molécules de pyrène et les dérivés étudiés ici.

Les transitions optiques calculées par TDDFT sont résumées dans le tableau 5.3. Ils sont cohérents avec les pics d'absorption des solutions du 49b et du 49f, qui sont à 2.89 eV et 2.83 eV, respectivement.

Les structures de bande des cristaux du 49b et du 49f sont présentées à la figure 5.5. Elles révèlent que le cristal de 49b est un semi-conducteur à gap indirect (1,48 eV, 1,55 eV pour son gap direct) tandis que le 49f est un semi-conducteur à gap direct (1,50 eV). Dans les deux cas, c'est la bande de valence qui montre la plus grande dispersion, avec 0,44 eV de dispersion pour le 49b et 0,45 eV pour le 49f. Il est à noter également que toutes les directions du réseau réciproque qui ont une composante selon l'axe Γ B sont caractérisées par une dispersion dans la bande de valence variant de 0,40 à 0,45 eV. Cette direction correspond à l'axe *a* de la cellule primitive ; axe selon

	HOMO	LUMO	Bande interdite	Transition optique	<i>f</i>
49b	-5,09 eV	-2,18 eV	2,91 eV	2,79 eV	0,908
49f	-5,47 eV	-2,61 eV	2,86 eV	2,71 eV	0,910

Tableau 5.3: Énergie des orbitales frontalières des dérivés de pyrène calculée par DFT à l'aide de la fonctionnelle B3LYP et première transition optique HOMO-LUMO calculée par TDDFT et leur force d'oscillateur *f* respective.

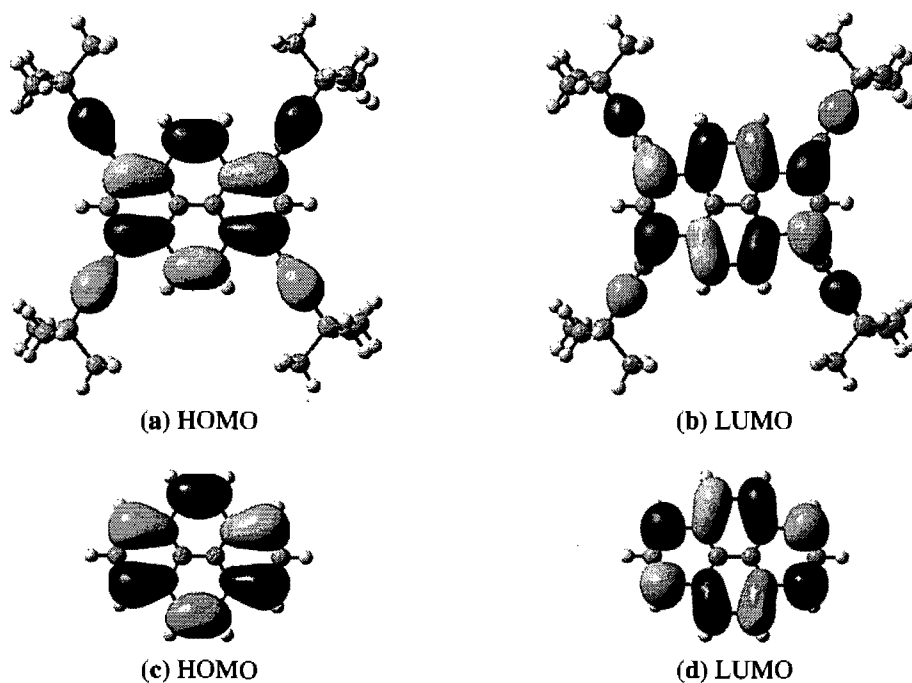


Figure 5.4: Orbitales frontalières (a) HOMO et (b) LUMO du dérivé de pyrène 49f obtenu par calculs de DFT. Les orbitales du 49b sont identiques. À des fins de comparaison, on montre également les orbitales (c) HOMO et (d) LUMO du pyrène.

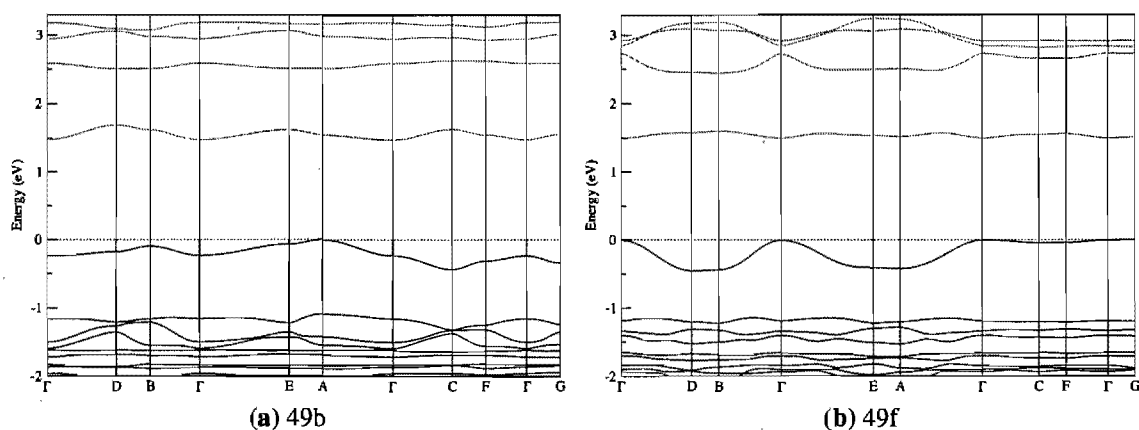


Figure 5.5: Structure de bande des cristaux de (a) 49b et (b) 49f. Les symboles font référence à ces points dans la zone de Brillouin : $\Gamma = (000)$; $D = (\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$; $B = (\frac{1}{2}00)$; $E = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; $A = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$; $C = (0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; $F = (0\frac{1}{2}0)$; $G = (00\frac{1}{2})$. Les symboles de ces points ont été choisis selon la convention de la référence [41]. L'énergie de Fermi a été posée à 0 eV.

lequel les molécules sont empilées. Il n'y a pas de recouvrement d'orbitale dans les autres directions, comme en témoigne le peu de dispersion dans les directions ΓF et ΓG . Nous faisons remarquer que l'axe a , qui est l'axe de plus grande mobilité de trous est également l'axe qui croît de façon préférentielle perpendiculairement au substrat. Cette propriété pourrait être exploitée dans des dispositifs électroniques.

5.4 Discussion

5.4.1 Structure cristalline

La distance intermoléculaire de 3,34 Å qui caractérise le cristal de 49f est étonnamment courte. En effet, cela signifie que les molécules s'empilent de manière cofaciale à une distance qui est inférieure au rayon de van der Waals ($2 \times 1,70 \text{ \AA} = 3,40 \text{ \AA}$) [42]. La répulsion dans cette configuration fait en sorte que généralement, ce type de cristal entretient des distances intermoléculaires entre 3,4 et 3,6 Å [43]. Si cette courte distance d'empilement est *a priori* énergétiquement non-favorable, qu'est-ce qui pousse les molécules de 49f à s'empiler aussi près les unes des autres ?

La clé de cette énigme réside peut-être dans les atomes de silicium qui sont situés sur les chaînes latérales de la molécule 49f.² En effet, ceux-ci possèdent une électronégativité inférieure à celle du carbone. L'interaction de cette charge avec celle des cœurs de pyrène des molécules adjacentes pourrait resserrer les molécules ensemble et augmenter leur recouvrement d'orbitales. Il serait intéressant d'exploiter cette propriété pour ajuster la distance intermoléculaire dans les cristaux moléculaires en fabricant des nouvelles molécules contenant des atomes de la colonne IIIB, dont le silicium est le représentant le plus électronégatif.

5.4.2 Spectroscopie

Les propriétés optiques du pyrène sont déjà très bien étudiées. Par rapport à cette molécule qui affiche un pic d'absorption à 3,22 eV [44], les pics du 49b et du 49f sont

²Cette explication provient de notre collaborateur théoricien Jean-Frédéric Laprade, avec lequel nous écrivons un article sur ce sujet.

décalés vers le rouge. Cela est expliqué par la plus grande délocalisation des orbitales qui recouvrent le cœur de pyrène ainsi que les carbonnes hybridées *sp*, ce qui réduit le gap.

Comme l'illustre la figure 5.3a, le profil des spectres d'absorption et d'émission des deux dérivés de pyrène sont très similaires et indépendants des chaînes latérales, comme c'est le cas avec d'autres dérivés de pyrène [45]. En fait, le profil des spectres pour les deux molécules est le même et l'énergie des transitions optiques est légèrement plus basse, par 60 meV, pour la 49f. En effet, puisque les transitions optiques dans ces matériaux se font entre les orbitales HOMO et LUMO, et que ces dernières sont pratiquement identiques pour les deux molécules à l'étude, il est normal que les spectres résultats soient très similaires.

Nous nous penchons à présent sur la PL des couches minces polycristallines. Le spectre de 49b possède deux pics : un étroit (à 2,57 eV) et un beaucoup plus large (à 2,35 eV). Ce second pic semble être la signature spectrale d'un émetteur délocalisé spatialement. Nous attribuons donc le spectre de PL du 49b une combinaison de la fluorescence du premier état singulet excité et possiblement une espèce de type excimérique. En contraste, le spectre de PL du 49f n'affiche aucune structure et est beaucoup plus bas en énergie, deux traits typiques de la fluorescence d'un excimère. Nous attribuons donc le spectre de PL du 49f à un excimère, une espèce dont l'existence est bien connue dans les cristaux de pyrène pur [44]. De plus, on remarque que le décalage entre le pic de PL du 49f en solution (donc moléculaire) et en couche mince (excimère) est de 740 meV, en accord frappant avec la règle du 6000 cm^{-1} . Cette règle empirique montre que dans plusieurs cas [46], la différence d'énergie entre le pic du singulet et celui de l'état excimérique est de 6000 cm^{-1} (743 meV). Il vaut la peine de préciser que ce pic à basse énergie n'est pas le résultat d'un pic plus large qui aurait été érodé à plus haute énergie par auto-absorption, puisque ce phénomène a été éliminé par l'absence de dépendance de la PL sur l'épaisseur de la couche mince.

5.5 Conclusion

Les deux dérivés de pyrène étudiés, le 49b et le 49f, ont une structure cristalline triclinique mais affichant une orientation moléculaire très différente. Le 49f a un empilement partiellement cofacial qui permet un recouvrement des orbitales π , tandis que dans le 49b les chaînes latérales s'intercalent entre les cœurs de pyrène. La distance intermoléculaire étonnamment courte dans le cristal de 49f pourrait s'expliquer par l'interaction des charges sur les atomes de silicium avec celles des cœurs de pyrène. La structure de bande calculée par DFT montre que le 49b est un semi-conducteur à gap indirect tandis que le 49f est un semi-conducteur à gap direct. Malgré toutes ces différences, les deux cristaux ont la même dispersion de bande de valence, soit environ 0,45 eV, ce qui est une grande dispersion pour un cristal moléculaire.

Leur photo-physique est également différente. Bien qu'en solution leurs spectres d'absorption et de photoluminescence soient très semblables, en couche mince polycristalline ils diffèrent largement. Principalement, la photoluminescence du 49f est très décalée vers le rouge, par 0,5 eV, par rapport à celle du 49b. On explique ce phénomène par un excimère dans le 49f.

La grande mobilité de trous selon l'axe cristallin a , qui est également l'axe qui est perpendiculaire au substrat, permettrait d'utiliser ces cristaux moléculaires dans des dispositifs électroniques organiques où ce trait est recherché, comme dans les cellules photovoltaïques par exemple.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

L'objectif de ce mémoire était d'étudier la physique de plusieurs molécules organiques conjuguées et d'établir des liens entre la structure cristalline et la structure électronique de ces matériaux. Toute une batterie de test leur a été administrée pour dégager un portrait physique le plus complet possible. Cette caractérisation s'est faite principalement via de la diffractométrie de rayons X, des calculs *ab initio* et de la spectroscopie, résolue en temps ou non.

La première molécule que nous avons étudié est un dérivé de pérylène tétracarboxydiimide, le EPPTC. Des mesures de diffractométrie de rayons X montrent que le EPPTC cristallise essentiellement en colonnes entassées en un cristal monoclinique. Cette forte anisotropie au niveau de l'assemblage moléculaire, qui favorise l'empilement dans l'axe $\pi - \pi$, explique la forme allongée de ces cristaux. En observant l'effet de la polarité du solvant sur la formation des cristaux, nous avons remarqué qu'un solvant polaire comme l'acétone permet de former des cristaux en forme d'aiguille de façon très reproductible. Nous nous sommes servi de cette caractéristique pour contrôler efficacement la morphologie des cristaux destinés à des transistors à effet de champ afin de mesurer la mobilité des porteurs de charge dans des cristaux d'EPPTC. Malheureusement, les mesure expérimentales n'ont pas porté fruit mais nous avons trouvé plusieurs pistes d'amélioration pour ce dispositif, dont passiver la surface avant de déposer les cristaux ainsi que leur appliquer de la pression pour améliorer leur contact avec les électrodes. La faible dispersion de bande calculée par DFT, de l'ordre de 0,1 eV, ne prédit cependant pas d'excellentes mobilités. Le flambeau a été passé à un autre étudiant pour qu'il continue cette investigation à l'aide de mesures de temps de vol.

La spectroscopie résolue en temps a révélé que l'état singulet de la molécule de EPPTC se désexcite exponentiellement dans le temps, ce qui signifie qu'elle a un seul taux de désexcitation. En contraste, le cristal d'EPPTC possède une distribution continue de taux de désexcitation, et cette distribution est centrée environ sur le taux de désexciti-

tation de la molécule. Ce comportement est expliqué par du désordre énergétique dans la couche mince.

D'autres matériaux ont ensuite capté notre attention, des dérivés de pyrène cette fois, à cause de leur plus grande dispersion de bande qui est plus intéressante pour des applications que celle du EPPTC. La même batterie de test a été administrée aux dérivés de pyrène 49b et 49f. Les spectres d'absorption et de fluorescence de ces deux molécules en solution sont très semblables, ce qui indique que seuls les cœurs discotiques des molécules, et non pas leurs chaînes latérales, participent à la photo-physique, ce qui est compatible avec le fait que les orbitales frontalières HOMO et LUMO sont situées uniquement sur ceux-ci. Par contre, les spectres d'absorption et de fluorescence sont très différents lorsque les molécules sont assemblées sous forme de cristaux. En effet, le 49b ne change pas de couleur par rapport à la solution et reste jaune, tandis que le 49f passe du jaune en solution au rouge en solide. En particulier, son spectre d'émission décale vers le rouge de 0,5 eV. Ce spectre de PL rouge s'est révélé être probablement l'émission d'un excimère. Ce grand décalage vers le rouge témoigne d'une plus grande interaction entre les molécules que dans le cas du 49b. Les chaînes latérales, bien qu'elles ne jouent pas un rôle dans la photo-physique de ces matériaux, déterminent la structure cristalline qui à son tour influence la structure électronique. La diffractométrie de rayons X confirme cette plus grande interaction entre les molécules de 49f que de 49b sous forme de cristal. En effet, leur structure cristalline s'est révélée être triclinique, mais avec un empilement très différent : aucun recouvrement direct des cœurs de pyrène de molécules adjacentes dans le cas du 49b et un recouvrement partiel pour le 49f. Nous nous attendions à ce que cette différence drastique affecte la dispersion de bande dans ces cristaux, mais il n'en est rien : les deux présentent une dispersion de la bande HOMO d'environ 0,45 eV.

Ce résultat obtenu par calculs *ab initio* défie le « gros bon sens » : la dispersion ne devrait-elle pas être meilleure lorsqu'il y a un plus grand recouvrement des orbitales des molécules cofaciales adjacentes ? Ce même gros bon sens nous pousserait à croire que lorsque les molécules sont assemblés en colonne, comme c'est le cas pour le EPPTC, le recouvrement des orbitales est très grand et devrait donner une bonne dispersion de bande, alors qu'en réalité, elle est considérablement plus petite (0,1 eV) que celle des dé-

rivés de pyrène étudiés ici. Nos résultats pointent donc à contre-courant. Un empilement cofacial n'est pas *nécessairement* garant d'une grande mobilité. Quel est donc l'arrangement idéal des molécules dans un cristal pour favoriser une grande dispersion de bande ? Est-ce que cet arrangement est universel ou dépend-t-il du type de molécules ? Quelles chaînes latérales peuvent favoriser cet empilement ? Ce sont là des questions qui sont investiguées à l'heure actuelle par des physiciens et des chimistes qui ont soif de comprendre les matériaux organiques qui pourraient, à moyen terme, permettre la fabrication massive et peu coûteuse de cellules solaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] The Nobel Prize Foundation. The official nobel prize foundation web-site. Website.
URL <http://nobelprize.org/>.
- [2] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau et A. G. MacDiarmid. Electrical-conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39:1098–1101, 1977.
- [3] Hideo Akamatu, Hiroo Inokuchi et Yoshio Matsunaga. Electrical conductivity of the perylene-bromine complex. *Nature*, 173(4395):168–169, janvier 1954.
- [4] R. McNeill, R. Siudak, J.H. Wardlaw et D.E. Weiss. Electronic conduction in polymers : 1. The chemical structure of polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 16:1056, 1963.
- [5] B.A. Bolto et D.E. Weiss. Electronic conduction in polymers : 2. The electrochemical reduction of polypyrrole at controlled potential. *Australian Journal of Chemistry*, 16:1076, 1963.
- [6] B.A. Bolto, R. McNeill et D.E. Weiss. Electronic conduction in polymers : 3. Electronic properties of polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 16:1090, 1963.
- [7] John E. McGinness. Mobility gaps : A mechanism for band gaps in melanins. *Science, New Series*, 177(4052):896–897, 1972.
- [8] John McGinness, Peter Corry et Peter Proctor. Amorphous semiconductor switching in melanins. *Science*, 183(4127):853–855, 1974.
- [9] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2): 183–185, 1986.

- [10] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns et A. B. Holmes. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293):539–541, 1990.
- [11] Jenny Clark. *Intermolecular Interactions in π -Conjugated Molecules : Optical Probes of Chain Conformation*. Thèse de doctorat, Cambridge, 2007.
- [12] P.Y. Bruice. *Organic chemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1995.
- [13] Martin Pope et Charles E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, New York, deuxième édition, 1999.
- [14] Charles E. Swenberg et Nicholas E. Geacintov. Exciton interaction in organic solids. Dans John B. Birks, éditeur, *Organic Molecular Photophysics*, volume 1, chapitre 10, page 491. John Wiley & Sons, 1973.
- [15] Walter S. Struve. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. Wiley, 1989.
- [16] Alan Vincent. *Molecular Symmetry and Group Theory*. Wiley, deuxième édition, 2000.
- [17] J. Franck et E.G. Dymond. Elementary processes of photochemical reactions. *Trans. Faraday Soc.*, 21:536–542, 1926.
- [18] E. Condon. A theory of intensity distribution in band systems. *Physical Review*, 28:1182–1201, 1926.
- [19] Wikipedia. Franck-Condon principle — Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2008. URL http://en.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon_principle. [En-ligne ; accédé le 29 novembre 2008].
- [20] J. B. Birks. Excimers. *Reports on Progress in Physics*, 38(8):903–974, 1975.

- [21] B. Stevens et E. Hutton. Radiative life-time of the pyrene dimer and the possible role of excited dimers in energy transfer processes. *Nature, Lond.*, 186:1045–1046, 1960.
- [22] *Basics of Polarizing Microscopy*. Olympus. URL http://www.olympusamerica.com/files/seg_polar_basic_theory.pdf. [En ligne ; accédé le 26 novembre 2008].
- [23] Paul-Ludovic Karsenti. Mise en place de l'expérience d'absorption transitoire femtoseconde et son application sur des dérivés du pérylene diimide. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 2008.
- [24] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey et J.-L. Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.*, 107(4):926–952, 2007.
- [25] B. G. Streetman et S. K. Banerjee. *Solid State Electronic Devices*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458, sixième édition, 2006.
- [26] Patrick R. L. Malenfant, Christos D. Dimitrakopoulos, Jeffrey D. Gelorme, Laura L. Kosbar, Teresita O. Graham, Alessandro Curioni et Wanda Andreoni. N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a n,n'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Applied Physics Letters*, 80(14):2517–2519, 2002.
- [27] Christophe Ego, Dirk Marsitzky, Stefan Becker, Jingying Zhang, Andrew C. Grimsdale, Klaus Mullen, J. Devin MacKenzie, Carlos Silva et Richard H. Friend. Attaching perylene dyes to polyfluorene : Three simple, efficient methods for facile color tuning of light-emitting polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 125(2):437–443, 2003.
- [28] Z. An, J. Yu, S.C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L.D.A. Siebbeles, B. Kippelen et S.R. Marder. High electron mobility in room-temperature discotic liquid-crystalline perylene diimides. *Advanced Materials*, 17(21):2580–2583, 2005.

- [29] Johanna P. Schmidtke, Richard H. Friend, Marcel Kastler et Klaus Mullen. Control of morphology in efficient photovoltaic diodes from discotic liquid crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 124(17):174704, 2006.
- [30] C.H Lochmuller, A.S Colborn, M.L. Hunnicutt et J.M. Harris. Bound pyrene excimer photophysics and the organization and distribution of reaction sites on silica. *J. Am. Chem. Soc.*, 106(15):4077–4042, 1984.
- [31] N. Zhanpeisov, S. Nishio et H. Fukumura. Density functional theory study of vibrational properties of the 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) molecule : IR, Raman, and UV-vis spectra. *Int. J. Quant. Chem.*, 105(4):368–375, 2005.
- [32] R. Scholz, A. Kobitski, D. Zahn et M. Schreiber. Investigation of molecular dimers in alpha-PTCDA by ab initio methods : Binding energies, gas-to-crystal shift, and self-trapped excitons. *Phys. Rev. B*, 72(24), 2005.
- [33] F. Provencher, J.F. Laprade, M. Côté et C. Silva. Excitons in perylene tetracarboxydiimide crystals for optoelectronics. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 6(1):93–96, 2009.
- [34] Jacques Lefebvre et Paul Finnie. Excited excitonic states in single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 8(7):1890–1895, 2008.
- [35] M. N. Berberan-Santos. Analytical inversion of the laplace transform without contour integration : Application to luminescence decay laws and other relaxation functions. *Journal of Mathematical Chemistry*, 38(2):165–173, août 2005.
- [36] Corien W. Struijk, Alexander B. Sieval, Jarno E. J. Dakhorst, Marinus van Dijk, Peter Kimkes, Rob B. M. Koehorst, Harry Donker, Tjeerd J. Schaafsma, Stephen J. Picken, Anick M. van de Craats, John M. Warman, Han Zuilhof et Ernst J. R. Sudholter. Liquid crystalline perylene diimides : Architecture and charge carrier mobilities. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:11057–11066, 2000.
- [37] J. J. Dittmer, R. Lazzaroni, Ph Leclère, P. Moretti, M. Granström, K. Petrisch, E. A. Marseglia, R. H. Friend, J. L. Brédas, H. Rost et A. B. Holmes. Crystal network

- formation in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61(1): 53–61, 2000.
- [38] Lay-Lay Chua, Jana Zaumseil, Jui-Fen Chang, Eric C.-W. Ou, Peter K.-H. Ho, Henning Sirringhaus et Richard H. Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434(7030):194–199, mars 2005. ISSN 0028-0836.
- [39] L. L. Chua, P. K.H. Ho, H. Sirringhaus et R. H. Friend. High stability ultrathin spin-on benzocyclobutene gate dielectric for polymer field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 84:3400–3402, 2004.
- [40] M. David Curtis, Jie Cao et Jeff W. Kampf. Solid-state packing of conjugated oligomers : From π -stacks to the herringbone structure. *Journal of the American Chemical Society*, 126(13):4318–4328, 2004.
- [41] C.J. Bradley et A.P. Cracknell. *The mathematical theory of symmetry in solids*. Oxford University Press, 1972.
- [42] A. Bondi. van der Waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.*, 68:441–451, 1964.
- [43] E.G Kim, V. Coropceanu, N.E. Gruhn, R.S. Sánchez-Carrera, R. Snoeberger, A. J. Matzger et J.L. Brédas. Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:13072–13081, 2007.
- [44] J. B. Birks et A. A. Kazzaz. Excimer fluorescence. XII. The pyrene crystal excimer interaction potential. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)*, 304(1478):291–301, avril 1968.
- [45] V. de Halleux, J.-P. Calbert, P. Brocorens, J. Cornil, J.-P. Declercq, J.-L. Brédas et Y. Geerts. 1,3,6,8-tetraphenylpyrene derivatives : Towards fluorescent liquid-crystalline columns ? *Advanced Functional Materials*, 14(7):649–659, 2004.
- [46] J. B. Birks, M. D. Lumb et I. H. Munro. ‘Excimer’ fluorescence. V. Influence of solvent viscosity and temperature. *Proceedings of the Royal Society of London*.

Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 280(1381):289–297, juillet 1964.

- [47] LMF. Classeur d'équipement : parylene coater, Septembre 2007.
- [48] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez et J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [49] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry .3. the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993. Kv997 Times Cited :21664 Cited References Count :19.
- [50] C. Lee, W Yang et R. Parr. Development of the colle-salvetti corellation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785–789, 1988.

Annexe I

Détails de la fabrication d'un transistor

Les transistors présentés dans ce travail ont été fabriqués en plusieurs étapes : la photolithographie, l'évaporation des électrodes, le *lift-off* de la résine, le dépôt des cristaux et l'encapsulation au parylène. Cette annexe explique en détails toutes ces étapes.

I.1 Photolithographie

Comme son nom l'indique, la photolithographie permet de réaliser une gravure à l'aide de lumière. Généralement, cette technique consiste à appliquer un mince film de résine photosensible sur un substrat, puis d'exposer cette résine, occultée par endroits par un masque, à de la radiation ultraviolette. La réaction chimique qui se produit dans la résine exposée à la lumière la rend davantage soluble dans un produit chimique appelé développeur. En immergeant la résine dans un bain de développeur, les zones exposées se dissolvent, mettant à jour le substrat selon le motif du masque utilisé. Comme les motifs désirés sont souvent de l'ordre de quelques microns, il est préférable d'effectuer ces manipulations en salle blanche pour éviter la contamination des échantillons par des poussières. Les manipulations suivantes ont été effectuées dans la salle blanche du laboratoire de microfabrication (LMF) de l'École Polytechnique de Montréal.

Le type de photolithographie utilisé dans le cas présent pour faire les transistors est appelé *lift-off*. On doit d'abord couper une tranche de silicium dopé doté d'une couche d'oxide en rectangles un peu plus grands que le motif à graver et chauffer ces substrats à 115°C pendant 15 minutes pour en chasser toute humidité. Ensuite, une première couche de résine dite *lift-off* (LOR5A) est déposée à l'aide de la tournette (2000 rpm, 30 secondes) sur un substrat de silicium dopé, qu'on recuit à 160°C sur une plaque chauffante pendant 3 minutes. Cette résine a la propriété de se faire graver par le développeur de façon isotrope, ce qui permet d'obtenir des détails plus fins dans les motifs. Ensuite, on dépose une deuxième couche de résine, qui elle est photosensible (SR1813) à l'aide

de la tournette (2000 rpm, 30 secondes), qu'on recuit à 115°C pendant une minute. Les recuits des résines servent à éliminer rapidement le solvant résiduel ainsi qu'à promouvoir la polymérisation de la résine. Il est préférable de faire ces recuits sur une plaque chauffante plutôt que dans un four car cette première méthode est plus propre et assure une chaleur uniforme sur le substrat.¹

Une fois le substrat préparé de la sorte, il faut procéder à l'exposition. Cette étape se fait à l'aide d'une aligneuse, qui est une machine qui permet d'aligner le masque au bon endroit sur le substrat. Ce travail a été fait grâce à l'aligneuse M4A du LMF, et du masque #3 du groupe de Richard Martel (voir la fig. I.1). Lorsque le masque est aligné avec le substrat, on met ces derniers en contact (avec l'option *soft contact*) et on expose le substrat à l'aide de lumière ultraviolette (320 nm, 250 W, 4 s). Il faut ensuite développer la plaque dans un bain de développeur (MF319) pendant deux minutes en agitant doucement, puis la rincer consciencieusement à l'eau déionisée avant de la sécher à l'aide d'un jet d'azote. Une fois cette étape terminée, le motif voulu est gravé dans la résine, mettant à nu le substrat de silicium dopé.

¹Du moins, c'est l'opinion du technicien qui m'a donné la formation de photolithographe.

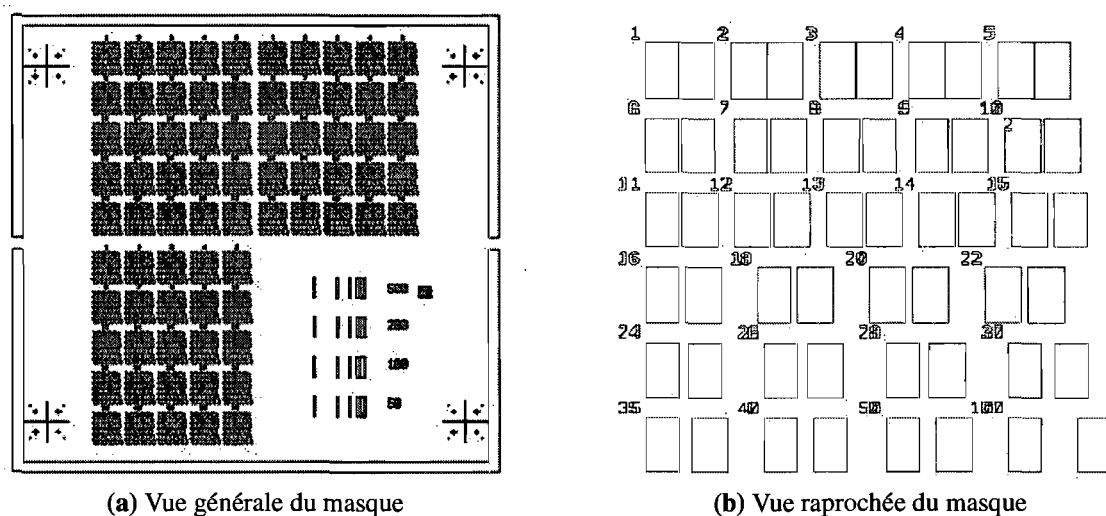


Figure I.1: Masque #3 du groupe de Richard Martel, utilisé pour la lithographe des transistors.

I.2 Évaporation des électrodes

L'évaporation de métal pour former les électrodes de transistors s'est fait dans le laboratoire du professeur R. Martel. La procédure consiste à bombarder un creuset rempli de métal à l'aide d'un faisceau d'électrons pour que le métal s'évapore et forme une couche sur l'échantillon. Comme l'or ne colle pas bien à l'oxide de silicium, on a tout d'abord évaporé 3 nm de titane pour agir comme couche d'adhérence. Ensuite, on a évaporé 20 nm d'or pour servir de contact.

I.3 *Lift-off*

La procédure de *lift-off* consiste à enlever les résines pour conserver uniquement le motif des électrodes métalliques à l'aide de deux bains et de deux rinçages. Les deux bains sont effectués dans des béciers contenant du *remover PG*, un produit chimique qui dissout les résines, pendant 25 minutes à 45 °C dans un bain à ultrasons. Le premier bain sert à enlever la majeure partie de la résine, tandis que le deuxième, plus propre, sert à enlever la résine résiduelle. Ensuite, on rince les transistors à l'alcool isopropylique pendant 30 secondes à une minute, puis on effectue un deuxième rinçage à l'eau déionisée pendant une minute. On sèche ensuite les transistors à l'aide d'un jet d'azote.

I.4 Dépôt des cristaux

Les cristaux de EPPTC se forment directement sur le transistor lors du processus de *drop-cast*, qui consiste à recouvrir la surface du transistor d'une solution concentrée de EPPTC et à la laisser sécher lentement de façon à former des cristaux. On utilise l'acétone comme solvant, car les cristaux ainsi obtenus sont en forme d'aiguille, contrairement à ceux provenant d'une solution de chloroforme qui montrent des formes diverses et imprévisibles.

On dépose donc une solution de $4,5 \times 10^{-2}$ mg/mL d'EPPTC dans de l'acétone sur le transistor à l'aide d'une pipette de verre jusqu'à ce que la surface soit complètement recouverte et qu'un ménisque se forme. On place ensuite un bécier à l'envers par-dessus

le transistor. De cette façon, on crée une atmosphère d'acétone près du transistor, ce qui ralentit le séchage de la solution et permet aux molécules de s'auto-assembler en plus gros cristaux.

I.5 Encapsulation au parylène

On dépose une couche de parylène, un polymère très étanche, sur le transistor afin de l'encapsuler. Ce dépôt se fait grâce à l'équipement prévu à cet effet (PDS 2010 de Cookson Electronics equipment) au LMF.

Le précurseur du parylène, le parylène C (Cookson Electronics), est un dimère sous formes de granules blanches. Ce dimère est dans un premier temps sublimé dans le vaporisateur de la machine. Une fois sous forme de vapeur, le dimère traverse un four chauffé à 690°C dans lequel il se polymérise. À la sortie de ce four, le parylène gazeux entre dans la chambre, qui est à température ambiante, où se trouvent les échantillons à encapsuler. Sous l'effet de la différence de température, le parylène se condense sur toutes les surfaces froides et forme une couche uniforme et conforme. Durant ce procédé, un doigt froid refroidi à l'azote liquide attire et condense le surplus de parylène [47].

Annexe II

Formules utiles en spectroscopie

II.1 Transformation de longueur d'onde en énergie

En spectroscopie, on effectue généralement les mesures de photoluminescence et d'absorption dans le domaine des longueurs d'ondes. Cependant, le contenu physique d'un spectre est plus clair lorsque celui-ci est dans le domaine de l'énergie de photon. On utilise donc l'équation suivante pour transformer l'abscisse de ces spectres, originellement en nm, en eV :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda_{\text{nm}}} \quad (\text{II.1})$$

Qu'en est-il maintenant de l'ordonnée ? Dans le cas d'une mesure d'absorption, qui est une mesure relative, celle-ci reste inchangée. De même, un spectre de PLE n'a pas besoin de correction puisque la détection se fait toujours à la même longueur d'onde. Cependant, un spectre de PL ($I(\lambda)$) résulte d'une mesure absolue qui évalue l'intensité de la lumière par tranches de longueur d'onde. Pour le transformer en fonction de l'énergie de photon ($I(E)$), il faut multiplier la mesure par le Jacobien de cette transformation :

$$I(E)dE = I(\lambda)d\lambda \Rightarrow I(E) = I(\lambda) \frac{d\lambda}{dE} = \frac{hc}{\lambda^2} I(\lambda) \quad (\text{II.2})$$

Le facteur λ^2 au dénominateur change la forme du spectre ; il est donc impératif de l'inclure lorsqu'on fait une transformation de la sorte.

II.2 Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert relie l'absorption de la lumière avec les caractéristique du milieu dans lequel elle passe. L'absorption est le logarithme de la transmittance, donc :

$$A = -\log_{10}(T) = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon l C \quad (\text{II.3})$$

où ϵ est le coefficient d'extinction molaire décadique (en $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), l est la longueur de parcours (c'est-à-dire l'épaisseur de l'échantillon) en cm et C est la concentration (en mol L^{-1}).

Annexe III

Détails de calculs de TDDFT

Note : Cet annexe a été écrit par Jean-Frédéric Laprade.

Les propriétés électroniques des molécules et des cristaux ont été obtenues dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il s'agit d'une méthode *ab initio* ne nécessitant pas de paramètres empiriques pour décrire les interactions entre les électrons et les ions du système. Le formalisme de Kohn-Sham de la DFT remplace le problème à N -corps par un système équivalent de particules indépendantes qui évoluent dans un potentiel effectif. Le potentiel effectif comprend une fonctionnelle d'échange-corrélation qui doit être approximée. L'implantation de la DFT en fait un code auto-cohérent : à partir d'une densité d'essai, on calcule le potentiel effectif qui permettra de déterminer un ensemble d'orbitales. Une nouvelle densité peut alors être calculée et le calcul est considéré convergé lorsqu'un certain critère est atteint.

Les propriétés électroniques moléculaires ont été obtenues avec le code Gaussian 03 [48] et la fonctionnelle B3LYP [49, 50]. Nous avons utilisé la base 6-311G(d) avec un critère de convergence *tight* qui impose que les forces maximales soit convergées à $1,5 \times 10^{-5}$ hartree/bohr.

Les structures cristallines ont quant à elles été optimisées avec le code ABINIT et la fonctionnelle PBE. Étant donné l'incapacité de la DFT à décrire les interactions de type van der Waals qui régissent la cohésion des cristaux moléculaires, nous avons restreint les paramètres des cellules primitives aux valeurs expérimentales. Dans le cas particulier de la colonne d'EPPTC, seuls les atomes d'hydrogène ont été relaxés.

La structure électronique des dérivés de pyrène a été obtenue avec une grille des points k de Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 3$, une énergie de coupure de 35 hartrees et une tolérance sur le maximum des forces de 5×10^{-5} hartree/bohr. Pour la colonne d'EPPTC, les calculs consistaient en une grille des points k de Monkhorst-Pack de $1 \times 2 \times 1$, une énergie de coupure de 35 hartrees et une tolérance sur le maximum des forces de 5×10^{-4} har-

tree/bohr.

Les transitions optiques moléculaires ont été obtenues grâce au formalisme de la DFT dépendante du temps (TDDFT) tel qu'implémenté dans Gaussian. On fait l'approximation que l'absorption d'un photon par une molécule peut être traité dans le cadre de la théorie des perturbations et on utilise les orbitales de Kohn-Sham afin de calculer la fonction de réponse linéaire du système. Les vecteurs propres associés aux énergies d'excitation obtenues par la TDDFT sont alors donnés par des combinaisons linéaires des orbitales de Kohn-Sham.

Annexe IV

Conférences et articles portant sur ce travail

Plusieurs résultats de ce mémoire ont été présentés à l'occasion de conférences ou ont été publiés dans des articles. En voici la liste

IV.1 Articles dans des revues avec comité de lecture

F. Provencher, J.-F. Laprade, M. Côté, C. Silva. (2009) Excitons in perylene tetracarboxydiimide crystals for optoelectronics, *Physica Status Solidi (c)*, Vol. 6, No. 1, pp. 93–96, DOI 10.1002/pssc.200879887

IV.2 Articles soumis à des revues avec comité de lecture

F. Provencher, J.-F. Laprade, G. Simard, N. Bérubé, B. Gosselin, J. Tant, Y. Geerts, M. Côté, C. Silva. (2008) The role of the crystal structure on the electronic properties of soluble pyrene derivatives. Article à soumettre le 15 mars 2009 à *Advanced Functional Materials*. 11 pages.

IV.3 Conférences

Françoise Provencher. (2008) Excitons in perylene tetracarboxydiimide crystals for optoelectronics, *Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter*, Kyoto (Japon) (Conférence internationale).

Françoise Provencher. (2008) Caractérisation d'un dérivé de pérylène-diimide pour des applications photovoltaïques, *Colloque sur les processus chimiques et physiques associés aux surfaces, interfaces et nanostructures : 76e congrès de l'ACFAS*, Québec (Canada) (Conférence provinciale).

IV.4 Affiches

F. Provencher, J.-F. Laprade, G. Simard, N. Bérubé, B. Gosselin, J. Tant, Y. Geerts, M. Côté, C. Silva. (2008) Enormous electronic bandwidth in soluble pyrene crystals : the role of closed-packed crystal structure, *Entretiens Jacques-Cartier*, Montréal (Canada) (Affiche).

F. Provencher, S. Gélinas, J.-F. Laprade, R. Izquierdo, N. Stingelin-Stutzmann, M. Côté, C. Silva. (2007) Charge carrier dynamics in regioregular polythiophene-perylene derivatives for photovoltaic applications, *MRS Fall Meeting*, Boston (États-Unis) (Affiche).

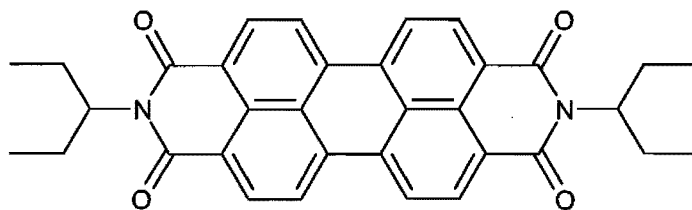
Annexe V

Rapports de diffractométrie de rayons X sur cristaux uniques

Cet annexe inclue les trois rapports de diffractométrie de rayons X sur cristaux unique qui ont été effectuées sur le EPPTC, le 49b et le 49f. Ces expériences ont été effectuées par le laboratoire de diffraction de rayons X de l'université de Montréal.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₃₄ H₃₀ N₂ O₄ COMPOUND (silva1)

Département de Physique, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray
diffraction Université de Montréal.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₄ H₃₀ N₂ O₄.

Identification code	silval	
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₀ N ₂ O ₄	
Formula weight	530.60	
Temperature	150K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 33.9134 (5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 7.3740 (1) Å	$\alpha = 100.478 (1)^\circ$
	c = 21.1268 (3) Å	$\alpha = 90^\circ$
Volume	5195.23 (13) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.357 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.714 mm ⁻¹	
F(000)	2240	
Crystal size	0.13 x 0.12 x 0.08 mm	
Theta range for data collection	1.32 to 68.01°	
Index ranges	-37° ≤ h ≤ 39, -8° ≤ k ≤ 8, -25° ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	84418	
Independent reflections	9252 [R _{int} = 0.047]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9445 and 0.8556	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9252 / 25 / 738	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0506, wR ₂ = 0.1373	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0595, wR ₂ = 0.1457	
Largest diff. peak and hole	0.422 and -0.338 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C34 H30 N2 O4.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
O(1)	1	6521(1)	1430(2)	6437(1)	34(1)
O(2)	1	5642(1)	2669(2)	7772(1)	38(1)
N(1)	1	6107(1)	2191(2)	7131(1)	28(1)
C(1)	1	5273(1)	4268(2)	5531(1)	23(1)
C(2)	1	4889(1)	4865(2)	5629(1)	23(1)
C(3)	1	4800(1)	4774(2)	6245(1)	28(1)
C(4)	1	5074(1)	4084(3)	6762(1)	30(1)
C(5)	1	5443(1)	3469(2)	6679(1)	26(1)
C(6)	1	5548(1)	3555(2)	6063(1)	23(1)
C(7)	1	5928(1)	2943(2)	5977(1)	24(1)
C(8)	1	6039(1)	3085(2)	5385(1)	25(1)
C(9)	1	5776(1)	3825(2)	4865(1)	25(1)
C(10)	1	5394(1)	4399(2)	4920(1)	23(1)
C(11)	1	6210(1)	2131(2)	6519(1)	26(1)
C(12)	1	5731(1)	2757(2)	7237(1)	29(1)
C(13)	1	6408(1)	1558(3)	7700(1)	31(1)
C(14)	1	6816(1)	2495(3)	7743(1)	38(1)
C(15)	1	6795(1)	4546(3)	7698(1)	46(1)
C(16)	1	6438(1)	-511(3)	7715(1)	35(1)
C(17)	1	6065(1)	-1438(3)	7863(1)	40(1)
O(3)	1	6621(1)	8803(2)	4203(1)	45(1)
O(4)	1	6591(1)	6515(2)	6198(1)	36(1)
N(2)	1	6622(1)	7658(2)	5208(1)	30(1)
C(18)	1	5404(1)	9392(2)	5049(1)	23(1)
C(19)	1	5215(1)	9250(2)	5598(1)	23(1)
C(20)	1	5431(1)	8510(2)	6161(1)	26(1)
C(21)	1	5822(1)	7876(2)	6196(1)	26(1)
C(22)	1	6011(1)	8019(2)	5675(1)	25(1)
C(23)	1	5807(1)	8802(2)	5099(1)	24(1)
C(24)	1	6009(1)	9017(2)	4577(1)	26(1)
C(25)	1	5809(1)	9755(2)	4010(1)	28(1)
C(26)	1	5409(1)	10276(2)	3947(1)	27(1)
C(27)	1	5201(1)	10128(2)	4453(1)	24(1)
C(28)	1	6427(1)	7335(2)	5726(1)	28(1)
C(29)	1	6437(1)	8509(3)	4637(1)	31(1)
C(30)	1	7048(1)	7047(3)	5252(1)	34(1)
C(31)	1	7072(1)	4984(3)	5208(1)	39(1)
C(32)	1	6853(1)	4228(3)	4570(1)	43(1)
C(33)	1	7330(1)	7839(3)	5830(1)	46(1)
C(34)	1	7305(1)	9890(4)	5879(1)	62(1)
O(5)	1	8599(1)	6533(2)	8193(1)	41(1)
O(6)	1	8241(1)	8464(2)	10060(1)	50(1)
C(35)	1	9601(1)	9366(2)	9780(1)	28(1)
C(36)	1	9876(1)	9387(2)	9343(1)	29(1)
C(37)	1	9747(1)	8766(3)	8718(1)	32(1)
C(38)	1	9360(1)	8095(3)	8516(1)	33(1)
C(39)	1	9089(1)	8073(2)	8930(1)	31(1)
C(40)	1	9204(1)	8734(2)	9562(1)	29(1)
C(41)	1	8921(1)	8779(3)	9973(1)	32(1)
C(42)	1	9037(1)	9372(3)	10599(1)	36(1)

C(43)	1	9428(1)	9932(3)	10826(1)	34(1)
C(44)	1	9714(1)	9964(2)	10433(1)	28(1)
C(45)	1	8686(1)	7269(3)	8718(1)	33(1)
C(46)	1	8501(1)	8223(3)	9739(1)	37(1)
N(3)	1	8417(1)	7350(2)	9143(1)	35(1)
C(47)	1	8021(1)	6416(3)	8956(1)	41(1)
C(48)	1	7939(1)	5131(3)	9488(1)	48(1)
C(49)	1	7684(1)	3529(4)	9217(2)	68(1)
C(50)	1	7683(1)	7757(3)	8731(1)	52(1)
C(51)	1	7704(1)	8652(4)	8095(1)	68(1)
O(7)	1	9436(1)	2858(3)	7189(1)	69(1)
O(8)	1	8484(1)	1754(3)	8416(1)	65(1)
C(52)	1	9739(1)	4313(3)	9446(1)	38(1)
C(53)	1	10135(1)	4857(3)	9391(1)	39(1)
C(54)	1	10249(1)	4724(3)	8794(1)	47(1)
C(55)	1	9988(1)	4092(3)	8256(1)	51(1)
C(56)	1	9606(1)	3555(3)	8295(1)	45(1)
C(57)	1	9477(1)	3650(3)	8894(1)	39(1)
C(58)	1	9086(1)	3084(3)	8938(1)	43(1)
C(59)	1	8956(1)	3196(3)	9518(1)	44(1)
C(60)	1	9206(1)	3892(3)	10057(1)	42(1)
C(61)	1	9596(1)	4446(3)	10042(1)	38(1)
C(62)	1	9329(1)	2932(3)	7714(1)	52(1)
C(63)	1	8813(1)	2375(3)	8372(1)	48(1)
N(4)	1	8941(1)	2426(3)	7779(1)	50(1)
C(64)	0.60	8652(1)	1898(3)	7199(1)	67(1)
C(65)	0.60	8750(1)	-34(4)	7018(2)	62(1)
C(66)	0.60	8439(1)	-904(7)	6492(2)	67(1)
C(67)	0.60	8278(1)	3093(8)	7071(2)	103(2)
C(68)	0.60	8131(2)	3565(8)	6363(2)	86(2)
C(64B)	0.40	8652(1)	1898(3)	7199(1)	67(1)
C(65B)	0.40	8531(3)	-85(5)	7077(4)	72(2)
C(66B)	0.40	8765(5)	-1260(20)	6674(9)	96(9)
C(67B)	0.40	8503(3)	3518(9)	6771(4)	91(3)
C(68B)	0.40	8087(3)	4180(30)	6846(9)	97(8)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C34 H30 N2 O4.

	Occ.	x	y	z	U _{eq}
H(3)	1	4547	5192	6315	34
H(4)	1	5004	4040	7177	35
H(8)	1	6296	2677	5330	31
H(9)	1	5861	3939	4462	30
H(13)	1	6303	1925	8093	38
H(14A)	1	6988	2157	8156	45
H(14B)	1	6946	2032	7392	45
H(15A)	1	6644	4900	7275	69
H(15B)	1	7067	5043	7753	69
H(15C)	1	6660	5020	8036	69
H(16A)	1	6487	-943	7293	41
H(16B)	1	6671	-870	8045	41
H(17A)	1	6034	-1141	8303	60
H(17B)	1	6092	-2754	7822	60
H(17C)	1	5830	-1017	7560	60
H(20)	1	5310	8433	6531	31
H(21)	1	5958	7340	6583	31
H(25)	1	5945	9910	3658	34
H(26)	1	5275	10746	3546	32
H(30)	1	7139	7534	4861	41
H(31A)	1	7357	4618	5270	47
H(31B)	1	6956	4442	5562	47
H(32A)	1	6571	4613	4499	64
H(32B)	1	6866	2901	4579	64
H(32C)	1	6979	4685	4219	64
H(33A)	1	7267	7292	6227	55
H(33B)	1	7609	7500	5801	55
H(34A)	1	7362	10443	5484	93
H(34B)	1	7501	10314	6248	93
H(34C)	1	7034	10234	5936	93
H(37)	1	9927	8799	8422	38
H(38)	1	9282	7650	8090	39
H(42)	1	8846	9399	10878	44
H(43)	1	9502	10302	11262	41
H(47)	1	8042	5637	8576	49
H(48A)	1	8197	4687	9735	58
H(48B)	1	7800	5806	9788	58
H(49A)	1	7422	3959	8996	102
H(49B)	1	7649	2712	9568	102
H(49C)	1	7818	2876	8911	102
H(50A)	1	7423	7113	8692	62
H(50B)	1	7689	8710	9063	62
H(51A)	1	7954	9344	8134	101
H(51B)	1	7475	9471	7976	101
H(51C)	1	7697	7721	7762	101
H(54)	1	10512	5075	8753	56
H(55)	1	10076	4030	7854	62
H(59)	1	8694	2794	9550	53
H(60)	1	9107	3993	10448	51
H(64)	0.60	8794	2516	6884	80
H(65A)	0.60	9012	-24	6874	75
H(65B)	0.60	8779	-801	7408	75

H (66A)	0.60	8170	-500	6537	100
H (66B)	0.60	8456	-2227	6533	100
H (66C)	0.60	8492	-543	6069	100
H (67A)	0.60	8336	4234	7318	124
H (67B)	0.60	8059	2465	7236	124
H (68A)	0.60	8242	4740	6268	129
H (68B)	0.60	7838	3629	6277	129
H (68C)	0.60	8219	2627	6091	129
H (64B)	0.40	8426	2069	7439	80
H (65C)	0.40	8267	-48	6786	86
H (65D)	0.40	8497	-597	7496	86
H (66D)	0.40	8774	-644	6265	144
H (66E)	0.40	8632	-2433	6589	144
H (66F)	0.40	9039	-1439	6910	144
H (67C)	0.40	8470	3200	6309	109
H (67D)	0.40	8691	4557	6844	109
H (68D)	0.40	8039	3863	7276	146
H (68E)	0.40	7883	3601	6520	146
H (68F)	0.40	8072	5499	6791	146

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C34 H30 N2 O4.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \alpha^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	26(1)	43(1)	34(1)	1(1)	6(1)	9(1)
O(2)	37(1)	53(1)	26(1)	1(1)	7(1)	13(1)
N(1)	26(1)	31(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
C(1)	22(1)	19(1)	27(1)	-4(1)	4(1)	-3(1)
C(2)	21(1)	21(1)	28(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C(3)	23(1)	31(1)	30(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
C(4)	29(1)	35(1)	27(1)	-1(1)	9(1)	2(1)
C(5)	26(1)	25(1)	27(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(6)	21(1)	20(1)	27(1)	-4(1)	5(1)	-2(1)
C(7)	22(1)	22(1)	29(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(8)	20(1)	24(1)	32(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(9)	24(1)	26(1)	27(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C(10)	21(1)	19(1)	29(1)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(11)	24(1)	25(1)	30(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(12)	28(1)	29(1)	28(1)	-2(1)	5(1)	3(1)
C(13)	29(1)	37(1)	26(1)	0(1)	0(1)	5(1)
C(14)	33(1)	43(1)	35(1)	0(1)	-4(1)	0(1)
C(15)	49(1)	44(1)	41(1)	1(1)	-2(1)	-6(1)
C(16)	32(1)	37(1)	33(1)	3(1)	3(1)	6(1)
C(17)	44(1)	40(1)	38(1)	4(1)	12(1)	3(1)
O(3)	30(1)	68(1)	42(1)	14(1)	16(1)	11(1)
O(4)	28(1)	44(1)	35(1)	6(1)	4(1)	6(1)
N(2)	23(1)	34(1)	33(1)	0(1)	7(1)	3(1)
C(18)	24(1)	19(1)	27(1)	-3(1)	5(1)	-4(1)
C(19)	24(1)	20(1)	27(1)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(20)	26(1)	26(1)	27(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
C(21)	26(1)	24(1)	28(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(22)	24(1)	22(1)	30(1)	-3(1)	5(1)	-2(1)
C(23)	24(1)	19(1)	28(1)	-3(1)	5(1)	-2(1)
C(24)	25(1)	25(1)	31(1)	-3(1)	8(1)	0(1)
C(25)	29(1)	29(1)	29(1)	0(1)	10(1)	1(1)
C(26)	27(1)	27(1)	26(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(27)	24(1)	20(1)	27(1)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(28)	24(1)	27(1)	31(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(29)	29(1)	32(1)	34(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(30)	22(1)	42(1)	40(1)	1(1)	9(1)	6(1)
C(31)	30(1)	45(1)	44(1)	-1(1)	8(1)	10(1)
C(32)	36(1)	46(1)	48(1)	-6(1)	14(1)	2(1)
C(33)	26(1)	59(1)	52(1)	-8(1)	7(1)	-2(1)
C(34)	35(1)	66(2)	88(2)	-30(1)	18(1)	-4(1)
O(5)	35(1)	45(1)	41(1)	-6(1)	4(1)	-7(1)
O(6)	31(1)	65(1)	56(1)	-15(1)	17(1)	-10(1)
C(35)	28(1)	25(1)	31(1)	3(1)	6(1)	1(1)
C(36)	30(1)	26(1)	31(1)	4(1)	7(1)	1(1)
C(37)	31(1)	34(1)	30(1)	3(1)	8(1)	-1(1)
C(38)	34(1)	33(1)	30(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(39)	28(1)	29(1)	35(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
C(40)	28(1)	25(1)	33(1)	3(1)	6(1)	0(1)
C(41)	28(1)	32(1)	38(1)	1(1)	8(1)	-3(1)

C(42)	33(1)	41(1)	39(1)	-2(1)	15(1)	-5(1)
C(43)	34(1)	38(1)	32(1)	-1(1)	9(1)	-5(1)
C(44)	29(1)	27(1)	30(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(45)	30(1)	30(1)	37(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
C(46)	33(1)	37(1)	43(1)	-2(1)	9(1)	-4(1)
N(3)	26(1)	37(1)	43(1)	-3(1)	5(1)	-5(1)
C(47)	29(1)	43(1)	50(1)	-7(1)	4(1)	-9(1)
C(48)	35(1)	52(1)	60(1)	-1(1)	14(1)	-9(1)
C(49)	67(2)	61(2)	79(2)	-5(1)	24(2)	-28(1)
C(50)	29(1)	54(1)	71(2)	-5(1)	5(1)	-4(1)
C(51)	43(2)	68(2)	87(2)	20(2)	1(1)	2(1)
O(7)	91(2)	76(1)	42(1)	1(1)	17(1)	-11(1)
O(8)	60(1)	62(1)	74(1)	-10(1)	12(1)	-9(1)
C(52)	49(1)	26(1)	42(1)	8(1)	18(1)	5(1)
C(53)	49(1)	29(1)	42(1)	7(1)	19(1)	4(1)
C(54)	54(2)	47(1)	45(1)	3(1)	23(1)	-2(1)
C(55)	67(2)	50(1)	43(1)	4(1)	26(1)	-1(1)
C(56)	60(2)	35(1)	43(1)	4(1)	17(1)	1(1)
C(57)	50(1)	27(1)	42(1)	7(1)	16(1)	4(1)
C(58)	52(1)	27(1)	50(1)	6(1)	14(1)	6(1)
C(59)	46(1)	33(1)	56(1)	5(1)	18(1)	2(1)
C(60)	49(1)	35(1)	48(1)	6(1)	23(1)	5(1)
C(61)	48(1)	27(1)	43(1)	7(1)	19(1)	5(1)
C(62)	71(2)	41(1)	45(1)	6(1)	15(1)	2(1)
C(63)	52(2)	32(1)	60(1)	2(1)	11(1)	5(1)
N(4)	60(1)	39(1)	49(1)	0(1)	7(1)	8(1)
C(64)	67(2)	66(2)	61(2)	-12(1)	-7(1)	15(1)
C(65)	43(3)	67(2)	71(3)	-20(2)	-5(2)	-1(2)
C(66)	44(2)	92(3)	59(2)	-32(2)	-3(2)	11(2)
C(67)	93(4)	85(4)	108(3)	-13(3)	-44(4)	38(3)
C(68)	55(3)	77(3)	118(4)	41(3)	-6(3)	-4(2)
C(64B)	67(2)	66(2)	61(2)	-12(1)	-7(1)	15(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C34 H30 N2 O4

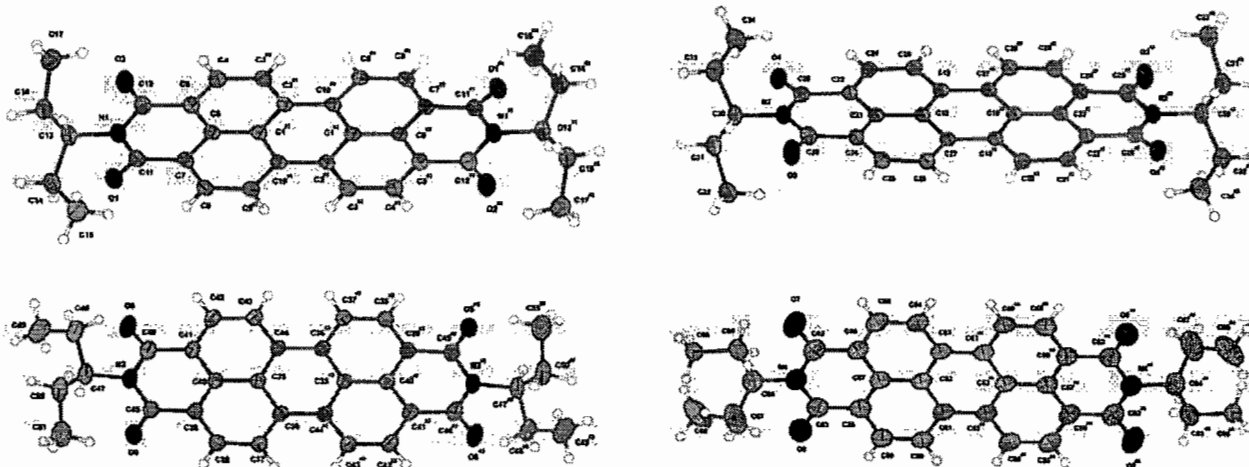
O(1)-C(11)	1.212(2)	C(37)-C(38)	1.397(3)
O(2)-C(12)	1.223(2)	C(38)-C(39)	1.379(3)
N(1)-C(12)	1.396(2)	C(39)-C(40)	1.409(3)
N(1)-C(11)	1.402(2)	C(39)-C(45)	1.480(3)
N(1)-C(13)	1.504(2)	C(40)-C(41)	1.409(3)
C(1)-C(6)	1.423(2)	C(41)-C(42)	1.379(3)
C(1)-C(2)	1.427(3)	C(41)-C(46)	1.480(3)
C(1)-C(10)	1.428(2)	C(42)-C(43)	1.390(3)
C(2)-C(3)	1.389(2)	C(43)-C(44)	1.387(3)
C(2)-C(10)#1	1.469(2)	C(44)-C(36)#3	1.465(3)
C(3)-C(4)	1.395(2)	C(45)-N(3)	1.393(3)
C(4)-C(5)	1.373(3)	C(46)-N(3)	1.397(3)
C(5)-C(6)	1.414(2)	N(3)-C(47)	1.498(2)
C(5)-C(12)	1.484(2)	C(47)-C(50)	1.523(3)
C(6)-C(7)	1.405(3)	C(47)-C(48)	1.533(3)
C(7)-C(8)	1.373(2)	C(48)-C(49)	1.513(3)
C(7)-C(11)	1.480(2)	C(50)-C(51)	1.511(4)
C(8)-C(9)	1.394(2)	O(7)-C(62)	1.227(3)
C(9)-C(10)	1.387(3)	O(8)-C(63)	1.225(3)
C(10)-C(2)#1	1.469(2)	C(52)-C(57)	1.420(3)
C(13)-C(16)	1.529(3)	C(52)-C(53)	1.428(3)
C(13)-C(14)	1.531(3)	C(52)-C(61)	1.430(3)
C(14)-C(15)	1.516(3)	C(53)-C(54)	1.388(3)
C(16)-C(17)	1.519(3)	C(53)-C(61)#4	1.460(3)
O(3)-C(29)	1.219(2)	C(54)-C(55)	1.388(3)
O(4)-C(28)	1.212(2)	C(55)-C(56)	1.372(4)
N(2)-C(28)	1.399(2)	C(56)-C(57)	1.414(3)
N(2)-C(29)	1.402(2)	C(56)-C(62)	1.476(3)
N(2)-C(30)	1.500(2)	C(57)-C(58)	1.408(3)
C(18)-C(23)	1.421(3)	C(58)-C(59)	1.378(3)
C(18)-C(27)	1.428(2)	C(58)-C(63)	1.468(3)
C(18)-C(19)	1.429(2)	C(59)-C(60)	1.387(3)
C(19)-C(20)	1.390(2)	C(60)-C(61)	1.391(3)
C(19)-C(27)#2	1.467(3)	C(61)-C(53)#4	1.460(3)
C(20)-C(21)	1.394(3)	C(62)-N(4)	1.400(3)
C(21)-C(22)	1.375(2)	C(63)-N(4)	1.400(3)
C(22)-C(23)	1.410(2)	N(4)-C(64)	1.474(3)
C(22)-C(28)	1.481(3)	C(64)-C(67)	1.5272(10)
C(23)-C(24)	1.409(2)	C(64)-C(65)	1.5276(10)
C(24)-C(25)	1.377(2)	C(65)-C(66)	1.527(1)
C(24)-C(29)	1.482(3)	C(67)-C(68)	1.5283(10)
C(25)-C(26)	1.394(3)	C(65b)-C(66b)	1.5293(10)
C(26)-C(27)	1.388(2)	C(67b)-C(68b)	1.5298(11)
C(27)-C(19)#2	1.467(3)		
C(30)-C(33)	1.524(3)	C(12)-N(1)-C(11)	123.19(14)
C(30)-C(31)	1.527(3)	C(12)-N(1)-C(13)	118.21(14)
C(31)-C(32)	1.523(3)	C(11)-N(1)-C(13)	118.57(15)
C(33)-C(34)	1.520(4)	C(6)-C(1)-C(2)	119.03(16)
O(5)-C(45)	1.222(2)	C(6)-C(1)-C(10)	118.89(16)
O(6)-C(46)	1.218(3)	C(2)-C(1)-C(10)	122.07(15)
C(35)-C(40)	1.419(3)	C(3)-C(2)-C(1)	118.70(16)
C(35)-C(36)	1.428(3)	C(3)-C(2)-C(10)#1	122.43(16)
C(35)-C(44)	1.432(2)	C(1)-C(2)-C(10)#1	118.85(15)
C(36)-C(37)	1.390(3)	C(2)-C(3)-C(4)	121.66(17)
C(36)-C(44)#3	1.465(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.89(17)

C (4) -C (5) -C (6)	119.47 (16)	C (40) -C (35) -C (44)	119.00 (17)
C (4) -C (5) -C (12)	120.04 (16)	C (36) -C (35) -C (44)	121.86 (17)
C (6) -C (5) -C (12)	120.48 (16)	C (37) -C (36) -C (35)	118.72 (17)
C (7) -C (6) -C (5)	119.68 (15)	C (37) -C (36) -C (44) #3	122.11 (17)
C (7) -C (6) -C (1)	120.08 (16)	C (35) -C (36) -C (44) #3	119.16 (16)
C (5) -C (6) -C (1)	120.24 (16)	C (36) -C (37) -C (38)	121.50 (18)
C (8) -C (7) -C (6)	120.12 (16)	C (39) -C (38) -C (37)	120.65 (17)
C (8) -C (7) -C (11)	119.24 (16)	C (38) -C (39) -C (40)	119.59 (17)
C (6) -C (7) -C (11)	120.64 (16)	C (38) -C (39) -C (45)	119.81 (17)
C (7) -C (8) -C (9)	120.39 (17)	C (40) -C (39) -C (45)	120.53 (18)
C (10) -C (9) -C (8)	121.71 (16)	C (41) -C (40) -C (39)	119.29 (17)
C (9) -C (10) -C (1)	118.77 (15)	C (41) -C (40) -C (35)	120.36 (17)
C (9) -C (10) -C (2) #1	122.16 (16)	C (39) -C (40) -C (35)	120.35 (17)
C (1) -C (10) -C (2) #1	119.07 (16)	C (42) -C (41) -C (40)	119.43 (18)
O (1) -C (11) -N (1)	121.00 (16)	C (42) -C (41) -C (46)	119.82 (18)
O (1) -C (11) -C (7)	121.31 (16)	C (40) -C (41) -C (46)	120.74 (17)
N (1) -C (11) -C (7)	117.69 (15)	C (41) -C (42) -C (43)	120.83 (18)
O (2) -C (12) -N (1)	121.28 (16)	C (44) -C (43) -C (42)	121.70 (17)
O (2) -C (12) -C (5)	120.92 (17)	C (43) -C (44) -C (35)	118.60 (17)
N (1) -C (12) -C (5)	117.80 (15)	C (43) -C (44) -C (36) #3	122.41 (17)
N (1) -C (13) -C (16)	111.08 (15)	C (35) -C (44) -C (36) #3	118.98 (17)
N (1) -C (13) -C (14)	112.51 (15)	O (5) -C (45) -N (3)	121.61 (18)
C (16) -C (13) -C (14)	113.16 (16)	O (5) -C (45) -C (39)	120.72 (18)
C (15) -C (14) -C (13)	114.51 (18)	N (3) -C (45) -C (39)	117.66 (16)
C (17) -C (16) -C (13)	113.52 (17)	O (6) -C (46) -N (3)	121.39 (18)
C (28) -N (2) -C (29)	123.25 (15)	O (6) -C (46) -C (41)	121.58 (18)
C (28) -N (2) -C (30)	119.23 (15)	N (3) -C (46) -C (41)	116.99 (18)
C (29) -N (2) -C (30)	117.51 (15)	C (45) -N (3) -C (46)	123.49 (16)
C (23) -C (18) -C (27)	118.99 (16)	C (45) -N (3) -C (47)	118.21 (16)
C (23) -C (18) -C (19)	119.08 (15)	C (46) -N (3) -C (47)	118.29 (17)
C (27) -C (18) -C (19)	121.93 (16)	N (3) -C (47) -C (50)	111.85 (17)
C (20) -C (19) -C (18)	118.55 (16)	N (3) -C (47) -C (48)	111.37 (17)
C (20) -C (19) -C (27) #2	122.43 (16)	C (50) -C (47) -C (48)	113.83 (19)
C (18) -C (19) -C (27) #2	119.01 (15)	C (49) -C (48) -C (47)	111.8 (2)
C (19) -C (20) -C (21)	121.74 (16)	C (51) -C (50) -C (47)	114.0 (2)
C (22) -C (21) -C (20)	120.66 (16)	C (57) -C (52) -C (53)	119.19 (19)
C (21) -C (22) -C (23)	119.62 (16)	C (57) -C (52) -C (61)	119.1 (2)
C (21) -C (22) -C (28)	119.48 (15)	C (53) -C (52) -C (61)	121.7 (2)
C (23) -C (22) -C (28)	120.90 (16)	C (54) -C (53) -C (52)	118.4 (2)
C (24) -C (23) -C (22)	119.28 (16)	C (54) -C (53) -C (61) #4	122.4 (2)
C (24) -C (23) -C (18)	120.43 (15)	C (52) -C (53) -C (61) #4	119.23 (19)
C (22) -C (23) -C (18)	120.29 (16)	C (55) -C (54) -C (53)	121.9 (2)
C (25) -C (24) -C (23)	119.47 (16)	C (56) -C (55) -C (54)	121.1 (2)
C (25) -C (24) -C (29)	119.69 (16)	C (55) -C (56) -C (57)	119.2 (2)
C (23) -C (24) -C (29)	120.81 (16)	C (55) -C (56) -C (62)	120.3 (2)
C (24) -C (25) -C (26)	120.65 (17)	C (57) -C (56) -C (62)	120.4 (2)
C (27) -C (26) -C (25)	121.80 (16)	C (58) -C (57) -C (56)	119.5 (2)
C (26) -C (27) -C (18)	118.59 (16)	C (58) -C (57) -C (52)	120.23 (19)
C (26) -C (27) -C (19) #2	122.33 (15)	C (56) -C (57) -C (52)	120.2 (2)
C (18) -C (27) -C (19) #2	119.06 (16)	C (59) -C (58) -C (57)	119.8 (2)
O (4) -C (28) -N (2)	121.02 (17)	C (59) -C (58) -C (63)	119.3 (2)
O (4) -C (28) -C (22)	121.32 (17)	C (57) -C (58) -C (63)	120.9 (2)
N (2) -C (28) -C (22)	117.66 (15)	C (58) -C (59) -C (60)	120.4 (2)
O (3) -C (29) -N (2)	121.16 (17)	C (59) -C (60) -C (61)	122.2 (2)
O (3) -C (29) -C (24)	121.15 (17)	C (60) -C (61) -C (52)	118.3 (2)
N (2) -C (29) -C (24)	117.68 (16)	C (60) -C (61) -C (53) #4	122.65 (19)
N (2) -C (30) -C (33)	113.09 (16)	C (52) -C (61) -C (53) #4	119.1 (2)
N (2) -C (30) -C (31)	110.87 (16)	O (7) -C (62) -N (4)	120.9 (2)
C (33) -C (30) -C (31)	113.45 (17)	O (7) -C (62) -C (56)	121.2 (2)
C (32) -C (31) -C (30)	113.30 (17)	N (4) -C (62) -C (56)	117.9 (2)
C (34) -C (33) -C (30)	113.6 (2)	O (8) -C (63) -N (4)	120.8 (2)
C (40) -C (35) -C (36)	119.14 (16)	O (8) -C (63) -C (58)	121.3 (2)

N(4)-C(63)-C(58)	117.9(2)	N(4)-C(64)-C(65)	108.20(19)
C(63)-N(4)-C(62)	123.0(2)	C(67)-C(64)-C(65)	134.9(3)
C(63)-N(4)-C(64)	118.0(2)	C(66)-C(65)-C(64)	114.9(3)
C(62)-N(4)-C(64)	118.9(2)	C(64)-C(67)-C(68)	114.6(3)
N(4)-C(64)-C(67)	113.5(2)		

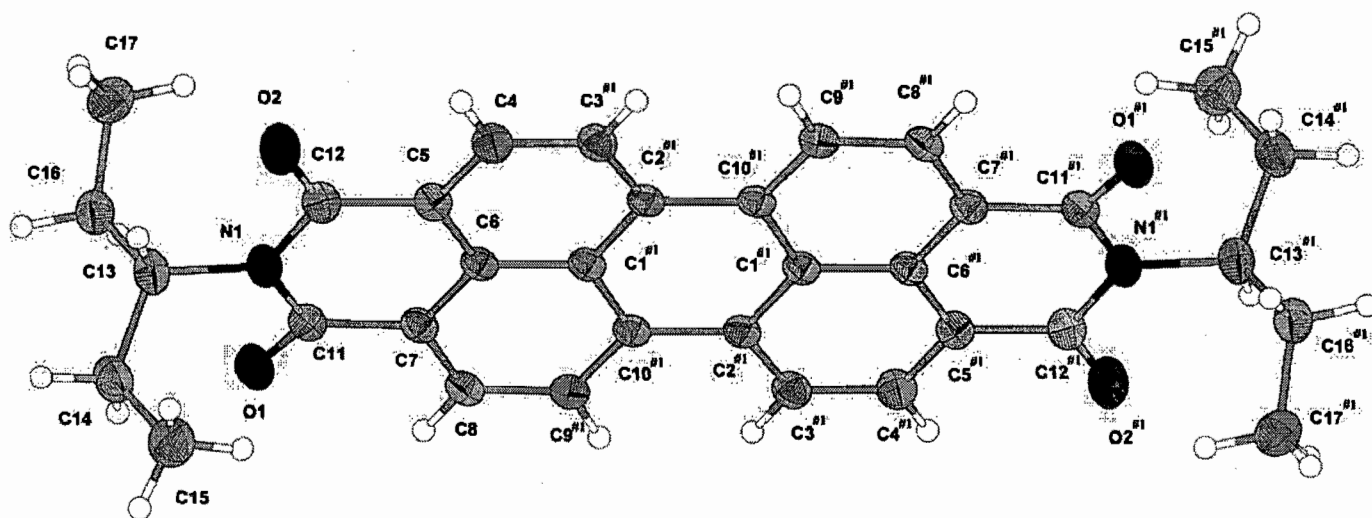
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1, -y+1, -z+1$ #2 $-x+1, -y+2, -z+1$
 #3 $-x+2, -y+2, -z+2$ #4 $-x+2, -y+1, -z+2$

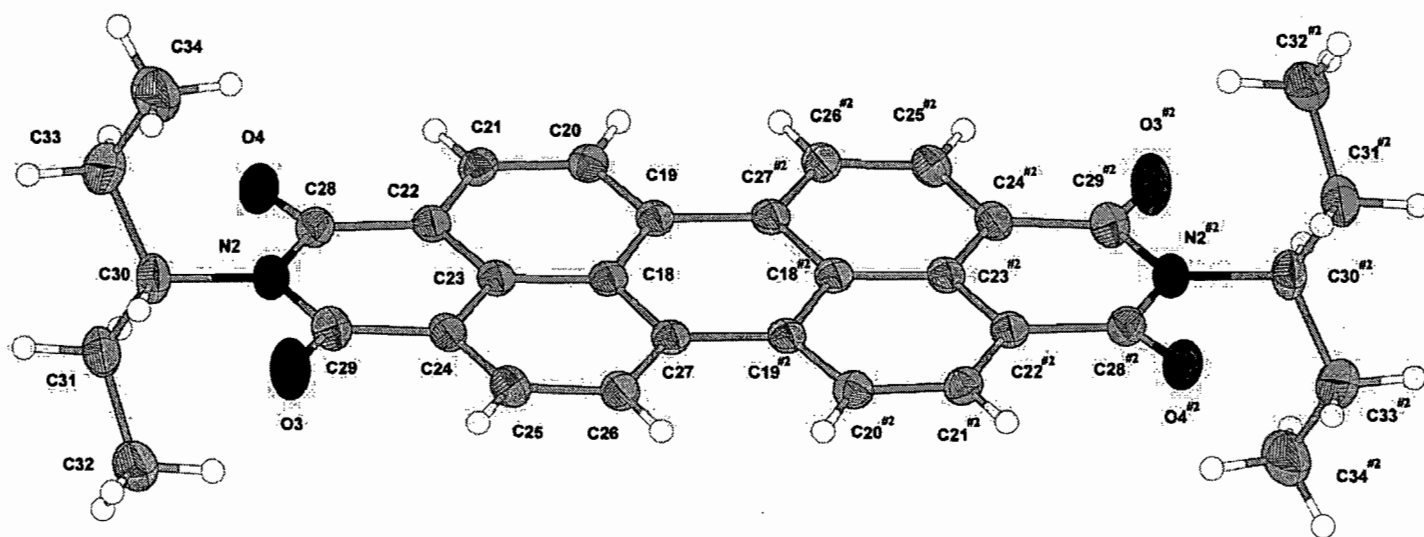


ORTEP view of the C₃₄ H₃₀ N₂ O₄ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size. Symmetry code :

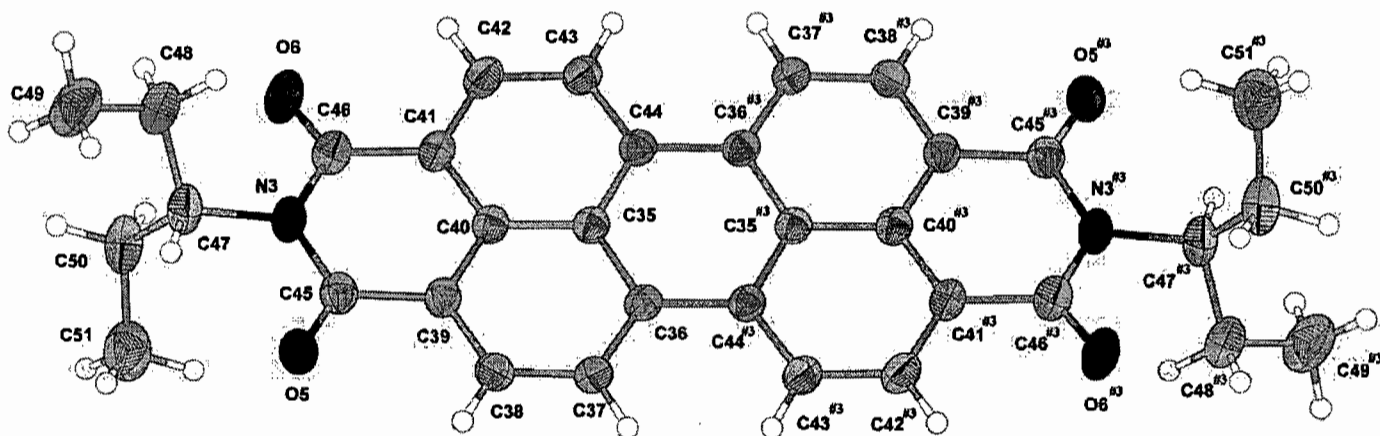
#1 $-x+1, -y+1, -z+1$ #2 $-x+1, -y+2, -z+1$
 #3 $-x+2, -y+2, -z+2$ #4 $-x+2, -y+1, -z+2$



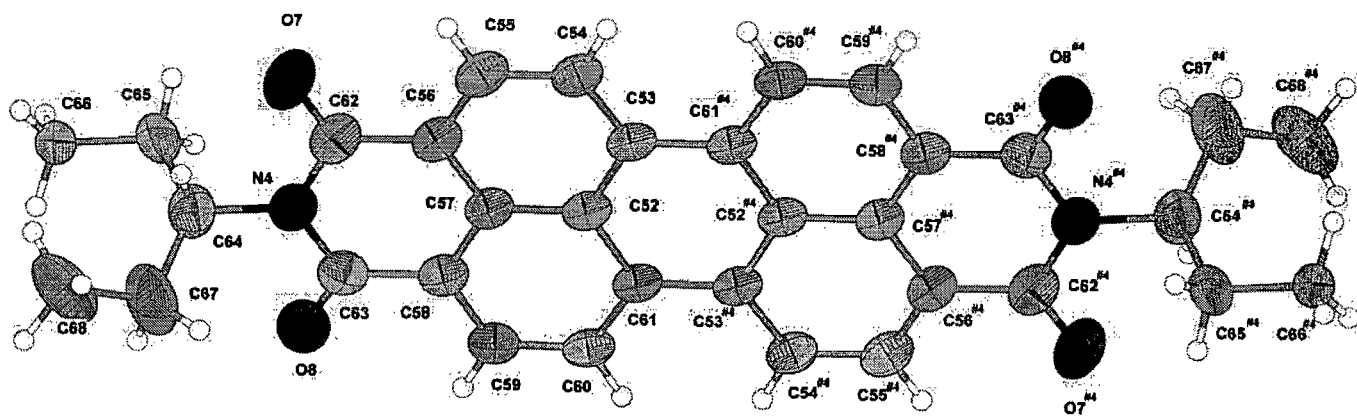
ORTEP view of the first molecule (A) for the C₃₄ H₃₀ N₂ O₄ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size. Symmetry code : #1 -x+1,-y+1,-z+1



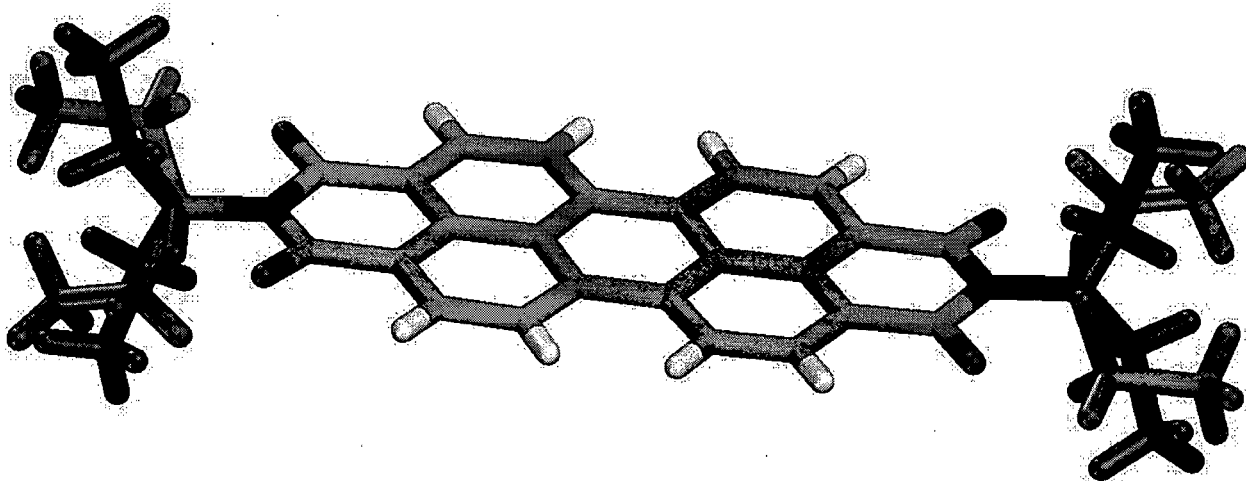
ORTEP view of the second molecule (**B**) for the C₃₄ H₃₀ N₂ O₄ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size. Symmetry code : #2 -x+1,-y+2,-z+1



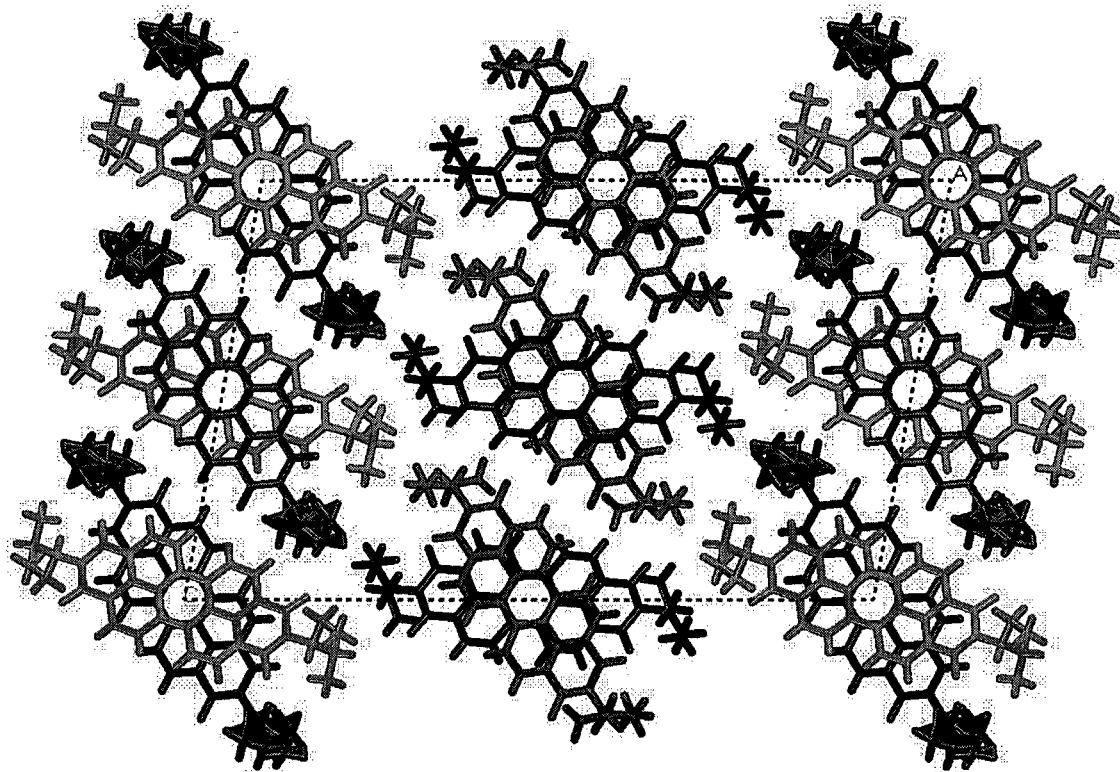
ORTEP view of the third molecule (C) for the C₃₄ H₃₀ N₂ O₄ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size. Symmetry code : #3 -x+2, -y+2, -z+2



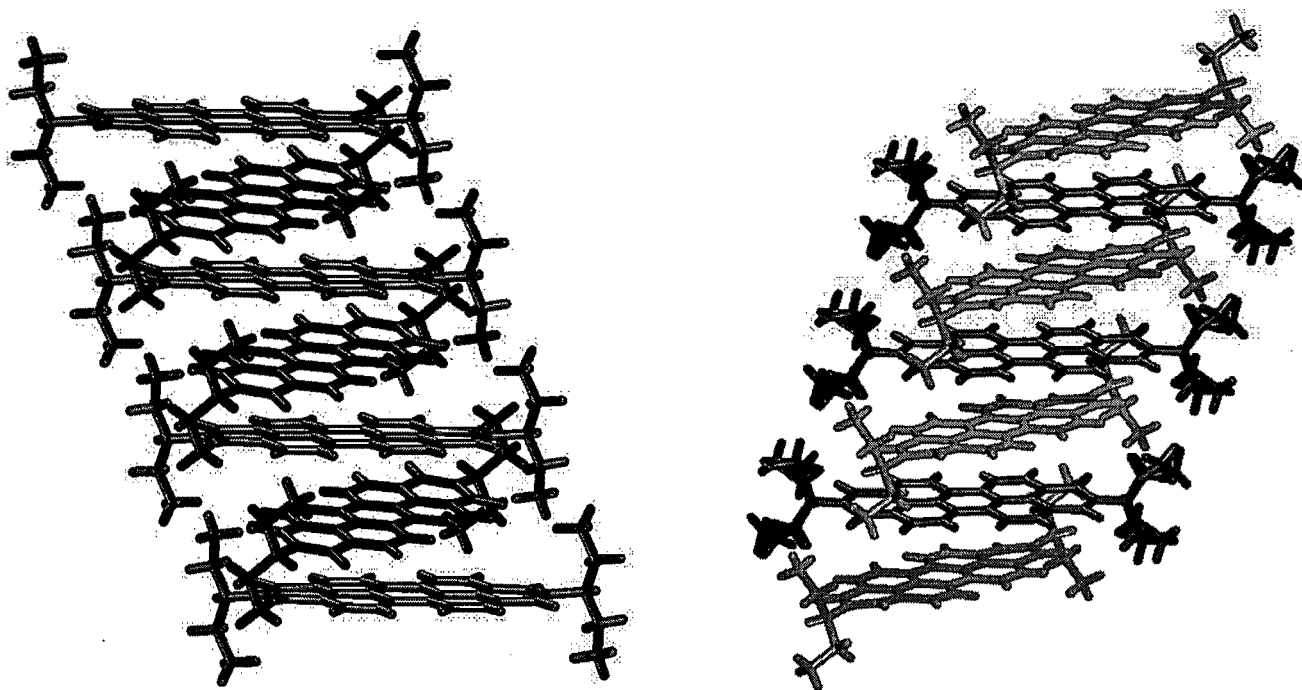
ORTEP view of the 4th molecule (D) for the C₃₄ H₃₀ N₂ O₄ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size. Symmetry code : #4 -x+2, -y+1, -z+2. Only one over the two disordered part is shown.



View of the molecule 4 (D) showing the two different disordered parts in purple and pink. For the central part of the molecule, carbon atoms are shown in grey, nitrogen in blue and oxygen in red.



Packing diagram view along the b-axis. Molecule A are in red, B in blue, C in green and D in purple.



View of the columns running along the b-axis. Left: alternating molecules A (red) and B (blue). Right: alternating molecule C (green) and D (purple).

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2004). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G.,
Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G.,
Polidori, G. & Spagna, R. (1999). J. Appl. Cryst. 32, 115-119.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc.,
Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2006) version 2.1-0; Bruker Molecular Analysis Research Tool.
Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

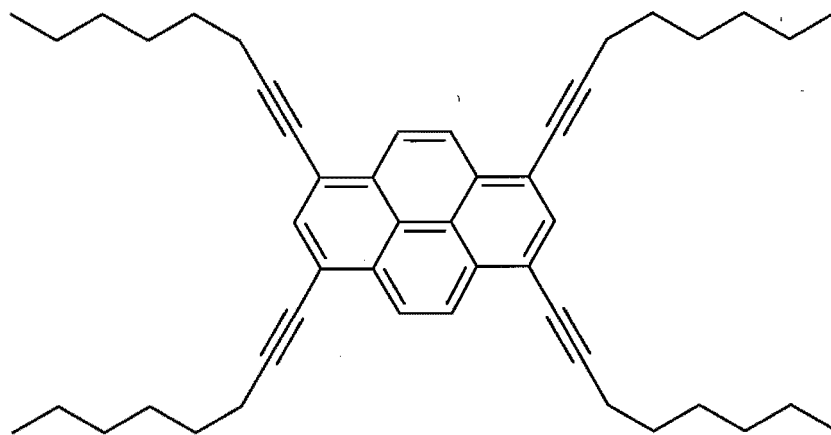
Spek, A.L. (2007). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool,
Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

XPREP (2005) Version 2005/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space
Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C48 H58 COMPOUND (silva2)

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray
diffraction, Université de Montréal.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C48 H58.

Identification code	silva2	
Empirical formula	C48 H58	
Formula weight	634.94	
Temperature	150K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.4950(3) Å	$\alpha = 101.514(1)^\circ$
	b = 9.8390(2) Å	$\alpha = 109.313(1)^\circ$
	c = 12.6215(3) Å	$\alpha = 96.540(1)^\circ$
Volume	956.89(5) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.102 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.455 mm ⁻¹	
F(000)	346	
Crystal size	0.18 x 0.07 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	3.84 to 68.21°	
Index ranges	-8 < h < 8 , -11 < k < 11 , -15 < l < 15	
Reflections collected	15768	
Independent reflections	3053 [R _{int} = 0.047]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9775 and 0.8109	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3053 / 0 / 219	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0.0404, wR ₂ = 0.1107	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0456, wR ₂ = 0.1159	
Largest diff. peak and hole	0.158 and -0.196 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₄₈H₅₈.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	6418(2)	4911(1)	3504(1)	26(1)
C(2)	7315(2)	4250(1)	4278(1)	25(1)
C(3)	6872(2)	4089(1)	5251(1)	23(1)
C(4)	5478(2)	4652(1)	5412(1)	22(1)
C(5)	5002(2)	4522(1)	6373(1)	23(1)
C(6)	5936(2)	3796(1)	7161(1)	25(1)
C(7)	7289(2)	3239(1)	6985(1)	26(1)
C(8)	7775(2)	3368(1)	6054(1)	24(1)
C(9)	5430(2)	3565(1)	8100(1)	27(1)
C(10)	4958(2)	3311(1)	8848(1)	30(1)
C(11)	4296(2)	2995(1)	9725(1)	34(1)
C(12)	2389(2)	2905(2)	9370(1)	42(1)
C(13)	1712(2)	2572(2)	10288(1)	39(1)
C(14)	-198(2)	2413(2)	9925(1)	47(1)
C(15)	-913(2)	2072(2)	10824(1)	46(1)
C(16)	-438(2)	3274(2)	11895(1)	53(1)
C(17)	9146(2)	2738(1)	5896(1)	26(1)
C(18)	10272(2)	2175(1)	5757(1)	28(1)
C(19)	11640(2)	1519(1)	5555(1)	27(1)
C(20)	11789(2)	1574(1)	4386(1)	29(1)
C(21)	13275(2)	950(1)	4228(1)	28(1)
C(22)	13579(2)	1084(1)	3125(1)	31(1)
C(23)	15115(2)	499(1)	3023(1)	32(1)
C(24)	15482(2)	658(2)	1948(1)	42(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C48 H58.

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	6741	4998	2865	31
H(2)	8256	3886	4173	30
H(7)	7900	2754	7518	31
H(11A)	4876	3739	10458	41
H(11B)	4571	2084	9877	41
H(12A)	1808	2161	8637	51
H(12B)	2113	3816	9221	51
H(13A)	2039	1685	10464	46
H(13B)	2258	3339	11009	46
H(14A)	-739	1651	9199	57
H(14B)	-520	3302	9750	57
H(15A)	-2169	1815	10459	55
H(15B)	-497	1239	11060	55
H(16A)	802	3515	12278	79
H(16B)	-947	2987	12428	79
H(16C)	-861	4101	11672	79
H(19A)	11439	520	5586	33
H(19B)	12731	2005	6185	33
H(20A)	10724	1044	3750	35
H(20B)	11938	2569	4336	35
H(21A)	13072	-64	4219	34
H(21B)	14318	1426	4905	34
H(22A)	12559	572	2443	37
H(22B)	13745	2093	3117	37
H(23A)	14931	-517	3011	38
H(23B)	16125	990	3720	38
H(24A)	14504	149	1252	64
H(24B)	16489	264	1941	64
H(24C)	15691	1662	1959	64

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C48 H58.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \alpha^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	30(1)	29(1)	25(1)	7(1)	16(1)	8(1)
C(2)	25(1)	29(1)	28(1)	7(1)	15(1)	9(1)
C(3)	23(1)	24(1)	24(1)	6(1)	10(1)	6(1)
C(4)	23(1)	22(1)	23(1)	5(1)	10(1)	6(1)
C(5)	25(1)	24(1)	22(1)	5(1)	11(1)	6(1)
C(6)	27(1)	27(1)	21(1)	6(1)	10(1)	6(1)
C(7)	26(1)	30(1)	23(1)	9(1)	9(1)	9(1)
C(8)	23(1)	26(1)	25(1)	6(1)	9(1)	6(1)
C(9)	29(1)	32(1)	24(1)	9(1)	11(1)	11(1)
C(10)	36(1)	34(1)	26(1)	11(1)	15(1)	13(1)
C(11)	44(1)	42(1)	26(1)	13(1)	20(1)	15(1)
C(12)	45(1)	61(1)	33(1)	22(1)	21(1)	19(1)
C(13)	40(1)	53(1)	30(1)	15(1)	17(1)	13(1)
C(14)	41(1)	70(1)	32(1)	14(1)	14(1)	13(1)
C(15)	34(1)	64(1)	42(1)	14(1)	18(1)	7(1)
C(16)	57(1)	65(1)	46(1)	15(1)	30(1)	14(1)
C(17)	26(1)	30(1)	25(1)	10(1)	11(1)	9(1)
C(18)	28(1)	30(1)	27(1)	10(1)	10(1)	7(1)
C(19)	23(1)	30(1)	31(1)	10(1)	11(1)	10(1)
C(20)	27(1)	33(1)	30(1)	10(1)	11(1)	10(1)
C(21)	27(1)	31(1)	31(1)	10(1)	13(1)	10(1)
C(22)	32(1)	33(1)	29(1)	9(1)	11(1)	11(1)
C(23)	35(1)	34(1)	33(1)	11(1)	16(1)	12(1)
C(24)	49(1)	50(1)	39(1)	12(1)	26(1)	16(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C48 H58

C(1)-C(2)	1.3534 (16)	C(8)-C(3)-C(4)	119.07 (10)
C(1)-C(5)#1	1.4259 (17)	C(8)-C(3)-C(2)	121.87 (11)
C(2)-C(3)	1.4301 (16)	C(4)-C(3)-C(2)	119.06 (10)
C(3)-C(8)	1.4191 (15)	C(3)-C(4)-C(5)	120.83 (10)
C(3)-C(4)	1.4191 (17)	C(3)-C(4)-C(4)#1	119.66 (13)
C(4)-C(5)	1.4234 (16)	C(5)-C(4)-C(4)#1	119.50 (13)
C(4)-C(4)#1	1.436 (2)	C(6)-C(5)-C(4)	118.59 (11)
C(5)-C(6)	1.4205 (16)	C(6)-C(5)-C(1)#1	122.33 (11)
C(5)-C(1)#1	1.4259 (17)	C(4)-C(5)-C(1)#1	119.06 (10)
C(6)-C(7)	1.3903 (17)	C(7)-C(6)-C(5)	119.90 (11)
C(6)-C(9)	1.4370 (16)	C(7)-C(6)-C(9)	119.72 (10)
C(7)-C(8)	1.3927 (16)	C(5)-C(6)-C(9)	120.28 (11)
C(8)-C(17)	1.4311 (17)	C(6)-C(7)-C(8)	122.06 (10)
C(9)-C(10)	1.1979 (17)	C(7)-C(8)-C(3)	119.53 (11)
C(10)-C(11)	1.4664 (17)	C(7)-C(8)-C(17)	119.73 (10)
C(11)-C(12)	1.518 (2)	C(3)-C(8)-C(17)	120.71 (10)
C(12)-C(13)	1.5262 (18)	C(10)-C(9)-C(6)	176.81 (13)
C(13)-C(14)	1.513 (2)	C(9)-C(10)-C(11)	177.25 (14)
C(14)-C(15)	1.527 (2)	C(10)-C(11)-C(12)	113.31 (10)
C(15)-C(16)	1.510 (2)	C(11)-C(12)-C(13)	112.92 (11)
C(17)-C(18)	1.2021 (18)	C(14)-C(13)-C(12)	113.57 (11)
C(18)-C(19)	1.4606 (17)	C(13)-C(14)-C(15)	114.73 (11)
C(19)-C(20)	1.5329 (16)	C(16)-C(15)-C(14)	113.84 (14)
C(20)-C(21)	1.5174 (17)	C(18)-C(17)-C(8)	178.29 (13)
C(21)-C(22)	1.5243 (16)	C(17)-C(18)-C(19)	177.79 (12)
C(22)-C(23)	1.5172 (18)	C(18)-C(19)-C(20)	113.24 (9)
C(23)-C(24)	1.5224 (17)	C(21)-C(20)-C(19)	111.91 (9)
		C(20)-C(21)-C(22)	114.38 (10)
C(2)-C(1)-C(5)#1	121.43 (11)	C(23)-C(22)-C(21)	112.72 (10)
C(1)-C(2)-C(3)	121.28 (11)	C(22)-C(23)-C(24)	113.92 (10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

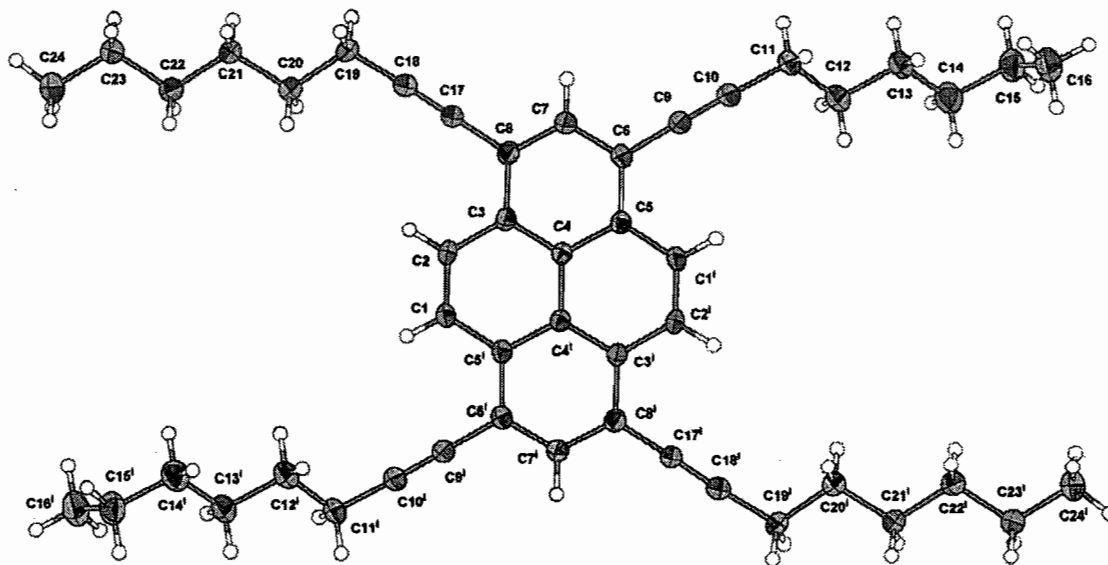
#1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C48 H58.

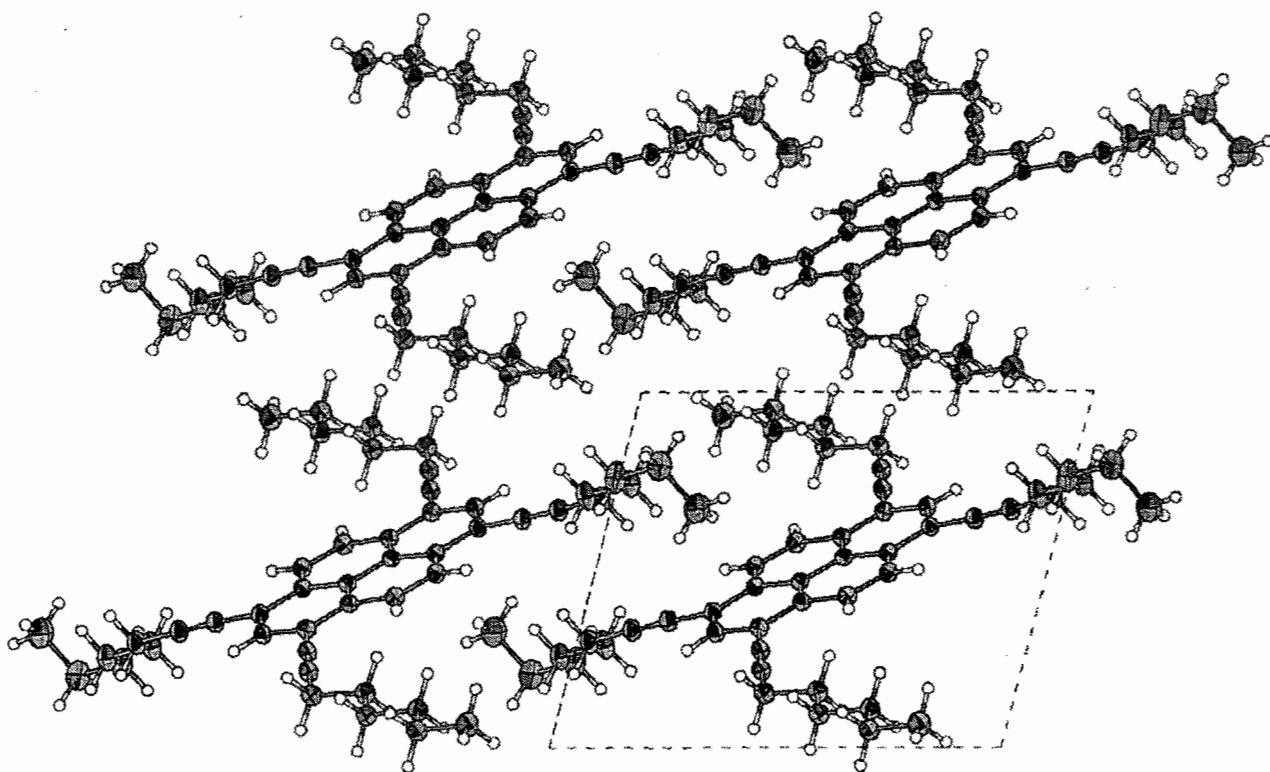
C(5)#1-C(1)-C(2)-C(3)	0.21(18)	C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	-179.87(10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	178.44(11)	C(4)-C(3)-C(8)-C(17)	177.6(1)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.88(17)	C(2)-C(3)-C(8)-C(17)	-1.72(17)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	1.01(17)	C(7)-C(6)-C(9)-C(10)	-87(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.64(10)	C(5)-C(6)-C(9)-C(10)	89(2)
C(8)-C(3)-C(4)-C(4)#1	-178.19(13)	C(6)-C(9)-C(10)-C(11)	-55(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4)#1	1.16(19)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-7(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.89(17)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	179.90(11)
C(4)#1-C(4)-C(5)-C(6)	178.31(13)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-177.37(12)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)#1	-179.32(10)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	179.71(12)
C(4)#1-C(4)-C(5)-C(1)#1	-0.12(19)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	68.88(18)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.31(17)	C(7)-C(8)-C(17)-C(18)	67(4)
C(1)#1-C(5)-C(6)-C(7)	178.68(10)	C(3)-C(8)-C(17)-C(18)	-111(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(9)	-176.12(10)	C(8)-C(17)-C(18)-C(19)	123(4)
C(1)#1-C(5)-C(6)-C(9)	2.26(17)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-19(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.15(18)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	177.18(10)
C(9)-C(6)-C(7)-C(8)	176.59(11)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-175.22(10)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-0.03(17)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	177.79(10)
C(6)-C(7)-C(8)-C(17)	-178.19(11)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-178.28(11)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-0.55(17)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

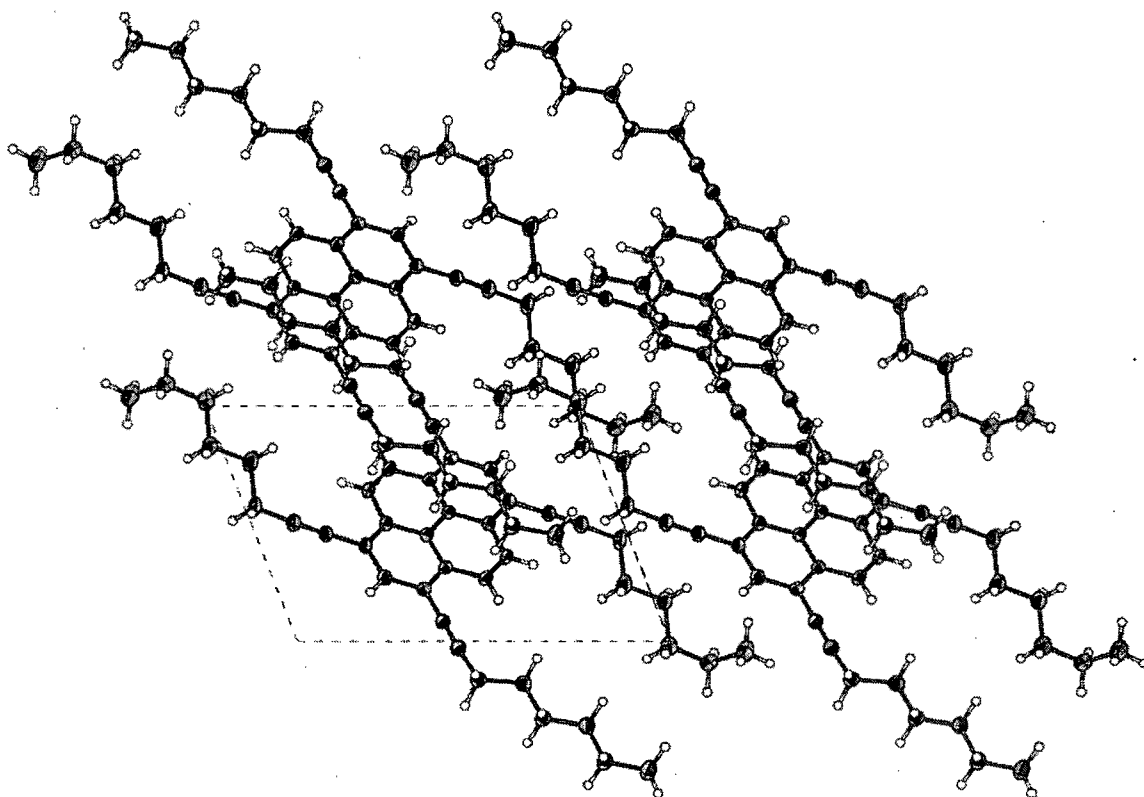
#1 $-x+1, -y+1, -z+1$



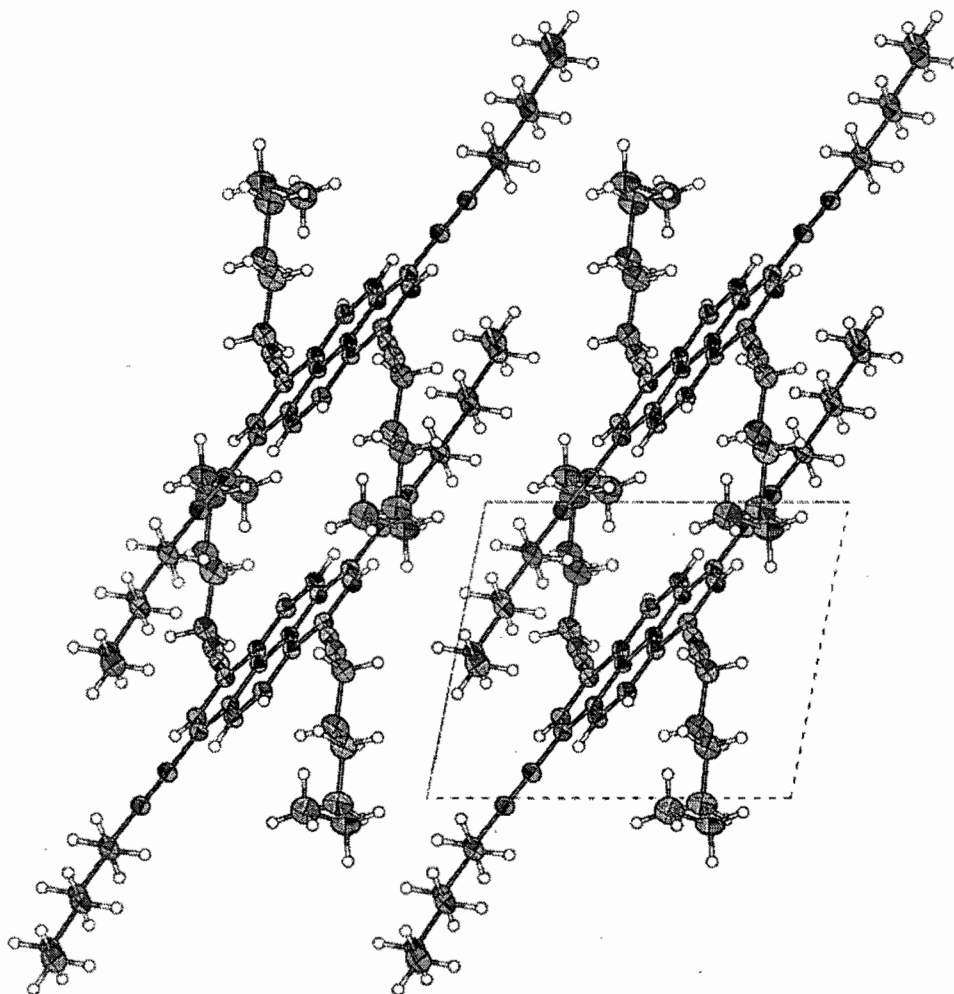
ORTEP view of the C48 H58 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.



Packing view along the a-axis. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.



Packing view along the *b*-axis. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.



Packing view along the *c*-axis. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2007). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). J. Appl. Cryst. 32, 115-119.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2006) version 2.1-0; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

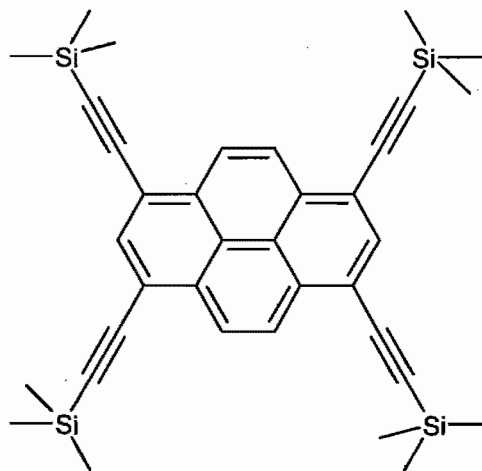
Maris, T. (2004). UdMX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

XPREP (2005) Version 2005/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₃₆ H₄₂ Si₄ COMPOUND (silva4)

Equipe SILVA

Département de chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



49-f

Cristallisé dans l'acetone

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray
diffraction, Université de Montréal.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C36 H42 Si4.

Identification code	silva4	
Empirical formula	C36 H42 Si4	
Formula weight	587.06	
Temperature	150K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.3523(6) Å	$\alpha = 108.434(4)^\circ$
	b = 10.0544(8) Å	$\alpha = 92.212(6)^\circ$
	c = 15.2949(13) Å	$\alpha = 99.844(6)^\circ$
Volume	908.60(14) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.073 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.667 mm ⁻¹	
F(000)	314	
Crystal size	0.25 x 0.10 x 0.10 mm	
Theta range for data collection	3.06 to 67.38°	
Index ranges	-7 to 7 , -12 to 11 , -18 to 18	
Reflections collected	7366	
Independent reflections	3008 [R _{int} = 0.044]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8465 and 0.6079	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3008 / 0 / 187	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0889	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0890	
Largest diff. peak and hole	0.188 and -0.147 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C36 H42 Si4.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Si (1)	1264 (1)	3132 (1)	6169 (1)	50 (1)
Si (2)	2902 (1)	11368 (1)	12248 (1)	48 (1)
C (1)	-3991 (1)	5307 (1)	9892 (1)	42 (1)
C (2)	-3097 (1)	4583 (1)	9085 (1)	41 (1)
C (3)	-4274 (1)	3212 (1)	8496 (1)	46 (1)
C (4)	-3825 (1)	7371 (1)	11306 (1)	47 (1)
C (5)	-2863 (1)	6652 (1)	10505 (1)	41 (1)
C (6)	-843 (1)	7239 (1)	10287 (1)	45 (1)
C (7)	26 (1)	6514 (1)	9491 (1)	46 (1)
C (8)	-1084 (1)	5209 (1)	8888 (1)	44 (1)
C (9)	-203 (1)	4518 (1)	8047 (1)	46 (1)
C (10)	482 (1)	3937 (1)	7327 (1)	47 (1)
C (11)	3528 (2)	4377 (1)	5965 (1)	87 (1)
C (12)	2066 (2)	1409 (1)	6077 (1)	73 (1)
C (13)	-1116 (2)	2828 (1)	5329 (1)	87 (1)
C (14)	358 (1)	8580 (1)	10906 (1)	48 (1)
C (15)	1346 (1)	9692 (1)	11429 (1)	50 (1)
C (16)	963 (1)	12514 (1)	12777 (1)	63 (1)
C (17)	4356 (2)	10935 (1)	13168 (1)	67 (1)
C (18)	4827 (1)	12204 (1)	11607 (1)	65 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C36 H42 Si4.

	x	y	z	U _{eq}
H(3)	-3687	2711	7955	55
H(4)	-3101	8281	11705	56
H(7)	1393	6915	9359	55
H(11A)	3106	5296	6040	130
H(11B)	3921	3978	5335	130
H(11C)	4761	4517	6412	130
H(12A)	3455	1590	6438	110
H(12B)	2185	888	5426	110
H(12C)	981	837	6318	110
H(13A)	-2327	2217	5477	130
H(13B)	-770	2359	4700	130
H(13C)	-1500	3746	5368	130
H(16A)	-87	11993	13063	94
H(16B)	217	12765	12296	94
H(16C)	1739	13389	13249	94
H(17A)	5487	10424	12905	101
H(17B)	3347	10332	13420	101
H(17C)	5000	11821	13664	101
H(18A)	4037	12432	11127	98
H(18B)	5757	11539	11318	98
H(18C)	5705	13083	12037	98

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C36 H42 Si4.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \alpha^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

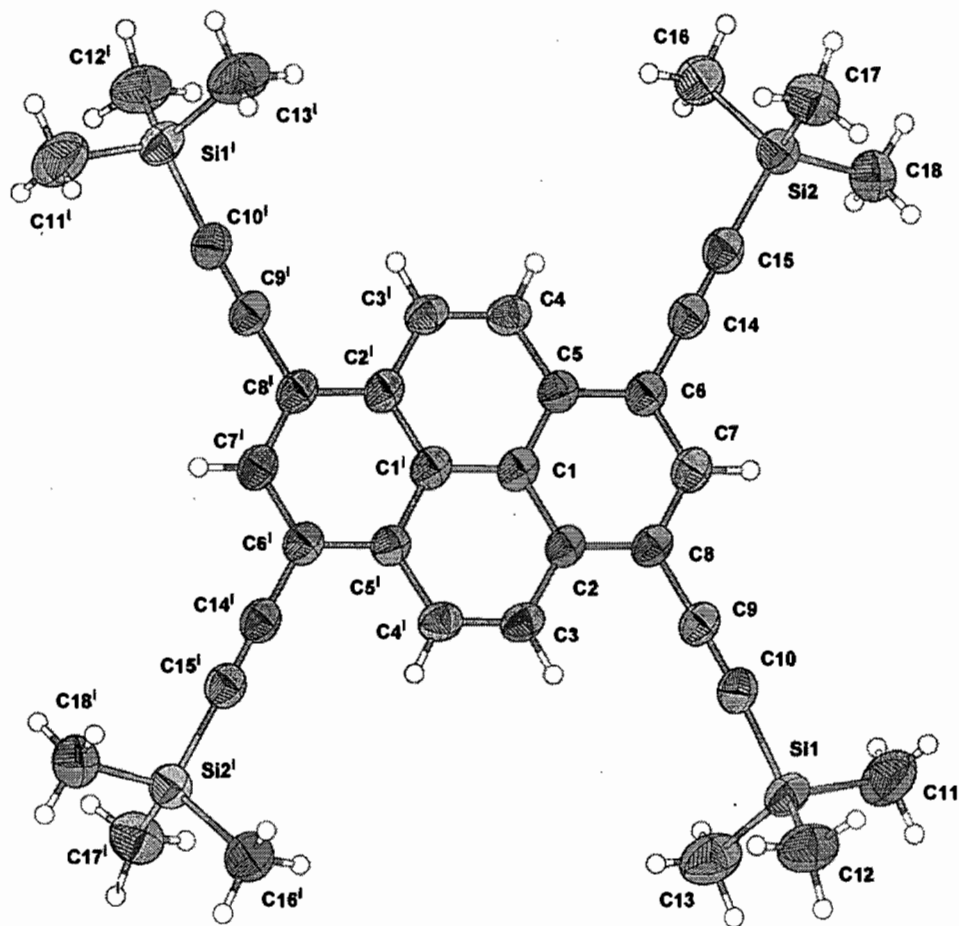
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si (1)	52 (1)	54 (1)	48 (1)	16 (1)	13 (1)	24 (1)
Si (2)	45 (1)	47 (1)	54 (1)	17 (1)	2 (1)	14 (1)
C (1)	41 (3)	44 (2)	47 (2)	19 (2)	5 (2)	24 (2)
C (2)	37 (3)	47 (2)	46 (2)	19 (2)	5 (2)	23 (2)
C (3)	49 (3)	48 (2)	43 (2)	12 (2)	8 (2)	22 (2)
C (4)	50 (3)	45 (2)	45 (2)	10 (2)	5 (2)	20 (2)
C (5)	38 (3)	47 (2)	43 (2)	16 (2)	2 (2)	18 (2)
C (6)	41 (3)	47 (2)	52 (2)	18 (2)	6 (2)	20 (2)
C (7)	43 (3)	50 (2)	51 (2)	20 (2)	10 (2)	19 (2)
C (8)	43 (3)	50 (2)	46 (2)	19 (2)	9 (2)	23 (2)
C (9)	42 (3)	49 (2)	51 (2)	18 (2)	10 (2)	22 (2)
C (10)	40 (3)	50 (2)	57 (2)	19 (2)	7 (2)	20 (2)
C (11)	99 (5)	79 (3)	83 (3)	26 (3)	43 (3)	13 (3)
C (12)	89 (5)	69 (3)	64 (3)	13 (2)	5 (3)	41 (3)
C (13)	91 (6)	115 (4)	57 (3)	17 (3)	4 (3)	54 (4)
C (14)	42 (3)	53 (2)	53 (2)	19 (2)	9 (2)	20 (2)
C (15)	43 (3)	53 (2)	56 (2)	19 (2)	7 (2)	19 (2)
C (16)	62 (4)	57 (2)	72 (3)	16 (2)	9 (3)	21 (2)
C (17)	70 (5)	66 (3)	68 (3)	24 (2)	-7 (3)	19 (3)
C (18)	58 (4)	66 (3)	71 (3)	25 (2)	9 (3)	8 (2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C₃₆ H₄₂ Si₄

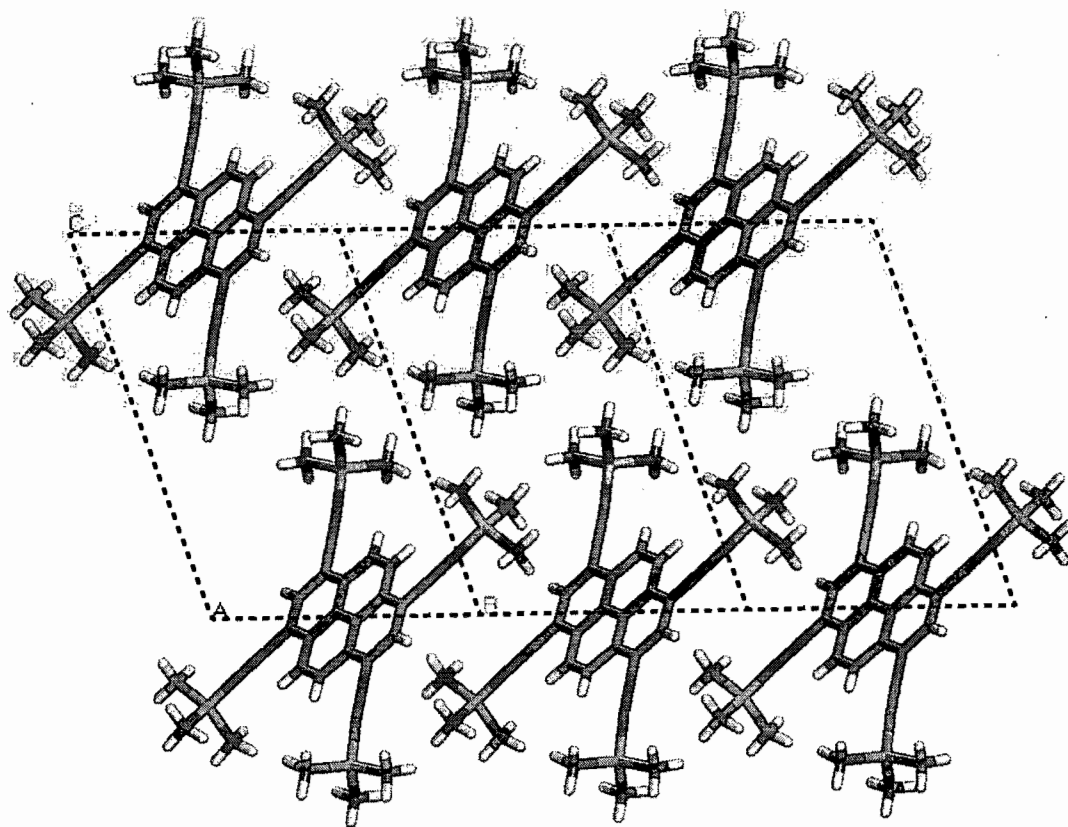
Si(1)-C(10)	1.8275(7)	C(12)-SI1-C(13)	109.99(5)
Si(1)-C(11)	1.8432(10)	C(15)-SI2-C(18)	108.31(4)
Si(1)-C(12)	1.8528(9)	C(15)-SI2-C(17)	108.31(4)
Si(1)-C(13)	1.8636(11)	C(18)-SI2-C(17)	110.39(4)
Si(2)-C(15)	1.8401(8)	C(15)-SI2-C(16)	107.64(4)
Si(2)-C(18)	1.8501(9)	C(18)-SI2-C(16)	112.83(4)
Si(2)-C(17)	1.8563(8)	C(17)-SI2-C(16)	109.22(4)
Si(2)-C(16)	1.8631(8)	C(2)-C(1)-C(1)#1	120.39(7)
C(1)-C(2)	1.4158(9)	C(2)-C(1)-C(5)	120.29(6)
C(1)-C(1)#1	1.4225(13)	C(1)#1-C(1)-C(5)	119.31(7)
C(1)-C(5)	1.4269(9)	C(8)-C(2)-C(1)	119.39(6)
C(2)-C(8)	1.4127(9)	C(8)-C(2)-C(3)	122.25(6)
C(2)-C(3)	1.4425(10)	C(1)-C(2)-C(3)	118.36(6)
C(3)-C(4)#1	1.3388(10)	C(4)#1-C(3)-C(2)	121.54(6)
C(4)-C(3)#1	1.3388(10)	C(3)#1-C(4)-C(5)	121.36(6)
C(4)-C(5)	1.4300(9)	C(6)-C(5)-C(1)	118.61(6)
C(5)-C(6)	1.4152(10)	C(6)-C(5)-C(4)	122.37(6)
C(6)-C(7)	1.3952(10)	C(1)-C(5)-C(4)	119.01(6)
C(6)-C(14)	1.4423(10)	C(7)-C(6)-C(5)	120.61(6)
C(7)-C(8)	1.3917(10)	C(7)-C(6)-C(14)	119.55(6)
C(8)-C(9)	1.4403(9)	C(5)-C(6)-C(14)	119.82(6)
C(9)-C(10)	1.2082(10)	C(8)-C(7)-C(6)	120.81(6)
C(14)-C(15)	1.2005(11)	C(7)-C(8)-C(2)	120.27(6)
		C(7)-C(8)-C(9)	119.74(6)
C(10)-SI1-C(11)	108.55(4)	C(2)-C(8)-C(9)	119.97(6)
C(10)-SI1-C(12)	109.90(4)	C(10)-C(9)-C(8)	178.13(6)
C(11)-SI1-C(12)	110.16(6)	C(9)-C(10)-SI1	172.93(6)
C(10)-SI1-C(13)	107.27(4)	C(15)-C(14)-C(6)	179.20(8)
C(11)-SI1-C(13)	110.92(6)	C(14)-C(15)-SI2	178.32(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

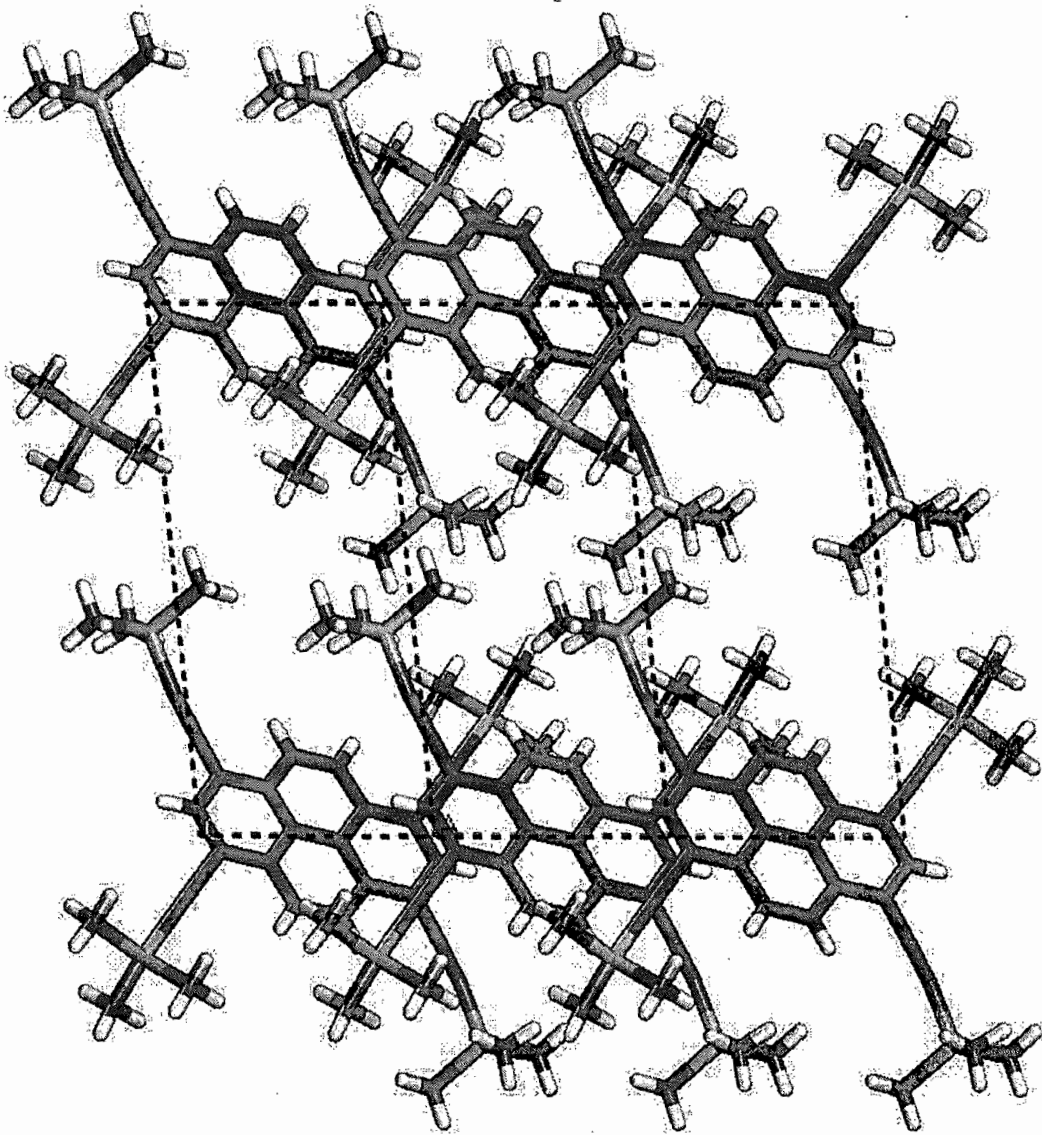
#1 -x-1, -y+1, -z+2



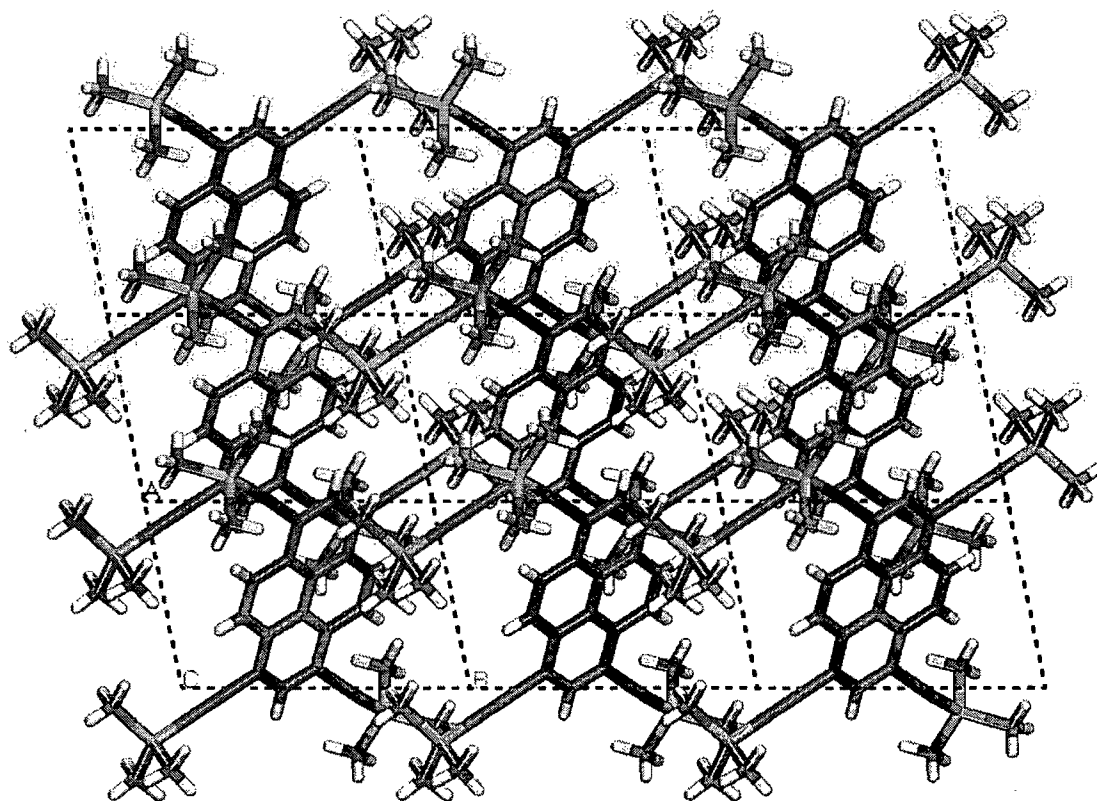
ORTEP view of the C₃₆ H₄₂ Si₄ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are represented by sphere of arbitrary size. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 (i): $-x-1, -y+1, -z+2$



Projection along the *a*-axis



Projection along the *b*-axis



Projection along the *c*-axis

REFERENCES

SAINT (2006) Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2007). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

SHELXTL (2001) version 6.12; Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI 53719-1173.

APEX2 (2006) version 2.1-0; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2008). PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

Maris, T. (2004). UdmX, University of Montréal, Montréal, QC, Canada.

XPREP (2005) Version 2005/2; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.