

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

**Recherche sur le rôle des interactions supramoléculaires dans des
semi-conducteurs organiques**

par
Benoît Boucher

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 de la matière condensée

Août 2007

© Benoît Boucher, 2007.



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Recherche sur le rôle des interactions supramoléculaires dans des
semi-conducteurs organiques**

présenté par :

Benoît Boucher

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

François Schiettekatte,	président-rapporteur
Carlos Silva,	directeur de recherche
Richard Leonelli,	membre du jury

Mémoire accepté le : 21 janvier 2008

RÉSUMÉ

Nous avons étudié, par spectroscopie Raman, les modes de vibration de deux systèmes. Le premier système est l'intercalation des C_{60} dans deux types de cages supramoléculaires : une matrice métallo-organique et un réseau d'hexabromotriptycène. Le cristal de C_{60} possède une transition de phase autour de 250 K, où il perd un degré de liberté de rotation. Les similarités entre les intensités Raman en fonction de la température indiquent que le C_{60} intercalé dans une matrice métallo-organique subit une transition de phase similaire. Conséquemment, les matrices métallo-organiques ne semblent pas affecter les modes de vibrations du C_{60} . Par contre, les hexabromotriptycènes semblent briser cette transition de phase en favorisant la rotation des C_{60} à toutes les températures étudiées. Les agrégats d'oligothiophènes autoassemblés constituent le deuxième système étudié. Lorsque mis en solution, ces dérivés d'oligothiophène passent d'une phase *libre* à une phase *agrégée* lorsque nous abaissons la température sous 60 °C. Après les innombrables heures consacrées à chercher une différence entre les modes de vibration de ces deux phases, nous n'avons toujours pas réussi à en observer une. Malgré les nombreux montages expérimentaux que nous avons essayés, nous n'avons jamais réussi à voir à travers le haut taux de diffusion Rayleigh. Toutes ces mesures nous ont permis de comprendre un peu mieux le rôle des interactions supramoléculaires dans ces semi-conducteurs organiques, mais elles indiquent également qu'il serait bon de poursuivre nos recherches. Ainsi, la prochaine chose à faire serait d'explorer les spectres Raman aux fréquences inférieures à 200 cm^{-1} . Nous y avons déjà consacré une importante partie de notre temps, mais n'avons obtenu que des résultats peu probants. Nous croyons qu'un filtre spectral de haute performance est la clé du succès des expériences à venir.

Mots clés: C_{60} , fullerène, MOF, matrice métallo-organique, triptycène, spectroscopie Raman, oligothiophène.

ABSTRACT

Using Raman spectroscopy, we have studied vibrational modes of two systems. The first system is C_{60} encapsulated in supermolecular cages of two types : a metal-organic framework and an hexabromotriptycene superlattice. The C_{60} crystal has a phase transition around 250 K where it loses one rotational degree of freedom. Similarities in temperature-dependant Raman intensities indicate that C_{60} undergoes a similar phase transition when encapsulated in the metal-organic framework. Accordingly, the framework does not seem to affect vibrational modes of C_{60} . On the other hand, hexabromotriptycenes seem to break down this phase transition by promoting C_{60} rotation at all studied temperatures. The second system studied is comprised of self-assembling oligothiophene aggregates. When put in solution, these oligothiophene derivatives change from a *free* phase to an *aggregate* phase as we lower the temperature below 60 °C. After countless hours dedicated to searching for any differences in vibrational modes between the two phases, we haven't been able to observe one. We could not get past the high Rayleigh scattering rate in any of the numerous experimental setups that we have tried. All of these measurements have allowed us to understand better the role of supermolecular interactions in these organic semi-conductors, but they also point towards further studies. Therefore, the next thing to do would be to explore the Raman spectra at frequencies below 200 cm^{-1} . We have already spent a significant amount of time trying to do so, but with limited results. We believe that a high performance spectral filter is key to the success of future experiments.

Keywords: C_{60} , fullerene, MOF, metal-organic framework, triptycene, Raman spectroscopy, oligothiophene.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES ANNEXES	xii
LISTE DES SIGLES	xiii
DÉDICACE	xiv
REMERCIEMENTS	xv
AVANT-PROPOS	xvi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : CONTEXTE THÉORIQUE	4
2.1 Spectroscopie Raman	4
2.1.1 Théorie quantique des vibrations moléculaires	4
2.1.2 Symétrie et vibration	9
2.1.3 Diffusion Raman	9
2.1.4 Règles de sélection	16
2.2 Transitions électroniques à la Franck-Condon	18
2.2.1 Approximation Born-Oppenheimer	19
2.2.2 Approximation Franck-Condon	19

CHAPITRE 3 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	24
3.1 Raman sur le TriVista	24
3.1.1 Dispositif de filtration spectrale	26
3.2 Micro-Raman et microphotoluminescence sur le Renishaw	29
CHAPITRE 4 : COMPOSÉS DE C₆₀ INTERCALÉS	31
4.1 Mise en contexte	31
4.2 Vérification de la photoluminescence	33
4.3 Présentation des résultats	35
4.4 Analyse	41
CHAPITRE 5 : SOLUTION D'OLIGOTHIOPHÈNES	49
5.1 Mise en contexte	49
5.2 Résultats et analyse	50
CHAPITRE 6 : CONCLUSION	56
BIBLIOGRAPHIE	59

LISTE DES FIGURES

1.1	Maille d'un cristal CS formé par l'intercalation de C_{60} dans une cage métallo-organique (MOF), soit le $C_{60}@MOF$. Le rayon de 7 Å du C_{60} entre facilement à l'intérieur du MOF, qui peut accomoder jusqu'à un rayon de 9,25 Å. Image adaptée de [13].	2
1.2	Maille d'un cristal monoclinique formé par la capture de C_{60} par les hexabromotryptycènes (6BrT), soit le $C_{60}@6BrT$. Le parallépipède fait 22,99 Å par 13,28 Å par 19,43 Å, avec l'angle non droit de 125°.	2
1.3	Structure moléculaire et schéma des phases <i>libre</i> et <i>agrégée</i> des dérivés d'oligothiophènes. Image adaptée de [31].	3
2.1	Tracé comparatif entre le potentiel harmonique (approximatif) et celui de Morse (plus réaliste).	8
2.2	Modèle Franck-Condon des transitions électroniques. On y voit différents niveaux électroniques — les potentiels effectifs, ainsi que des sous-niveaux à l'intérieur des potentiels — les états vibrationnels. Les courbes pointillées représentent la densité de probabilité de présence. Il est à noter que les transitions électroniques sont radiatives et verticales, contrairement aux relaxations vibrationnelles. Image adaptée de [9].	20
3.1	Schéma du montage pour l'expérience Raman sur le TriVista. Dans ce montage, le TriVista est le spectromètre triple. L'appareil est situé dans le laboratoire de Richard Leonelli.	24
3.2	Mesure Raman sur un échantillon diffusif, prise sans le filtre. Le signal attendu est complètement masqué par un patron d'interférence. On y voit trois niveaux de périodicité.	26

- 3.3 Même mesure, mais après avoir installé notre dispositif de filtration spectral. Le patron d'interférence a complètement disparu. L'expert y reconnaîtra la signature Raman du *n*-butanol. 26
- 3.4 Schéma du dispositif de filtration spectrale, utilisé dans le montage du TriVista. Nous avons conçu le dispositif, et nous l'avons installé avec l'aide de Ghaouti Bentoumi. 27
- 3.5 Calcul de la séparation optimale entre le prisme et la fente pour obtenir le niveau de filtration spectral désiré. Nous avons fixés les paramètres suivant : la longueur d'onde centrale d'excitation (749 nm), la largeur de bande désirée (4 nm), la largeur du faisceau (1 mm) et la largeur de la fente (trois exemples). 28
- 3.6 Schéma du montage pour les expériences micro-Raman et microluminescence sur le Renishaw. Les parties dans la bulle grise sont toutes regroupées sous un même boîtier. Elles constituent le Renishaw. L'appareil est situé dans un laboratoire du département de chimie, sous la responsabilité de Samir Élouatik. 29
- 4.1 Molécule de C₆₀. C'est la variété allotropique du carbone la plus symétrique (symétrie I_h, comptant 120 opérations). Avec ces 12 pentagones et ces 20 hexagones, elle a la forme d'un icosaèdre tronqué ou d'un ballon de soccer. Son diamètre est d'environ 7 Å. Image fournie par Simon Pesant. 31
- 4.2 Maille d'un cristal CS formé par les matrices métallo-organiques (MOF). Sa formule chimique est : Zn₄O(BDC)₃·(DMF)₈(C₆H₅Cl). Son arête fait $a = 25,6 \text{ \AA}$ et sa cavité peut accommoder une sphère de rayon $9,25 \text{ \AA}$ [19]. Image adaptée de [13]. 31

- 4.3 Capture d'une molécule de C_{60} par six molécules d'hexachlorotriptycène. Le processus de reconnaissance se fait en trois étapes et mène à un cristal CFC. Nous n'avons pas étudié ce composé, mais nous l'utilisons ici pour illustrer plus clairement le principe de formation du cristal de C_{60} intercallé dans des hexabromotriptycènes, le $C_{60}@6BrT$, dont le cristal est montré à la Figure 1.2. Image non publiée reproduite avec la permission de François Raymond. 32
- 4.4 Photoluminescence du C_{60} en solution, ou intercalé dans un MOF, et celle du MOF seul. Nous voyons que le MOF, tout comme le solvant, constituent un environnement diélectrique très différent de celui du C_{60} cristallin. Les spectres ont été corrigés par la fonction de réponse spectrale du détecteur, normalisés. Le C_{60} était dissout à saturation dans du chlorobenzène. L'excitation était de $25 \mu W$ à 488 nm sur environ $1 \mu m^2$. 33
- 4.5 Photoluminescence des C_{60} solides, en solution, ou dans le réseau $C_{60}@6BrT$. Nous voyons que, contrairement au solvant, le 6BrT maintient le C_{60} dans une phase cristalline. Les spectres ont été corrigés par la fonction de réponse spectrale du détecteur, puis normalisés. Le C_{60} était dissout à saturation dans du chlorobenzène. L'excitation était de $25 \mu W$ à 488 nm sur environ $1 \mu m^2$ 34
- 4.6 Spectres Raman d'un cristal de C_{60} . Les pics dépendent fortement de la température. L'excitation était de $250 \mu W$ à 785 nm sur environ $1 \mu m^2$, pendant 30 s. 36
- 4.7 À basse température, le réseau est CS, car la maille primitive contient quatre molécules de C_{60} , distinguées par leur axe de rotation. À haute température, elles tournent librement en tous sens, devenant équivalentes et formant ainsi un réseau CFC. Image tirée de [8]. 37

4.8	Spectres Raman d'un MOF . La dépendance en température, très faible, est on ne peut plus normale. L'excitation était de $250 \mu\text{W}$ à 785 nm sur environ $1 \mu\text{m}^2$, pendant 60 s	38
4.9	Spectres Raman d'un C₆₀@MOF . Les pics du MOF ne sont pas visibles. L'intercalation du C₆₀ dans les C₆₀@MOF ne semble pas avoir d'effet sur les pics du C₆₀ . L'excitation était de $50 \mu\text{W}$ à 785 nm sur environ $1 \mu\text{m}^2$, pendant 40 s	39
4.10	Spectres Raman d'un C₆₀@6BrT . Aucun pic ne semble affecté outre mesure par la température. L'excitation était de $250 \mu\text{W}$ à 785 nm sur environ $1 \mu\text{m}^2$, pendant 30 s	40
4.11	Exemple des manipulations effectuées sur tous les spectres, en utilisant le logiciel PeakFit4. La mesure brute comprend un large fond de photoluminescence que nous devons soustraire afin de ne garder que les pics étroits, qui sont dus à l'effet Raman.	41
4.12	Évolution en température des pics Raman du C₆₀ . Les trois comportements typiques sont illustrés. a) Le pic H_g7 est stable. b) Le pic A_g2 décroît. c) Le pic F_{2g}1 croît.	42
4.13	Évolution en température d'un pic stable, le H_g6 . a) Il est stable dans le C₆₀ . b) Il reste stable dans le C₆₀@MOF . c) Il est toujours stable dans le C₆₀@6BrT	44
4.14	Évolution en température d'un pic qui décroît, le H_g3 . a) Il décroît dans le C₆₀ . b) Il décroît encore dans le C₆₀@MOF . c) Par contre, il est stable dans le C₆₀@6BrT	45

- 4.15 Évolution en température de pics qui croissent avec l'augmentation de la température. **a)** Le pic F_{2g} 1 est croissant dans le C_{60} . **b)** De même, le pic F_{2g} 1 est croissant dans le $C_{60}@MOF$. **c)** Parallèlement, le pic F_{1u} 1 est croissant dans le C_{60} . **d)** Par contre, le pic F_{1u} 1 est stable dans le $C_{60}@6BrT$ 45
- 5.1 Ce graphique montre les propriétés optiques des oligothiophènes. Nous voyons une grande différence entre les phases libre, lorsque la solution est chaude (en rouge), et agrégée, lorsqu'elle est froide (en vert). Sont illustrées **a)** la photoluminescence et **b)** l'absorption (ligne pleine), ainsi que l'excitation de la photoluminescence (ligne pointillée). Image adaptée de [31]. 50
- 5.2 Spectre Raman d'oligothiophènes en solution dans du *n*-butanol, pris à température pièce ; les oligothiophènes sont donc agrégés. Par soucis de clarté, nous avons pointé les sept pics qui appartiennent sans équivoque aux oligothiophènes. L'excitation était de 650 mW à 750 nm sur environ 1 mm^2 51
- 5.3 Comparaison entre les spectres Raman d'une solution d'oligothiophènes en phase agrégée et en phase libre. Leurs modes de vibration sont à peine visible, et aucun d'eux ne distingue les deux phases. Les spectres n'ont subi d'autres transformations qu'un décalage vertical. L'excitation était de 650 mW à 750 nm sur environ 1 mm^2 52

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Évolutions de tous les pics Raman analysés	xvii
Annexe II :	Illustrations des modes normaux du C₆₀	xxi

LISTE DES SIGLES

6BrT	Molécule en forme d'«Y», l'hexabromotriptycène
BCS	Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie de la supraconductivité)
C ₆₀	Molécule sphérique composée de 60 atomes de carbone
C ₆₀ @6BrT	Cristal formé par la capture des C ₆₀ par les 6BrT
C ₆₀ @MOF	Cristal formé par l'intercalation de C ₆₀ dans les MOF
CFC	Réseau de Bravais Cubique Face Centrée
CS	Réseau de Bravais Cubique Simple
DFT	Density Functional Theory — théorie de la fonctionnelle de la densité
DSC	Differential Scanning Calorimetry — calorimétrie différentielle à balayage
MOF	Metal Organic Framework — cristal métallo-organique cubique et poreux
NMR	Nuclear Magnetic Resonance — résonance magnétique nucléaire
ℝ	Groupe des nombres Réels
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy — spect. Raman accrue par la surface

(dédicace) À tous ceux qui croient en la science,
et à ceux qui entretiennent leur spiritualité.

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier tous mes collègues qui m'ont apporté leur soutien lorsque j'en avais besoin, et qui ont, par le fait même, contribué à rendre cet ouvrage possible. Sans ordre précis, ils sont : Carlos Silva, le meilleur directeur que j'aurais pu avoir ; Ghaouti Bentoumi, celui qui a passé le plus de temps au labo avec moi ; Ali Lanacer et Samir Élouatik, qui m'ont également aidé dans les labos ; Michel Côté, Richard Léonelli et Richard Martel, qui ont longuement discuté avec moi de mes résultats ; Simon Pesant, qui a bien voulu simuler numériquement mes systèmes ; et finalement, Maxime Trudel et François Raymond, les chimistes qui ont fabriqué mes échantillons.

Je remercie également les gens dans mon groupe de travail, ainsi que ceux qui ont partagé mon bureau, surtout pour les discussions parascolaires que nous avons eu. Viennent ensuite tous mes parents et amis, qui m'ont enduré pendant que je divaguais comme tout bon physicien sait le faire.

Et pour terminer, je remercie tout spécialement ma correctrice, qui a fait bien plus que corriger l'orthographe de mon mémoire : elle a été un aspect important de ma vie depuis quatre ans. Il s'agit de ma fiancée, Marie-Eve Desbiens Woods, que j'aime énormément $\times 10^{23}$.

AVANT-PROPOS

Ce travail se situe dans un contexte très difficile, car je suis le premier étudiant au deuxième cycle sous la tutelle de Carlos, depuis qu'il s'est installé à l'Université de Montréal. Normalement, j'aurais dû suivre sa voie et faire de la spectroscopie ultra-rapide. Or, lorsque j'ai commencé, son laboratoire était encore vide. Même un an après le début de ma maîtrise, alors que j'avais terminé tous mes cours, le laser femtoseconde n'était toujours pas opérationnel. Je suis donc passé au plan B : faire du Raman. Nous savions pertinemment que ce n'était pas l'idéal pour observer ce que nous cherchions, mais je me suis tout de même lancé. Conséquemment, j'ai vécu beaucoup de frustration par rapport aux résultats obtenus, qui n'étaient pas ceux escomptés. J'ai tout de même beaucoup appris, et je sais désormais comment contourner tous les problèmes que j'ai rencontrés. Ce mémoire est donc le compte-rendu de deux projets qui ne font que commencer, mais qui pourraient révéler de merveilleux résultats, si quelqu'un d'autre ose reprendre le flambeau.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La nanoscience est la recherche et le développement de nouveaux matériaux, dont les propriétés étonnantes apparaissent par le contrôle exercé sur les motifs de la matière, à l'échelle atomique et moléculaire : l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies sont prometteuses, mais il reste encore beaucoup de travail à faire avant d'obtenir un niveau de connaissance suffisant pour *réellement* maîtriser l'échelle nanoscopique. Entre autre, la nature des interactions intermoléculaires dans les nanostructures de semiconducteurs organiques échappe encore à notre compréhension.

C'est pourquoi nous avons sondé, grâce à la spectroscopie Raman, l'effet de l'organisation supramoléculaire sur les vibrations moléculaires. Plus précisément, nous avons choisi d'étudier des nanostructures de molécules de fullerène (C_{60}), ainsi que des architectures d'oligothiophènes en solution.

Dans un premier temps, nous allons discuter du contexte théorique derrière nos expériences. Puisque nos travaux ont porté sur l'impact des phonons, il est normal que nous commençons par discuter des vibrations intramoléculaires et intermoléculaires. En outre, pour sonder les vibrations, nous avons effectué exclusivement des mesures de spectroscopie Raman. Nous expliquerons donc en détail ce phénomène de diffusion de la lumière. Pour bien comprendre l'impact des phonons sur la structure électronique, il est essentiel d'étudier les transitions électroniques. C'est pourquoi nous survolerons le modèle de Franck-Condon. Enfin, nous détaillerons les méthodes expérimentales que nous avons utilisées.

Dans un second temps, nous étudierons les effets vibrationnels de l'intercalation d'un C_{60} . Cette partie du mémoire s'inscrit dans un plus grand projet concernant la supra-

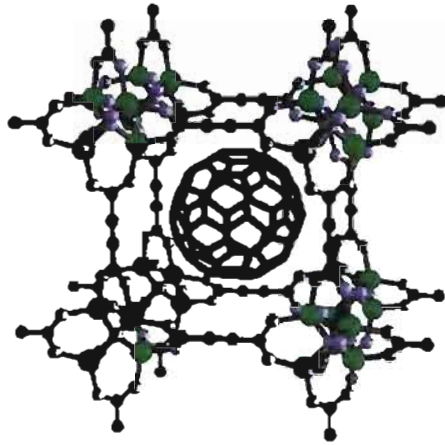


Figure 1.1: Maille d'un cristal CS formé par l'intercalation de C_{60} dans une cage métallo-organique (MOF), soit le $C_{60}@MOF$. Le rayon de 7 Å du C_{60} entre facilement à l'intérieur du MOF, qui peut accommoder jusqu'à un rayon de 9,25 Å. Image adaptée de [13].

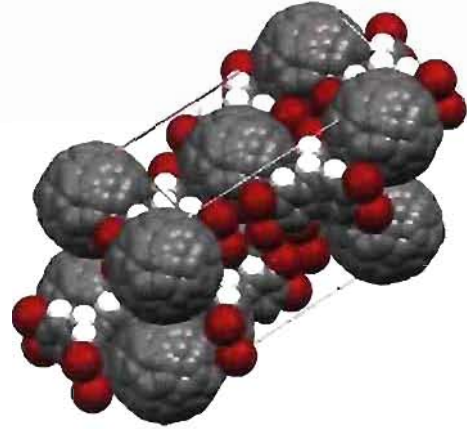


Figure 1.2: Maille d'un cristal monoclinique formé par la capture de C_{60} par les hexabromotriptycènes (6BrT), soit le $C_{60}@6BrT$. Le parallépipède fait 22,99 Å par 13,28 Å par 19,43 Å, avec l'angle non droit de 125°.

conductivité du fullerène. Les cristaux de fullerènes, lorsqu'ils sont dopés, s'avèrent supraconducteurs à des températures critiques $T_c \leq 18$ K. Afin d'augmenter cette température critique, des groupes de chercheurs de l'Université de Montréal¹ travaillent en collaboration dans le but de placer les molécules de C_{60} dans des superstructures moléculaires et ainsi créer de nouveaux cristaux aux propriétés électroniques favorables à la supraconductivité (cristaux montrés sur la Figure 1.1 et la Figure 1.2). Notre rôle, dans ce projet, est donc d'étudier les propriétés optiques du fullerène, des structures hôtes (cages métallo-organiques [MOF] ou réseau d'hexabromotriptycène [6BrT]), ainsi que des composés résultant de l'intercalation du C_{60} avec ces dernières ($C_{60}@MOF$ et $C_{60}@6BrT$). Notre but est de déterminer s'il y a des interactions entre le C_{60} et l'hôte. Dans cette section, nous présenterons nos mesures expérimentales.

Dans un troisième temps, nous nous attarderons au spectre phononique d'une solution de dérivés d'oligothiophènes dans du *n*-butanol (voir la Figure 1.3). Cette partie fait suite aux travaux effectués par Westenhoff *et al.* [31], qui ont fait la spectrofluorimétrie

¹Les groupes de Michel Côté, Richard Martel et Carlos Silva sont les plus actifs à ce sujet.

des oligothiophènes. Cette molécule est particulière, car en solution, les oligothiophènes ont la propriété de s'autoassembler pour former de grandes structures de forme chirale. Ces structures sont généralement composées de plusieurs centaines, voire de milliers de

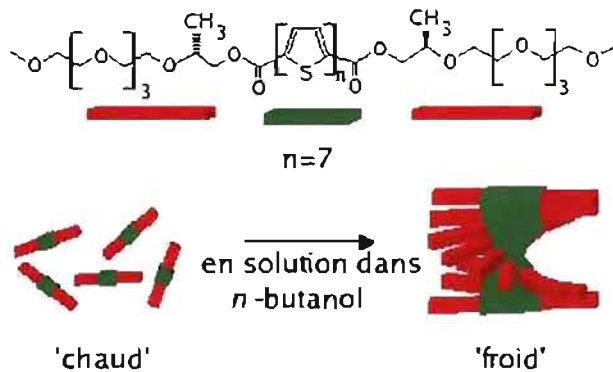


Figure 1.3: Structure moléculaire et schéma des phases libre et agrégée des dérivés d'oligothiophènes. Image adaptée de [31].

molécules. De plus, l'autoassemblage est réversible avec la température : en dessous d'environ 60 °C, les oligothiophènes sont dans la phase *agrégée* ; alors qu'au-dessus de cette température critique, c'est la phase *libre*, où les molécules ne sont pas liées entre elles. Ici, nous tentons d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus par Brillante *et al.* [4]. Ce groupe a montré la présence de phonons du réseau dans des oligothiophènes en phase cristalline. Par contre, nous irons plus loin, en essayant de démontrer que ces phonons sont présents dans la phase agrégée et absents dans la phase libre. Nous présenterons également nos mesures expérimentales dans ce chapitre.

Finalement, nous concluerons ce mémoire de maîtrise en mentionnant au passage des idées pour la suite de nos travaux. Il se trouve que nos expériences ne démontrent pas clairement la présence des phonons du réseau, bien que leur importance ait déjà été démontrée dans la littérature [4, 7]. En fait, dans nos mesures, les vibrations moléculaires sont dominantes et pratiquement indépendantes de leur environnement.

CHAPITRE 2

CONTEXTE THÉORIQUE

2.1 SPECTROSCOPIE RAMAN

Toutes les mesures expérimentales que nous rapportons dans ce mémoire sont des spectres Raman. C'est pourquoi nous examinons maintenant l'effet Raman du point de vue théorique. Mais puisqu'il provient de la création de vibrations par collision photonique, il est plus commode de commencer par expliquer la théorie sur les vibrations. Il est à noter qu'il existe deux moyens importants et complémentaires pour sonder les vibrations de la matière : l'effet Raman et l'absorption infrarouge. N'ayant pas eu recours à l'absorption infrarouge, nous ne la traiterons pas dans ce travail, bien que la théorie derrière soit très similaire à celle de l'effet Raman.

Les discussions qui suivent se basent sur les références [1, 5, 14, 17, 20, 27, 30], mais nous tenons à avertir le lecteur qu'encore beaucoup d'autres ouvrages traitent de l'effet Raman, et ce, de différents point de vue et à différents niveaux de complexité.

2.1.1 Théorie quantique des vibrations moléculaires

Sous leur forme la plus simple, les vibrations moléculaires peuvent être ramenées à deux atomes qui bougent l'un par rapport à l'autre, reliés par la force électrostatique qu'ils exercent l'un sur l'autre. En première approximation, nous pouvons remplacer le potentiel électrostatique par un potentiel harmonique central. Ceci est le modèle de l'oscillateur harmonique quantique, qui est suffisamment précis pour nos besoins.

Tout commence par l'équation de Schrödinger, que nous écrivons pour une molécule diatomique :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{-\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(r) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Nous transformons ensuite l'équation (2.1) dans les coordonnées du centre de masse, en supposant que la fonction d'onde totale est le produit d'une partie liée à la translation et d'une partie correspondant à la rotation-vibration :

$$\Psi = \psi_t \psi_{rv} \quad (2.2)$$

Cette étape est une conséquence de l'*approximation Born-Oppenheimer*, où les électrons s'adaptent instantanément au mouvement du noyau. Cependant, tout changement de configuration électronique exerce une force sur les noyaux. Ainsi, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2M} \frac{1}{\psi_t} \left[\frac{\partial^2 \psi_t}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi_t}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi_t}{\partial Z^2} \right] - \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi_{rv}} \left[\frac{\partial^2 \psi_{rv}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_{rv}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_{rv}}{\partial z^2} \right] \\ + V(x, y, z) = E \quad (2.3) \end{aligned}$$

où X, Y et Z sont la position du centre de masse, x, y et z sont les coordonnées réduites de m_1 et de m_2 , M est la masse totale et μ est la masse réduite. Dans le détail, les transformations sont :

$$\begin{aligned} X &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} & x &= x_2 - x_1 & \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \\ Y &= \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} & y &= y_2 - y_1 & M &= m_1 + m_2 \\ Z &= \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} & z &= z_2 - z_1 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Le potentiel de l'équation (2.3) correspond en fait à la partie *électronique* des interactions du système. Ensuite, le premier terme de cette équation ne dépend que de X, Y et Z et représente la partie *translation*. Les deux derniers termes dépendent uniquement de x, y et z et correspondent à la partie *rotation-vibration*. Étant indépendantes, ces deux parties égalent des constantes différentes, dont la somme vaut l'énergie totale : $E = E_t + E_{rv}$. En

regardant seulement la partie contenant la vibration, il ne reste que :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi_{rv}} \left[\frac{\partial^2 \psi_{rv}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_{rv}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_{rv}}{\partial z^2} \right] + V(x,y,z) = E_{rv} \quad (2.5)$$

La suite du développement est plus facile si nous passons aux coordonnées sphériques, à condition que la fonction rotation-vibration soit séparable :

$$\psi_{rv} = \psi_{rot} \cdot \psi_{vib} = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \cdot R(r) \quad (2.6)$$

L'équation (2.5) s'écrit maintenant :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\Theta\Phi \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R\Phi}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{R\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \right] + V(r)R\Theta\Phi = E_{rv}R\Theta\Phi \quad (2.7)$$

Puis, après réarrangement des termes, l'équation (2.7) devient :

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} [E_{rv} - V(r)] = 0 \quad (2.8)$$

Or, il s'avère que le troisième terme ne dépend que de Φ et de ϕ . Il est donc égal à une constante dont la valeur, $-m^2$, nous est fournie par la mécanique quantique. En effectuant ce remplacement et en divisant par $\sin^2 \theta$, l'équation (2.8) devient :

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E_{rv} - V(r)] + \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = 0 \quad (2.9)$$

Encore une fois, l'équation est divisée en deux parties indépendantes, chacune étant égale à une constante. Les deux premiers termes forment la vibration en R et r , alors que

les deux autres forment la rotation en Θ et en θ . La mécanique quantique nous simplifie la tâche en nous apprenant que la partie rotation égale la constante $-J(J+1)$. Nous obtenons ainsi :

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E_{rv} - V(r)] - J(J+1) = 0 \quad (2.10)$$

Jusqu'ici, l'équation est pratiquement exacte. Par contre, nous n'avons pas encore spécifié le potentiel. Intervient donc la seconde approximation, où nous supposons que le potentiel harmonique :

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (2.11)$$

où r_e est la position d'équilibre et k est la constante de rappel. L'équation (2.10) prend maintenant la forme :

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left[E_{rv} - \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \right] R - J(J+1)R = 0 \quad (2.12)$$

Nous ne détaillerons pas la solution de l'équation (2.12), mais nous écrivons que dans une très bonne approximation, les solutions sont de la forme :

$$\Psi_\nu = N_\nu H_\nu e^{-\frac{1}{2} \kappa q^2} \quad (2.13)$$

avec

$$\kappa = \sqrt{\mu k / \hbar} \quad (2.14)$$

où H_ν est un polynôme d'Hermite, N_ν est la constante de normalisation et $q = (r - r_e)$ est la coordonnée normale, qui représente donc également un mode normal de vibration. Finalement, ν est le nombre quantique de vibration. Plus précisément, les deux premières

solutions de l'équation (2.12) sont :

$$\Psi_0 = \left(\frac{\kappa}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\kappa q^2} \quad (2.15)$$

$$\Psi_1 = \left(\frac{4\kappa^3}{\pi}\right)^{1/4} q e^{-\frac{1}{2}\kappa q^2} \quad (2.16)$$

dont l'énergie est :

$$E_v = (v + 1/2) h\omega \quad (2.17)$$

avec

$$\omega = (\pi/2) \sqrt{k/\mu} \quad (2.18)$$

Nous soulignons que l'approximation harmonique fonctionne très bien pour les petits nombres quantiques de vibration, soit $v = 0, 1, 2, 3, 4$; mais que pour $v > 4$, une correction serait souhaitable. Or, il s'avère que les transitions de l'état 0 à l'état 1 sont grandement favorisées par rapport aux autres transitions, ce qui suffit à justifier notre approximation. Par ailleurs, un potentiel plus réaliste est le potentiel de Morse, qui devient plus impor-

tant pour le calcul des modes de rotation et qui permet d'expliquer le changement de volume en fonction de la température des solides (voir la Figure 2.1). Un calcul d'énergie avec le potentiel de Morse mènera à une correction de l'énergie harmonique par un terme croisé rotation-vibration, qui rend compte de l'effet centrifuge dans les vibrations.

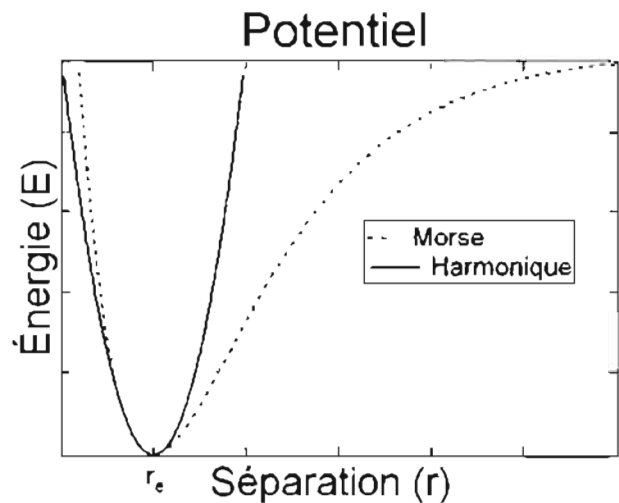


Figure 2.1: Tracé comparatif entre le potentiel harmonique (approximatif) et celui de Morse (plus réaliste).

2.1.2 Symétrie et vibration

La théorie des groupes nous apprend qu'un groupe de symétrie est défini par ses représentations irréductibles. Ce fait est intéressant, puisque toutes les molécules appartiennent à un groupe particulier de symétrie ponctuel¹. De plus, une molécule possède $3n - 6$ modes normaux de vibration, qui proviennent des 3 degrés de liberté pour chacun des n atomes, moins les 3 degrés de liberté de translation de la molécule complète et moins les 3 autres pour la rotation (une molécule linéaire n'a que $3n - 5$ modes normaux, car la rotation autour de l'axe d'une telle molécule n'est pas un degré de liberté). Le plus important, c'est que *chacun de ces modes normaux de vibration correspond à une représentation irréductible du groupe de symétrie auquel appartient la molécule*. Il peut s'avérer que plusieurs modes normaux différents correspondent à une même représentation. Ceci explique pourquoi certaines représentations ne sont pas observées expérimentalement, bien qu'elles soient permises en Raman ou en infrarouge, ou les deux. De plus, avec l'aide d'une table de caractère, nous pouvons déduire les modes normaux d'une molécule, et ce faisant, leur symétrie.

2.1.3 Diffusion Raman

2.1.3.1 Description générale

La diffusion Raman est une interaction lumière-matière, où les photons donnent (re-tirent) de l'énergie à la matière en excitant (désexcitant) des modes normaux de vibration. L'énergie d'un mode étant directement proportionnelle à sa fréquence, nous pouvons connaître les vibrations excitées en mesurant le changement en énergie des photons diffusés par l'échantillon. L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde de la lu-

¹Bien que parfois, le groupe de symétrie auquel appartient une molécule soit $C1$, c'est-à-dire *aucune* symétrie. Ceci est rarement le cas pour de petites molécules, mais est de plus en plus vrai lorsque la taille et la complexité d'une molécule gagnent en importance.

mière utilisée², puisque c'est le *changement* de longueur d'onde qui est important. Pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut envoyer une source très intense de lumière monochromatique sur l'échantillon, qui peut être, ou non, en solution. Évidemment, un laser représente la source idéale. Par la suite, il faut mesurer l'intensité de la lumière diffusée en fonction du nombre d'onde. Les données resteront toutefois difficilement interprétables tant que les nombres d'onde mesurés ne seront pas recentrés autour de celui de la lumière source. Une source intense de lumière est rendue nécessaire par le manque d'efficacité du processus : seulement un photon sur mille sera affecté. Il est possible de grandement améliorer l'efficacité de la diffusion en utilisant la technique dite de "Raman résonnant", c'est-à-dire d'exciter l'échantillon avec une énergie correspondante à une raie d'absorption. Par contre, pour ne pas saturer le détecteur, il est préférable de choisir une source dont la longueur d'onde est hors du spectre d'absorbance de l'échantillon. En effet, vu l'inefficacité du processus, il faut utiliser des détecteurs très sensibles ; alors si l'échantillon était luminescent dans les longueurs d'onde étudiées, le détecteur serait complètement saturé, ou alors le surplus de photons causé par la diffusion Raman serait complètement négligeable par rapport au nombre de photons émis par photoluminescence.

Nous allons maintenant traiter mathématiquement le problème de la diffusion Raman. La théorie quantique du problème est très complexe, surtout lorsqu'elle se veut exhaustive et qu'elle tente d'intégrer tous les phénomènes reliés³. Nous utilisons donc l'approche classique, qui est suffisante pour comprendre le phénomène et faire des expériences. Pour un traitement plus en profondeur, nous invitons le lecteur enthousiaste à consulter l'ouvrage en quatre tomes édité par Cardona, ainsi que les références qui s'y trouvent [5].

²Le fait que la lumière diffusera inélastiquement est indépendant de la longueur d'onde, bien que la section efficace du processus, quant à elle, varie avec λ^{-4} .

³*i.e.* : Raman résonnant, diffusion Raman par phonons optiques, par phonons accoustiques, par plasmons, Raman de premier et deuxième ordre, diffusion Raman électronique ... *etc.*

2.1.3.2 Théorie classique

Tout commence par le fait suivant : une molécule placée dans un champ électrique oscillant voit sa distribution électronique périodiquement perturbée. Un moment dipolaire oscillant qui réémettra de la lumière est donc induit. Ceci est la cause derrière toute diffusion. Ce que l'on nomme *effet Raman* est la partie de la radiation réémise lorsque la polarisation est proportionnelle au champ électrique inducteur. En d'autres termes :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.19)$$

où \vec{P} est la polarisation (soit le moment dipolaire par unité de volume), α est la polarisabilité et \vec{E} est le champ électrique extérieur. généralement, et particulièrement lorsqu'il correspond à de la radiation lumineuse, le champ électrique inducteur peut s'écrire en fonction du temps et de sa fréquence :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.20)$$

Ainsi, la polarisation sera :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.21)$$

Ensuite, nous pouvons expliciter la polarisabilité α comme étant la somme de la polarisabilité statique, α_0 , et des termes ayant la dépendance en temps suivant les fréquences normales ν_n du système à l'étude. C'est-à-dire :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \alpha_n \cos 2\pi\nu_n t \quad (2.22)$$

En fait, les ν_n représentent les *modes normaux* du système, qui peuvent être des vibrations ou des rotations moléculaires, des vibrations d'un réseau cristallin ou même des

fréquences acoustiques d'un solide. En rassemblant les équations (2.19), (2.20) et (2.22), nous obtenons :

$$\vec{P} = \vec{E}_0 \alpha_0 \cos 2\pi \nu t + \vec{E}_0 \sum \alpha_n \cos 2\pi \nu_n t \cos 2\pi \nu t \quad (2.23)$$

Après transformation par l'identité trigonométrique :

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{ \cos(A + B) + \cos(A - B) \} \quad (2.24)$$

l'équation (2.23) devient :

$$\vec{P} = \vec{E}_0 \alpha_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \sum \alpha_n \{ \cos 2\pi(\nu - \nu_n)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_n)t \} \quad (2.25)$$

L'équation (2.25) rend bien les trois points qualitatifs remarquables de l'effet Raman. D'abord, le premier terme, dominant, représente la diffusion Rayleigh. Ensuite, chacune des composantes α_n donne lieu à de la diffusion Raman de fréquence $(\nu - \nu_n)$ et $(\nu + \nu_n)$, qui représentent les raies Stokes et anti-Stokes, respectivement.

2.1.3.3 Effet d'un milieu cristallin

Nous pouvons également regarder l'équation (2.25) sous l'angle d'une loi de conservation. En supposant qu'un laser de fréquence ω_L et de vecteur d'onde \vec{k}_L est utilisé pour exciter l'échantillon et que les photons diffusés ont une fréquence ω_D associée au vecteur d'onde \vec{k}_D , nous pouvons définir la *fréquence de diffusion* ω par :

$$\omega = \omega_L - \omega_D \quad (2.26)$$

De la même manière, nous définissons le *vecteur d'onde de diffusion* \vec{k} :

$$\vec{k} = \vec{k}_L - \vec{k}_D \quad (2.27)$$

Il est bien connu que la fréquence d'un photon est associée à son *énergie*, tandis que son vecteur d'onde est relié à sa *quantité de mouvement*, et que ces deux quantités sont reliées par :

$$|\vec{k}| = \frac{\omega n(\omega)}{c} \quad (2.28)$$

où n est l'indice de réfraction et c est la vitesse de la lumière. Toute diffusion inélastique se doit de satisfaire à la fois la conservation d'énergie (l'équation (2.26)) et de quantité de mouvement (l'équation (2.27)).

Jusqu'ici, nous avons seulement mis en évidence la conservation d'énergie déjà incluse dans l'équation (2.25), et introduit l'équation (2.27), qui n'a pas été nécessaire pour expliquer l'effet Raman en général. Le terme clé est *en général*, car la diffusion Raman, lorsque produite par un cristal, est soumise à plus de contraintes que lorsque produite par un gaz ou un liquide. En effet, un cristal est une région de matière organisée périodiquement dans l'espace, et cette organisation amène un degré d'ordre supérieur, avec toutes les contraintes que cela implique. Sans entrer dans les détails⁴, il suffit de dire que dans le cas d'un réseau périodique, un traitement par analyse de Fourier est favorable.

Il en découle que les modes de vibrations normaux comprennent également les vibrations des atomes ou des molécules par rapport à leur position d'équilibre sur un site du réseau. Un mode normal de vibration se nomme maintenant *phonon*, auquel nous pouvons assigner une quantité de mouvement et une fréquence propre, ce qui, effec-

⁴Pour le lecteur intéressé par le sujet, la physique de la matière condensée est la discipline qui étudie ce genre de phénomène ; nous lui recommandons de consulter le livre de Ashcroft et Mermin [1] et celui de Kittel [17].

tivement, fait des phonons des quasiparticules et permet donc de traiter l'interaction lumière-matière comme une collision photon-phonon. De plus, les effets de la présence de voisins périodiques dans un réseau peuvent être pris en compte en introduisant la *quantité de mouvement du cristal* $\hbar\vec{K}$. Les phonons permis dans un cristal peuvent être exprimés en terme de ce vecteur, et sont représentés par une relation de dispersion à laquelle est associée une fréquence ω_K pour chaque valeur de \vec{K} . Ainsi, de par la présence d'un réseau périodique, les lois de conservation deviennent :

$$\vec{k} = \vec{K} \quad (2.29)$$

$$\omega = \omega_K \quad (2.30)$$

Pour des processus d'ordre supérieur, c'est-à-dire lorsque plus d'un phonon est impliqué, il faut simplement remplacer \vec{k} et ω par la somme des vecteurs d'onde et des fréquences des tous les phonons impliqués.

2.1.3.4 Polarisation des modes

Nous revenons maintenant à l'équation (2.19). Prise comme telle, elle prédit que la polarisation doit suivre la même direction que le champ électrique, ce qui est en désaccord avec les observations expérimentales qui démontrent une dépendance angulaire, ainsi qu'une certaine polarisation pour les diffusions Rayleigh et Raman. Ceci s'explique par le fait que la polarisabilité est en réalité un *tenseur*. L'équation (2.19) devrait se lire :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

À ce stade, il importe de mentionner que du point de vue classique, contrairement au

point de vue quantique, le tenseur $\bar{\alpha}$ est réel et symétrique (*i.e.* : $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \in \mathfrak{R}$). De plus, il est possible de mesurer les éléments de polarisabilité α_{ij} séparément à l'aide d'un polariseur, d'un analyseur et en tournant l'échantillon de manière appropriée⁵. D'ailleurs, la diffusion est polarisée lorsque les éléments croisés sont différents (*i.e.* : $\alpha_{ij} \neq \alpha_{kl}$; $i, j \neq k, l$).

2.1.3.5 Intensité diffusée

Nous terminons cette section par une formule qualitative, sans dérivation, qui donne l'intensité du signal que nous nous attendons de mesurer dans une expérience de diffusion Raman typique :

$$I = I(I_L, \Omega, T, (v_L \pm v_{a \rightarrow b})^4) \quad (2.32)$$

Premièrement, l'intensité du signal est bien sûr directement reliée à celle du laser, I_L . Il faut tout de même faire attention lors d'une expérience à ne pas envoyer trop de puissance sur l'échantillon, au risque de le dégrader. En effet, il arrive que l'échantillon brûle simplement, mais que parfois, d'autres effets plus subtils qui affectent tout de même la réponse se produisent, par exemple : l'échauffement, l'oxydation ou le changement de phase de l'échantillon.

Deuxièmement, Ω est l'angle solide de la diffusion recueillie, qui comprend la grandeur *et* la direction, car le nombre de photons recueilli est important, tout comme les effets de polarisation.

Troisièmement, la température T joue un rôle, bien que non linéaire : à basse température, la photoluminescence est plus faible, diminuant l'intensité absolue du signal, tout en augmentant du même coup l'intensité relative au bruit de fond, alors qu'à haute température, les pics sont élargis par l'agitation thermique. De plus, le facteur de Bose-

⁵Évidemment, tourner un gaz ou un liquide est inutile ; dans ce cas, les mesures donneront la moyenne des valeurs de polarisabilité.

Einstein, qui varie avec la température, entre dans l'équation. Son effet est limité, mais il est facile à calculer, donc facile à éliminer dans nos analyses.

Quatrièmement, l'intensité est proportionnelle à la quatrième puissance de la fréquence du laser, ν_L . Cette fréquence est légèrement modulée par la fréquence du mode normal de la transition en question, $\nu_{a \rightarrow b}$. En effet, les fréquences lasers utilisées sont généralement dans le visible, de l'ordre de 10^4 cm^{-1} , alors que la fréquence des modes normaux est comprise entre 10^1 cm^{-1} et 10^3 cm^{-1} . C'est pourquoi il est préférable d'utiliser la lumière la plus énergétique possible. Il faut toutefois faire attention de ne pas trop s'approcher des énergies où l'absorption de l'échantillon devient importante, afin d'éviter la réémission subséquente, qui risque de noyer le signal Raman.

Finalement, les intensités des raies Stokes et anti-Stokes sont reliées par le facteur de Boltzmann :

$$\text{Stokes/anti-Stokes} = \left(\frac{\nu_L - \nu_{a \rightarrow b}}{\nu_L + \nu_{a \rightarrow b}} \right)^4 e^{-hc\nu_{a \rightarrow b}/kT} \quad (2.33)$$

où h et k sont les constantes de Planck et de Boltzmann, respectivement, c est la vitesse de la lumière et T est la température. Cette équation reflète simplement le fait que puisque une raie anti-Stokes est une *désexcitation* du système, il est normal que son intensité soit proportionnelle au taux de population de cet état excité, qui lui dépend uniquement de l'agitation thermique.

2.1.4 Règles de sélection

Par la mécanique quantique, on peut montrer qu'une probabilité de transition est généralement proportionnelle à :

$$P_{\nu\nu'} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\nu'}^* \hat{O} \psi_{\nu} d\tau \quad (2.34)$$

Dans cette équation, les ψ sont des fonctions d'onde, les ν étant leurs niveaux quantiques associés et \hat{O} est un opérateur quelconque. Il est possible de faire des transitions plus complexes, voire en chaîne, dans l'équation précédente, mais le principe reste le même. Alors pour l'instant, limitons-nous à la transition $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$. Ensuite, dans notre cas, les ψ sont des fonctions d'onde de vibration. Ces fonctions sont réelles, donc $\psi^* = \psi$. De plus, comme nous l'avons vu à la section 2.1.3.2, la transition Raman dépend de la polarisabilité α . En fait, la polarisabilité est l'*opérateur* de la transition, que nous devrions plutôt noter $\hat{\alpha}$. Enfin, pour connaître l'amplitude d'une telle probabilité, il faudrait résoudre l'intégrale. Mais dans le contexte d'une règle de sélection, nous nous intéressons seulement à la *possibilité* qu'il y ait transition. Ainsi, tout ce qui importe est de savoir si $P_{\nu\nu'}$ est nul ou non. Pour ce faire, il suffit de regarder la symétrie Σ :

$$P_{01} \propto \Sigma\{\psi_1\} \cdot \Sigma\{\hat{\alpha}\} \cdot \Sigma\{\psi_0\} \quad (2.35)$$

En se rappelant de l'équation (2.15), nous savons que la fonction d'onde à l'état fondamental est totalement symétrique. Donc que :

$$\Sigma\{\psi_0\} = 1 \quad (2.36)$$

Puis, l'équation (2.16) nous rappelle que la fonction d'onde au premier état excité possède les symétries de chacun de ses modes normaux de vibration (q_i). C'est-à-dire :

$$\Sigma\{\psi_1\} = \Sigma\{q_i\} \quad (2.37)$$

Enfin, pour savoir si la transition est permise, il ne manque plus qu'à connaître la symétrie de l'opérateur de polarisation. Il s'avère⁶ que les éléments de la polarisabilité

⁶Une dérivation complète se trouve en appendice du livre de Wilson, Decius et Cross [32].

possèdent les symétries d'un déplacement d'ordre 2 :

$$\Sigma\{\hat{\alpha}\} = \Sigma\{x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz\} \quad (2.38)$$

Ces symétries sont disponibles dans toute bonne table de caractères. Des exemples d'application de ces règles ainsi que des tables de caractères se trouvent dans le livre de Harris et Bertolucci [14].

Nous pouvons résumer les règles de sélection par l'énoncé suivant :

Une transition sera permise en diffusion Raman si sa polarisabilité varie avec une vibration, qu'elle soit intermoléculaire ou intramoléculaire.

2.2 TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES À LA FRANCK-CONDON

Faire de la spectroscopie implique d'envoyer de la lumière sur un échantillon. Ce faisant, beaucoup de phénomènes peuvent se produire. Cependant, les plus dominants sont, de loin, l'absorption et la réémission des photons au moyen des transitions électroniques. Par ailleurs, les vibrations moléculaires jouent un rôle important dans ces transitions. Mais pour bien comprendre le rôle des vibrations, il faut connaître le contexte électronique. C'est pourquoi nous introduisons un modèle de transitions électroniques, suivant les hypothèses de Franck et de Condon. Enfin, une partie de nos travaux tente de démontrer que, dans certains cas, le modèle de Franck-Condon nécessite une connaissance approfondie du spectre phononique pour prédire de bons résultats.

La théorie qui suit est tirée des références [6, 9, 21, 29]. Notre but est ici de présenter assez de matière pour que le lecteur ait une bonne image du modèle en tête, et pour qu'il comprenne le cadre de nos expériences avec les oligothiophènes. Nous ne désirons cependant pas alourdir inutilement ce mémoire avec un surplus de théorie.

2.2.1 Approximation Born-Oppenheimer

Comme nous l'avons mentionné au début de la section 2.1.1, l'*approximation Born-Oppenheimer*, dans le contexte d'une vibration entre deux atomes, consiste à dire que les électrons sont beaucoup plus rapides que les noyaux. Autrement dit, les électrons réagissent instantanément au mouvement des noyaux. De plus, lorsqu'un électron change d'état, sa configuration spatiale change. *Cette nouvelle configuration a une incidence sur les forces interatomiques qui fait changer la distance d'équilibre entre les deux atomes.* Ainsi, suivant ces affirmations, il devient possible de considérer que les noyaux évoluent dans plusieurs potentiels effectifs, générés par leur interaction coulombienne, et que chaque potentiel effectif correspond à un niveau électronique différent. Ceci est montré sur la Figure 2.2, où les potentiels effectifs ont la forme des potentiels de Morse en fonction des coordonnées normales, $q = (r - r_e)$, telles qu'introduites précédemment (section 2.1.1).

2.2.2 Approximation Franck-Condon

La Figure 2.2 contient beaucoup plus que seulement les potentiels effectifs des noyaux. Nous pouvons y voir les niveaux vibrationnels associés à ces potentiels, qui correspondent aux différentes énergies de rotation-vibration. Les lignes pointillées sont des probabilités de présence, obtenues en mettant au carré les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger. L'*approximation Franck-Condon* est essentiellement une reprise de l'approximation Born-Oppenheimer : puisque les processus liés aux électrons sont beaucoup plus rapides que ceux liés aux vibrations, une transition électronique radiative, que ce soit l'absorption ou l'émission de photon, sera verticale dans un graphique où l'abscisse est la coordonnée normale. Par la suite, les noyaux relaxeront vers leur état vibrationnel d'équilibre. Cette relaxation mène parfois à un changement d'état électronique sans émission de radiation, tel qu'illustré. En général, ce processus de relaxation

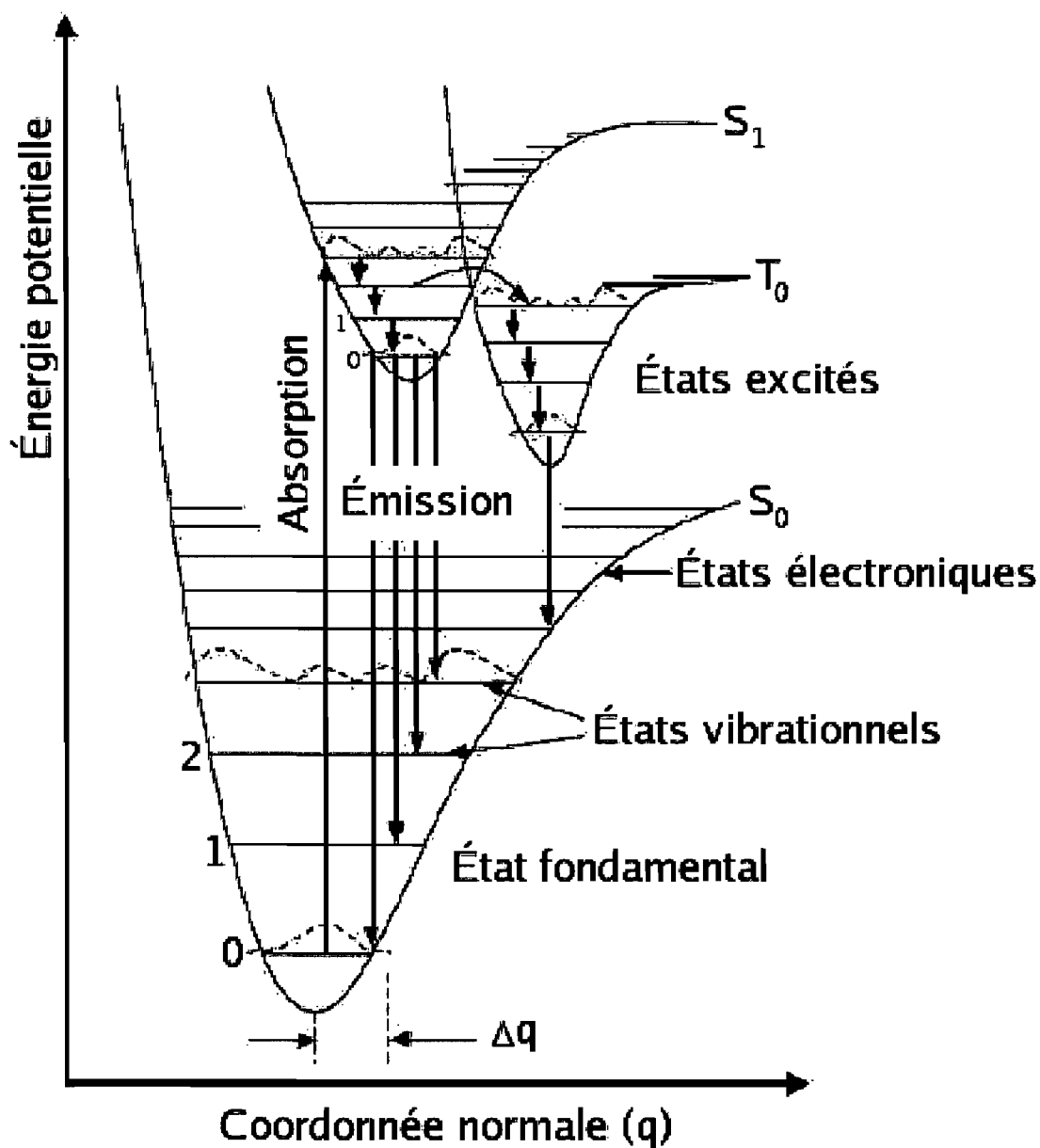


Figure 2.2: Modèle Franck-Condon des transitions électroniques. On y voit différents niveaux électroniques — les potentiels effectifs, ainsi que des sous-niveaux à l'intérieur des potentiels — les états vibrationnels. Les courbes pointillées représentent la densité de probabilité de présence. Il est à noter que les transitions électroniques sont radiatives et verticales, contrairement aux relaxations vibrationnelles. Image adaptée de [9].

est assez rapide pour que nous utilisons la *loi de Kasha* : toute transition électronique se fait à partir du niveau vibrationnel le plus bas.

Mathématiquement, nous partons de la règle d'or de Fermi, qui exprime le taux de transition d'un état initial vers un état final :

$$\tau_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | H_I | \psi_i \rangle^2 \delta(E_f - E_i) \quad (2.39)$$

où l'hamiltonien d'interaction est donné en fonction du champ électrique oscillant de la lumière et de l'opérateur du moment dipolaire électrique :

$$H_I = \hat{p} \cdot \vec{E}(t) \quad (2.40)$$

Pour un champ électrique de la forme $\vec{E}(t) = \vec{E}_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$, où ω est la fréquence de la lumière, il est possible de démontrer que l'équation (2.39) devient :

$$\tau_{fi} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\vec{E}_0|^2 |\mu_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega) \quad (2.41)$$

Dans cette équation, le + est pour l'absorption et le - est pour l'émission de photon. Le moment dipolaire électrique, μ , est défini par son opérateur :

$$\mu_{fi} = \langle \psi_f | \hat{p} | \psi_i \rangle \quad (2.42)$$

Ici, le principe de Franck-Condon s'applique en séparant la fonction d'onde totale $|\psi_a\rangle$, associée à l'état électronique a , en une partie électronique, $|\phi_a; q_\xi\rangle$, normalisée par la coordonnée normale q_ξ , et une partie de coeur, $|\chi_a\rangle$, qui comprend les noyaux et les électrons de coeur. Le principe s'applique également à l'opérateur du moment dipolaire électrique, qui est redéfini avec une partie électronique et une partie de coeur. Nous avons

donc :

$$|\psi_a\rangle = |\phi_a; q_\xi\rangle |\chi_a\rangle \quad (2.43)$$

$$\hat{p} = \hat{p}_e + \hat{p}_c \quad (2.44)$$

En mettant ces trois dernières équations ensembles, nous obtenons :

$$\langle \psi_f | \hat{p} | \psi_i \rangle = \langle \phi_f; q_\xi | \hat{p}_e | \phi_i; q_\xi \rangle \langle \chi_f | \chi_i \rangle + \langle \phi_f; q_\xi | \phi_i; q_\xi \rangle \langle \chi_f | \hat{p}_c | \chi_i \rangle \quad (2.45)$$

Puisque les fonctions électroniques sont orthonormées, le terme $\langle \phi_f; q_\xi | \phi_i; q_\xi \rangle$ est nul.

Le résultat net de l'approximation Franck-Condon est donc :

$$\mu_{fi} = \mu_{fi}^e \langle \chi_f | \chi_i \rangle \quad (2.46)$$

En d'autres termes, seule la composante électronique du moment dipolaire électrique est importante. De plus, le terme $\langle \chi_f | \chi_i \rangle$ est mieux connu comme étant la racine des *facteurs de Franck-Condon*. Ce terme représente le recouvrement des fonctions d'onde de coeur. Ceci implique que les transitions les plus probables sont celles où les fonctions d'onde se recouvrent le plus. Ensuite, les facteurs de Franck-Condon peuvent être associés à :

$$|\langle \chi_f | \chi_i \rangle|^2 = \frac{e^{-S} S^N}{N!} \quad (2.47)$$

où N est l'indice du sous-niveau vibrationnel et S est le *facteur de Huang-Rhys*, défini par :

$$S = \frac{M \omega_{vib}}{2\hbar} (\Delta Q)^2 \quad (2.48)$$

Le facteur de Huang-Rhys est intéressant, car il dépend directement des quantités impliquées dans un état vibrationnel. M est la masse totale des atomes qui vibrent, ω_{vib} , leur

fréquence et $\Delta Q = Q_f - Q_i$, l'étirement causé par le changement d'état électronique. Si nous rassemblons maintenant nos définitions et nos approximations dans l'équation du taux de transfert (les équations 2.41, 2.46, 2.47 et 2.48), nous obtenons notre résultat final :

$$\tau_{if} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\vec{E}_0|^2 |\mu_{fi}^e|^2 \sum_{N_f} \frac{e^{-S} S^{N_f}}{N_f!} \delta(E_p - E_{fi} \pm N_f \hbar \omega_{vib}) \quad (2.49)$$

où E_p est l'énergie du photon et E_{fi} , celle de la transition électronique. La somme se fait sur les niveaux vibrationnels de l'état final N_f , l'état initial étant toujours $N_i = 0$, suivant la loi de Kasha. Ce résultat est très important, car il représente, essentiellement, les spectres d'absorption (+) et d'émission (-) du système. Enfin, plus particulièrement pour nos travaux, l'intérêt se situe au niveau de la dépendance en ω_{vib} . Selon cette équation, une seule valeur effective de ω_{vib} , parmi tous les modes normaux disponibles, est nécessaire pour prédire le comportement optique d'un système. Plus loin, au chapitre 5, nous tenterons de montrer que ce n'est pas toujours le cas. En effet, dans ce chapitre, il est question des oligothiophènes, qui ont la propriété de changer de structure macromoléculaire sous l'effet de la température. Ce changement de structure est accompagné d'un changement radical de photoluminescence et de d'absorption. Puisque le seul paramètre de l'équation (2.49) tenant compte de la structure est ω_{vib} , il s'en suit qu'une seule valeur fixe pour ce paramètre est insuffisante pour expliquer les différents spectres de photoluminescences des oligothiophènes. Bien sûr, tout ceci reste dans le contexte de l'équilibre dynamique, c'est-à-dire où les temps de mesure des expériences sont beaucoup plus longs que la durée des phénomènes en question, par opposition à des mesures résolues dans le temps.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres à venir ont été obtenus sur trois montages différents, quoique semblables. Nous expliquons ici les techniques employées et décrivons les appareils utilisés.

3.1 RAMAN SUR LE TRIVISTA

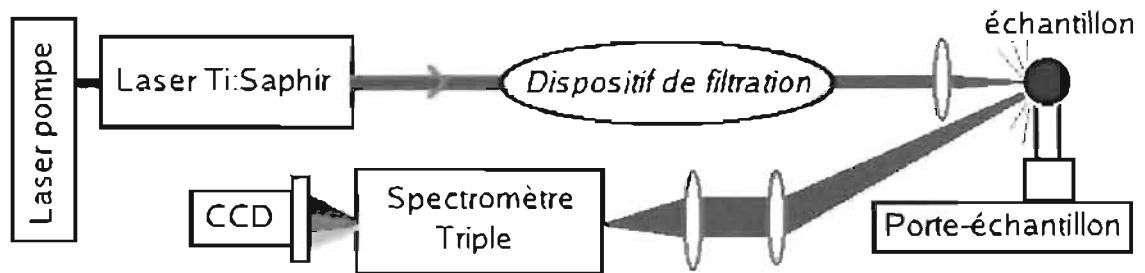


Figure 3.1: Schéma du montage pour l'expérience Raman sur le TriVista. Dans ce montage, le TriVista est le spectromètre triple. L'appareil est situé dans le laboratoire de Richard Leonnelli.

Les mesures Raman effectuées sur les oligothiophènes ont été prises sur le système du TriVista, illustré à la Figure 3.1. D'abord, le laser Verdi-V10 de Coherent produit un faisceau d'une longueur d'onde de 532 nm et d'une puissance pouvant atteindre 10 W, qui énergise le laser titane-saphir. Ce dernier est un Mira-OPO, également de Coherent, et sa longueur d'onde est accordable entre 750–900 nm, avec une puissance maximale variant de 30 mW aux frontières de la gamme accessible, jusqu'à environ 1,4 W à 800 nm. La longueur d'onde choisie est ensuite dirigée vers l'échantillon. Puis, un maximum de lumière diffusée est récoltée par la fente du spectromètre, qui est focalisée sur l'échantillon. La lumière qui sort du laser est polarisée horizontalement, la polarisation à laquelle le spectromètre est le plus sensible. Mais ceci n'a pas tellement d'import-

tance, puisque les échantillons étudiés sont amorphes. Enfin, c'est la rétro-diffusion qui est récoltée dans ce montage. Nous pouvons donc résumer la configuration optique par $Z(-, -)\bar{Z}$ en suivant la notation conventionnelle¹. Le spectromètre (triple), qui est probablement l'appareil le plus important du montage, sinon le plus coûteux, est un TriVista, fabriqué par Princeton Instruments/Acton. Afin de limiter la diffusion Rayleigh, il est utilisé en mode soustractif. Le signal est détecté par une caméra CCD, la iDus de Andor. Ses pixels de 26 microns et le réseau à 1200 r/mm du TriVista permettent d'atteindre une bande passante de 0,325 Å/pixel. Cette très grande précision n'est pas la source des erreurs sur les abscisses de nos graphiques. Il y a une faible incertitude d'environ 3 cm⁻¹ sur la position absolue des pics, ce qui peut provenir des termes non linéaires de la dispersion des réseaux (très difficile à compenser lors de la calibration) ou d'un très petit jeu mécanique de l'appareil ou du montage. En effet, un changement même infime de la position d'un réseau ou de l'échantillon peut faire dévier très légèrement l'angle des faisceaux lumineux qui atteignent le détecteur. Ce genre d'incertitude est très courant en Raman, surtout qu'il n'empêche pas de distinguer deux points séparés d'à peine 1 cm⁻¹.

Quant à l'échantillon, en l'occurrence, une solution de *n*-butanol avec ou sans oligothiophène, il se trouve dans une cuvette de quartz Suprasil, dont le trajet optique fait 1 mm, et qui est supportée par un porte-échantillon, fabriqué sur mesure. Le contrôle de la température se fait par le porte-échantillon, conçu pour exploiter l'effet Pelletier. Les températures atteintes varient entre 5 °C et 90 °C, stables au degré près.

Enfin, mentionnons que la CCD permet de mesurer une certaine fenêtre de longueur d'onde à la fois, qui est généralement plus petite que toute la plage à l'étude. Il faut donc mesurer et rabouter plusieurs fenêtres différentes, en déplaçant chaque fois les

¹Les symboles utilisés suivent le plan cartésien. Le premier symbole, en majuscule, est la direction de propagation du laser. Elle sert de point de référence. Ensuite, viennent entre parenthèses les polarisations (indiquées en minuscules) des faisceaux incident et mesuré. Lorsque les polarisations ne sont pas importantes, on les omet. Enfin, vient la direction de la détection, en majuscule également, où la barre est utilisée pour distinguer la diffusion transmise de la rétro-diffusion.

réseaux du spectromètre. Idéalement, nous faisons en sorte que les fenêtres se recourent pour vérifier que les pics sont bien réels. Par contre, en changeant les longueurs d'onde centrales, l'efficacité des réseaux varie légèrement, ce qui fait en sorte que d'une fenêtre à l'autre, l'intensité peut varier un peu. Notamment, tous les graphiques du chapitre 5 en sont affectés.

3.1.1 Dispositif de filtration spectrale

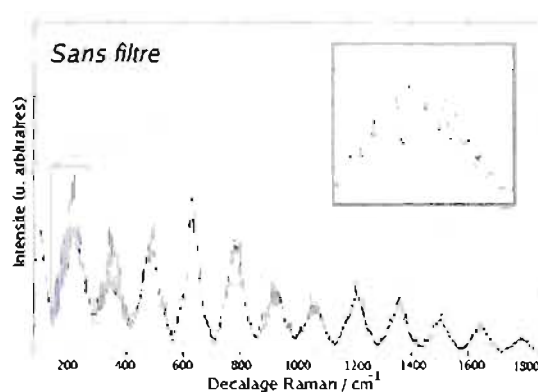


Figure 3.2: Mesure Raman sur un échantillon diffusif, prise sans le filtre. Le signal attendu est complètement masqué par un patron d'interférence. On y voit trois niveaux de périodicité.

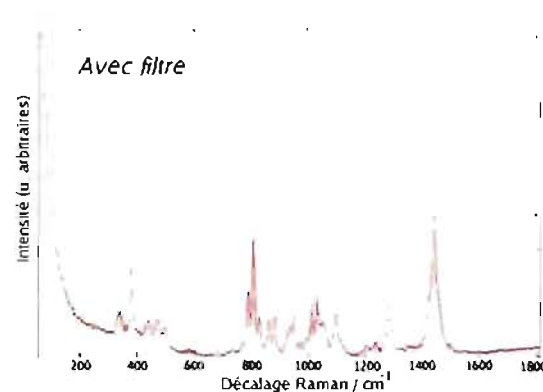


Figure 3.3: Même mesure, mais après avoir installé notre dispositif de filtration spectral. Le patron d'interférence a complètement disparu. L'expert y reconnaîtra la signature Raman du *n*-butanol.

Jusqu'ici, nous n'avons pas mentionné le *dispositif de filtration*. En fait, un tel dispositif ne fait généralement pas partie d'un montage destiné à la spectroscopie Raman. Mais notre échantillon étant particulier, ce dispositif s'est révélé très efficace. Pour mieux comprendre son utilité, il suffit de comparer une mesure prise avant que le filtre ne soit installé, la Figure 3.2, avec une mesure comprenant le filtre, la Figure 3.3. La différence est frappante : la première est un patron d'interférence à trois périodes, alors que la seconde est un très beau spectre Raman (celui du *n*-butanol). Ce qui se passe, c'est qu'à la sortie du Ti:saphir, la lumière n'est pas pure spectrale. En effet, le système qui permet d'accorder la longueur d'onde amplifiée se trouve dans la cavité du laser. Il comporte trois étages de miroirs dichroïques, destinés à éliminer la fluorescence

du cristal aux longueurs d'onde autre que celle désirée. Ces miroirs ne sont bien sûr pas parfaits, et laissent passer une certaine bande de longueur d'onde, qui interfèrent aux trois niveaux de miroirs. Par rapport au laser, l'intensité de la lumière parasite est très négligeable, inférieure d'au moins six ordres de grandeurs. Par contre, elle est comparable à l'intensité du signal Raman. Mais ce seul phénomène ne justifie toujours pas le filtre spectral, puisque les photons parasites n'atteignent généralement pas le spectromètre. Le problème apparaît avec un échantillon qui diffuse beaucoup, comme une solution d'oligothiophènes, qui envoie donc beaucoup de signal parasite, jusqu'à masquer complètement le signal Raman.

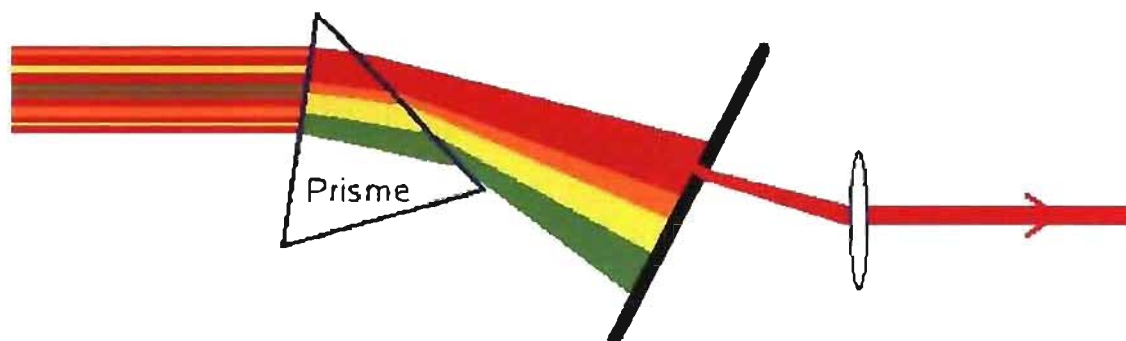


Figure 3.4: Schéma du dispositif de filtration spectrale, utilisé dans le montage du TriVista. Nous avons conçu le dispositif, et nous l'avons installé avec l'aide de Ghaouli Bentoumi.

Pour résoudre le problème, nous avons pensé à simplement utiliser un prisme pour séparer spatialement les longueurs d'onde du laser. Ensuite, il suffit de bloquer l'extérieur du faisceau, qui contient maintenant la lumière parasite, pour ne garder que son centre, qui contient la longueur d'onde centrale. Un iris, c'est-à-dire une fente circulaire ajustable, est particulièrement pratique, puisqu'il permet de contrôler le niveau de filtration spatialement. Il y a une limite à la séparation spatiale des longueurs d'onde, et il faut donc trouver un compromis entre puissance et pureté du laser. Le faisceau est finalement collimaté avant de poursuivre son trajet optique. Le schéma du dispositif se trouve à la Figure 3.4. Afin de trouver la distance idéale entre le prisme et la fente, nous

avons effectué quelques calculs. Nous nous sommes basés sur la loi de Snell-Descartes et le fait que l'indice de réfraction varie avec la longueur d'onde. Nos résultats sont représentés à la Figure 3.5. Le problème du filtre spectral comporte beaucoup de paramètres que nous avons dû fixer. Certains paramètres ont été choisis parce qu'ils sont difficilement accordables dans notre

montage. Il s'agit de la longueur d'onde centrale d'excitation, qui est de 749 nm, de la largeur du faisceau laser, qui fait 1 mm et du verre SF10 formant le prisme, que nous avons choisi pour son indice de réfraction élevé, soit environ 1,7. Les autres paramètres, facilement accordables, sont

notre tolérance, c'est-à-dire la largeur de bande spectrale désirée, que nous avons choisie d'être 4 nm (les longueurs d'ondes d'excitation prévues sont donc de 749 ± 2 nm), la largeur

de la fente, l'angle d'incidence du faisceau laser sur le prisme et la distance entre le prisme et la fente. C'est pourquoi nous avons calculé la distance entre la fente et le prisme en fonction de l'angle d'incidence du faisceau sur le prisme, et ce, pour plusieurs largeurs de fente différentes. Sur le graphique, les angles où la distance est nulle correspondent à une réflexion totale interne et le laser ne sort pas du prisme par la face prévue. Cette figure nous apporte surtout une information qualitative : afin de bien filtrer, il faut utiliser la plus petite fente possible le plus loin possible et orienter le laser le plus près possible de la réflexion totale interne.

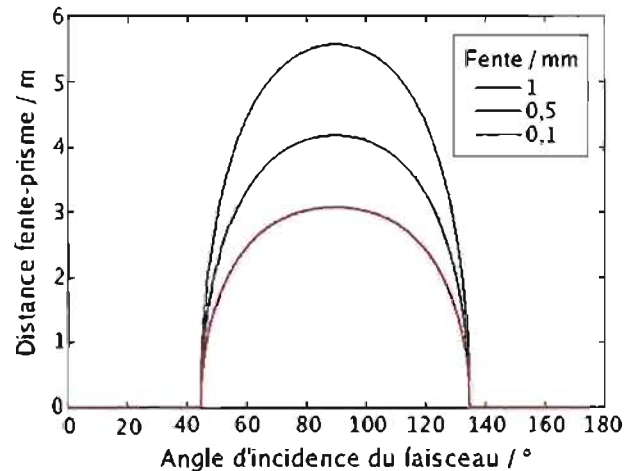


Figure 3.5: Calcul de la séparation optimale entre le prisme et la fente pour obtenir le niveau de filtration spectral désiré. Nous avons fixés les paramètres suivant : la longueur d'onde centrale d'excitation (749 nm), la largeur de bande désirée (4 nm), la largeur du faisceau (1 mm) et la largeur de la fente (trois exemples).

3.2 MICRO-RAMAN ET MICROPHOTOLUMINESCENCE SUR LE RENISHAW

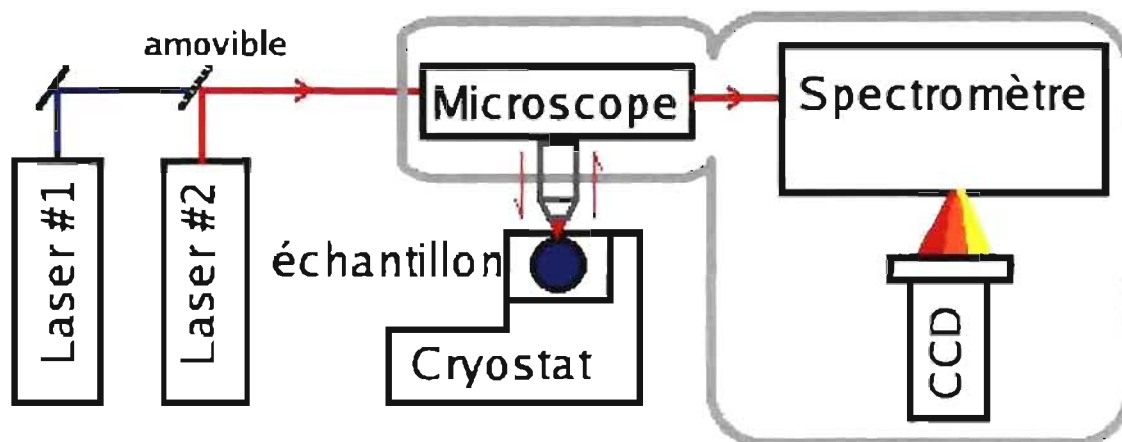


Figure 3.6: Schéma du montage pour les expériences micro-Raman et microphotoluminescence sur le Renishaw. Les parties dans la bulle grise sont toutes regroupées sous un même boîtier. Elles constituent le Renishaw. L'appareil est situé dans un laboratoire du département de chimie, sous la responsabilité de Samir Élouatik.

Les mesures Raman et les mesures de photoluminescence de tous les échantillons du chapitre 4, soit le C_{60} , les MOF, les 6BrT et leurs composés, ont été prises sur le Renishaw, dont le montage est illustré à la Figure 3.6. Contrairement au montage du TriVista, il ne possède pas de laser accordable. C'est pourquoi il a plusieurs lasers au départ, avec des miroirs amovibles² qui permettent de choisir la source pour l'expérience. Le premier laser, un 163-C1210, par Spectra-Physics, d'une puissance de 20 mW à 488 nm, nous a servi pour la photoluminescence ; alors que le second, un Renishaw Diode Laser NIR785, qui opère à 785 nm et qui génère une vingtaine de milliwatts de puissance, était utilisé pour le Raman. Le faisceau laser choisi est focalisé sur l'échantillon avec un objectif de microscope, ce qui nous permet de viser des échantillons microscopiques. Ceci était nécessaire dans notre cas, car nos cristaux ne dépassaient jamais 100 microns de largeur. Ensuite, la lumière diffusée est recueillie par le même objectif, avant d'être envoyée vers le spectromètre. Effectivement, la géométrie optique est $Z(-, -)\bar{Z}$. Puis,

²La réalité est légèrement plus complexe, mais l'idée est la même.

la caméra CCD mesure le flux de photons. Contrairement au montage du TriVista, où les réseaux se déplacent entre les mesures, qui sont prises de manière fixe, les réseaux du Renishaw bougent en continu et balayent la plage demandée. C'est la technique du *synchro-scan*. Le microscope, le spectromètre et la caméra sont tous regroupés sous un même boîtier ; ils forment l'appareil inVia Reflex, de Renishaw. Le porte-échantillon, qui se trouve être le plateau du microscope, peut accommoder un cryostat spécialement conçu, soit le modèle THMS, de Linkam, qui fonctionne avec un doigt froid, nourri à l'azote liquide. C'est pourquoi nous n'avons pu descendre sous la barre des 80 K dans nos mesures en température. De plus, le contrôle de température n'est pas très précis sur ce dispositif : il fluctue constamment de ± 7 degrés autour de la valeur désirée. Ce qui est très contraignant, sachant qu'une transition de phase du C_{60} s'opère à 250 K, avec une largeur d'environ 2 K. Pour concentrer le faisceau laser, plusieurs objectifs de microscopes sont offerts. Dans nos expériences, nous avons utilisé un 20x, exclusivement, qui donne un point focal d'environ un micron carré. Bien sûr, des filtres à densité neutre sont en place pour ne pas concentrer toute la puissance du laser sur une surface aussi petite. Enfin, la résolution de cet appareil est comparable à celle du TriVista, quoique que légèrement moins bonne.

CHAPITRE 4

COMPOSÉS DE C₆₀ INTERCALÉS

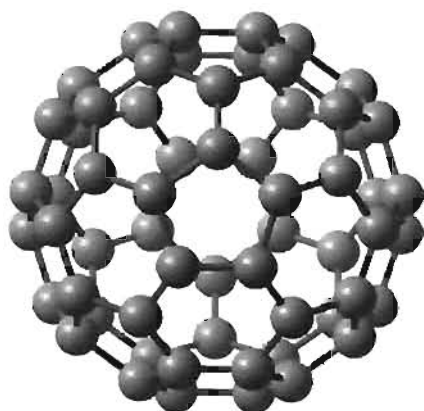


Figure 4.1: Molécule de C₆₀. C'est la variété allotropique du carbone la plus symétrique (symétrie I_h, comptant 120 opérations). Avec ces 12 pentagones et ces 20 hexagones, elle a la forme d'un icosaèdre tronqué ou d'un ballon de soccer. Son diamètre est d'environ 7 Å. Image fournie par Simon Pesant.

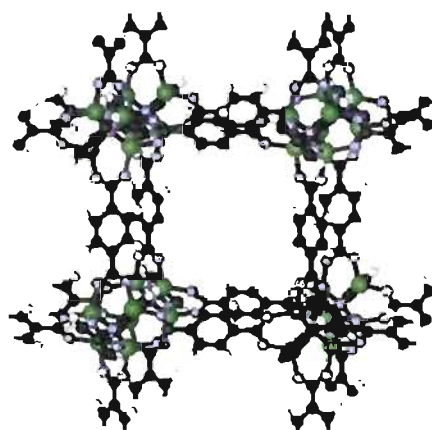


Figure 4.2: Maille d'un cristal CS formé par les matrices métallo-organiques (MOF). Sa formule chimique est : Zn₄O(BDC)₃-(DMF)₈(C₆H₅Cl). Son arête fait $a = 25,6$ Å et sa cavité peut accommoder une sphère de rayon 9,25 Å [19]. Image adaptée de [13].

4.1 MISE EN CONTEXTE

Depuis sa découverte en 1985, par Kroto *et al.* [18], le C₆₀ a été le sujet de nombreuses études. En effet, non seulement possède-t-il une structure particulière et hautement symétrique en forme de ballon de soccer (la Figure 4.1), mais il est également supraconducteur à basse température. En outre, la température critique de supraconductivité (T_c) a été mesurée expérimentalement dans plusieurs cristaux de C₆₀ dopés par des alcalins. En regardant les premiers résultats : 18 K pour le K₃C₆₀ [15], 28 K pour le Rb₃C₆₀ [23] et 40 K pour le Cs₃C₆₀ [24], nous remarquons que la température critique augmente avec la grosseur du dopant. Ce qui a mené le groupe de Palstra [24] à la conclu-

sion que la température critique pouvait être augmentée avec un plus grand espacement entre les fullerènes. Suivant ce principe, Hamel *et al.* [13] ont eu l'idée de contrôler le paramètre de maille des C_{60} ; non pas avec un dopant, mais avec une *armature*. Cette armature, c'est un cristal poreux métallo-organique, le *Metal Organic Framework* (MOF), développé par l'équipe de Yaghi [19], tel que montré à la Figure 4.2 (le C_{60} intercalé est illustré à la Figure 1.1). Idéalement, pour que tout fonctionne comme prévu, il faut qu'il y ait le moins d'interaction possible entre le C_{60} et son hôte.

Puisque selon la théorie BCS de la supraconductivité, les phonons ont une grande importance, particulièrement via leur couplage avec les électrons, nous avons voulu faire une étude Raman en fonction de la température du composé $C_{60}@MOF$. Notre but est de pouvoir déceler les influences que la structure nanoscopique, soit le cristal de MOF, pourraient avoir sur les modes de vibrations du fullerène.

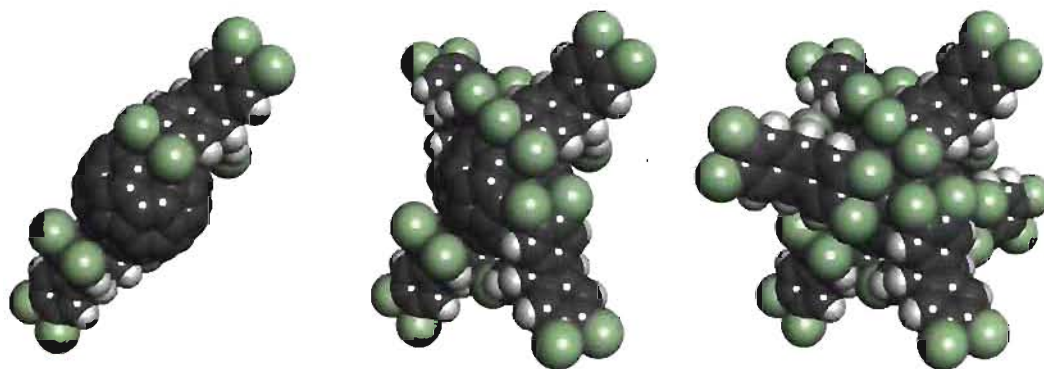


Figure 4.3: Capture d'une molécule de C_{60} par six molécules d'hexachlorotriptycène. Le processus de reconnaissance se fait en trois étapes et mène à un cristal CFC. Nous n'avons pas étudié ce composé, mais nous l'utilisons ici pour illustrer plus clairement le principe de formation du cristal de C_{60} intercalé dans des hexabromotriptycènes, le $C_{60}@6BrT$, dont le cristal est montré à la Figure 1.2. Image non publiée reproduite avec la permission de François Raymond.

Par la suite, pour parachever notre étude des fullerènes intercalés, nous avons analysé un deuxième système : le $C_{60}@6BrT$, où $6BrT$ signifie $(Br_2C_6H_2)_3C_2H_2$, soit *hexabromotriptycène*. La chimie de ce composé a été développée par François Raymond, dont le but était de purifier une solution contenant des fullerènes, en les capturant par des tripty-

tycènes, grâce au principe de reconnaissance moléculaire (voir la Figure 4.3). Après la capture, des cristaux peuvent se former en solution, puis précipiter lorsqu'ils deviennent assez gros. La taille des cristaux varie entre une dizaine et quelques centaines de microns, pouvant parfois atteindre un millimètre. Pour l'instant, les facteurs influençant la cristallisation ne sont pas bien maîtrisés. De plus, les propriétés électriques du composé n'ont pas été mesurées.

4.2 VÉRIFICATION DE LA PHOTOLUMINESCENCE

Tout d'abord, nous voulons nous assurer que les fullerènes sont bien intercalés dans leur hôte. Cela se voit bien par une mesure de photoluminescence, comme le montrent les deux prochaines figures, qui ont été prises dans les mêmes conditions. Mentionnons que les spectres ont été corrigés par la fonction de réponse spectrale du détecteur, puis normalisés.

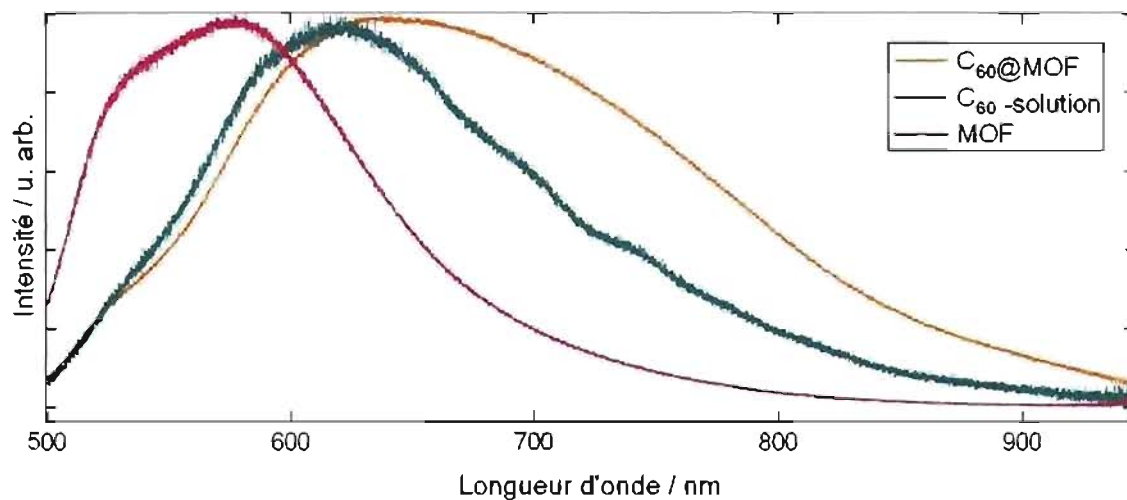


Figure 4.4: Photoluminescence du C_{60} en solution, ou intercalé dans un MOF, et celle du MOF seul. Nous voyons que le MOF, tout comme le solvant, constitue un environnement diélectrique très différent de celui du C_{60} cristallin. Les spectres ont été corrigés par la fonction de réponse spectrale du détecteur, normalisés. Le C_{60} était dissout à saturation dans du chlorobenzène. L'excitation était de $25 \mu W$ à 488 nm sur environ $1 \mu m^2$.

La Figure 4.4 montre que les C_{60} sont bien intercalés dans les MOF. En effet, la

luminescence du $C_{60}@MOF$ est décalée vers le rouge par rapport à la luminescence du MOF seul. De plus, bien que ce ne soit pas visible sur un graphique renormalisé, la luminescence du MOF est beaucoup plus faible que celle du composé. Ces deux effets prouvent qu'il y a bien une interaction entre le fullerène et son hôte. Dans le cas contraire, nous aurions vu le signal du C_{60} sans ce décalage, auquel se serait ajouté la luminescence des MOF, donnant ainsi lieu à un spectre très différent de celui observé ici. Nous soulignons également le fait que, selon les spectres de deux références ([2, 28]), les MOF ne devraient pas absorber la lumière aux longueurs d'onde supérieures à 350 nm. Puisque nous avons excité tous les échantillons à 488 nm, nous pensons que la faible photoluminescence des MOF provient des défauts. Par ailleurs, les courbes dans ce graphique laissent à peine apparaître les pics secondaires dus au couplage vibrationnel, tel que prédit par l'équation (2.49). Cela démontre que le MOF, à l'instar du solvant, forme un environnement diélectrique très différent de celui du C_{60} cristallin.

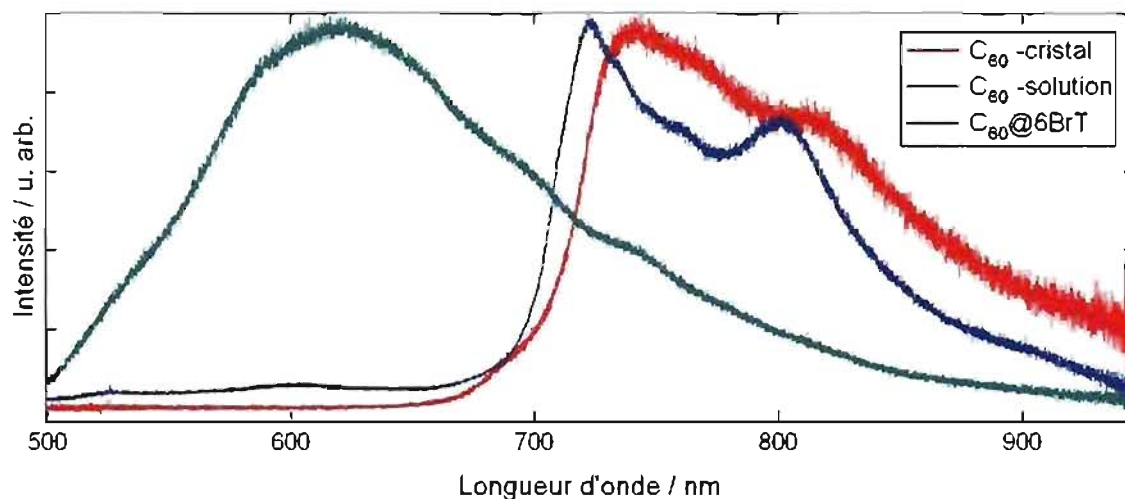


Figure 4.5: Photoluminescence des C_{60} solides, en solution, ou dans le réseau $C_{60}@6BrT$. Nous voyons que, contrairement au solvant, le 6BrT maintient le C_{60} dans une phase cristalline. Les spectres ont été corrigés par la fonction de réponse spectrale du détecteur, puis normalisés. Le C_{60} était dissout à saturation dans du chlorobenzène. L'excitation était de $25 \mu W$ à 488 nm sur environ $1 \mu m^2$.

La Figure 4.5 image met en relation la luminescence des fullerènes cristallins, qu'ils soient en solution ou dans le réseau d'hexabromotriptycènes. Nous voyons que le ca-

ractère cristallin du C_{60} est conservé lorsqu'il est capturé par les triptycènes. En effet, le spectre du C_{60} n'est que légèrement décalé vers le bleu après son intercalation et la sous-structure vibrationnelle demeure très apparente.

4.3 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Nous avons mesuré les spectres Raman en fonction de la température de ces quatre composés : C_{60} , MOF, C_{60} @MOF et C_{60} @6BrT. Afin d'obtenir un bon signal, nous avons varié légèrement la puissance du laser et la durée d'exposition en passant d'un échantillon à l'autre, mais tous les autres paramètres demeurent identiques pour chaque échantillon. Évidemment, la puissance et la durée d'exposition sont demeurées constantes pour chaque échantillon à travers tout le balayage en température. De plus, une attention particulière a été portée au pic A_g2 , car ce pic est sensible au phénomène de photodimérisation. En effet, lorsque ce phénomène se produit, le pic A_g2 subit une levée de dégénérescence bien caractéristique, que nous n'avons pas observée. Nous savons donc que nos échantillons n'ont pas été endommagés par le laser. Les pics de C_{60} ont été identifiés grâce au travail de Z.H. Dong *et al.* [10], alors que les pics de MOF et de 6BrT ont été arbitrairement numérotés. Voici donc nos résultats, après avoir éliminé le fond de luminescence :

Premièrement, à la Figure 4.6 qui correspond aux fullerènes cristallins, nous voyons un grand nombre de pics comprenant des modes interdits¹, ainsi que certains modes de second ordre. Ensuite, l'intensité de la plupart des pics dépend fortement de la température. À cet effet, le pic H_g3 est particulièrement frappant : son intensité semble chuter entre les spectres pris à 225 K et à 250 K. Cette température n'est pas une coïncidence, car elle correspond à la célèbre transition de phase du C_{60} , où les molécules perdent un

¹Les modes permis par la symétrie se limitent aux 8 modes H_g et aux 2 modes A_g . Tous les autres sont interdits, mais permis par effet isotopique.

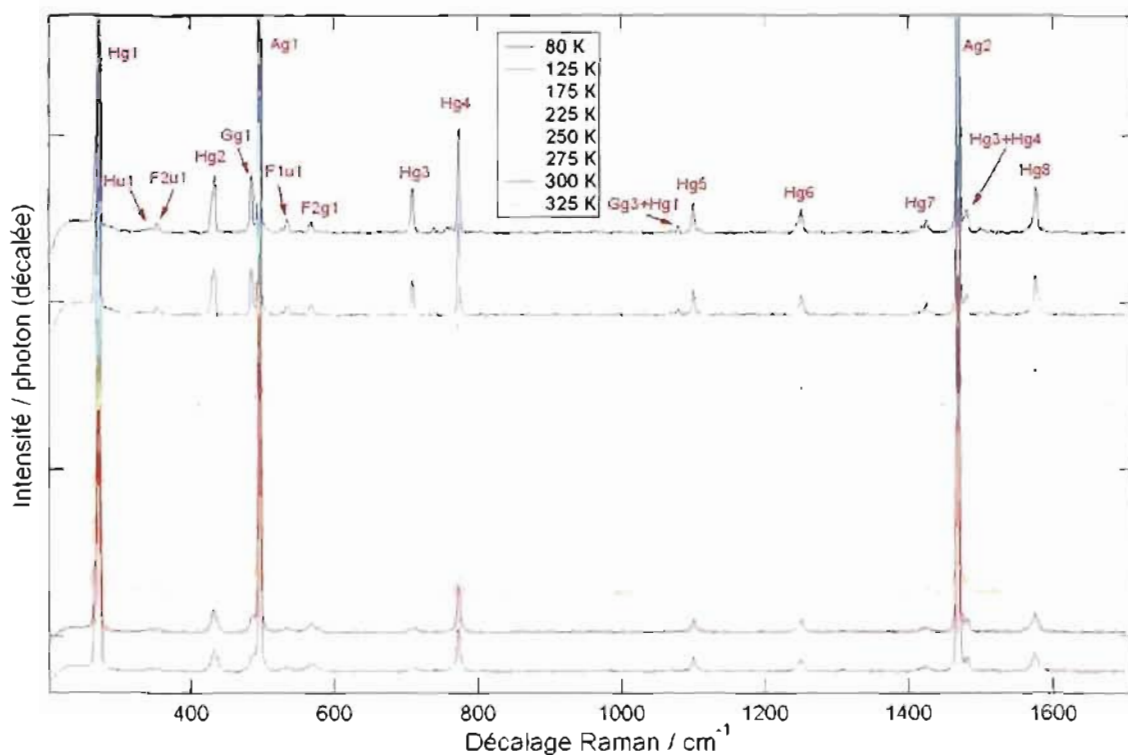


Figure 4.6: Spectres Raman d'un cristal de C_{60} . Les pics dépendent fortement de la température. L'excitation était de $250 \mu W$ à 785 nm sur environ $1 \mu m^2$, pendant 30 s.

degré de liberté de rotation. Cette transition de premier ordre, qui a lieu vers 250 K, est caractérisée par le passage d'un réseau CFC, à haute température, vers un réseau CS, à basse température, avec la maille primitive qui passe d'une molécule tournant en tout sens, à quatre molécules, distinguées par leur axe de rotation et alignées sur une des quatre directions [111] (voir [11, 16] et la Figure 4.7). L'effet de la température a été rapportée dans la littérature par Hadjiev *et al.* [12]. Ce groupe a démontré que tous les pics fondamentaux sont affectés, certains moins que d'autres, par le même phénomène : l'intensité des pics diminue avec l'augmentation de la température, en raison du changement de phase. Car, selon eux, l'effet du cristal est de promouvoir, sous la température de transition, les modes Raman, alors qu'au-dessus de cette température, les rotations des molécules annulent l'effet du champ cristallin, en le moyennant. En outre, l'importance de ce phénomène sur chaque mode dépendrait de leur géométrie particulière. Pour

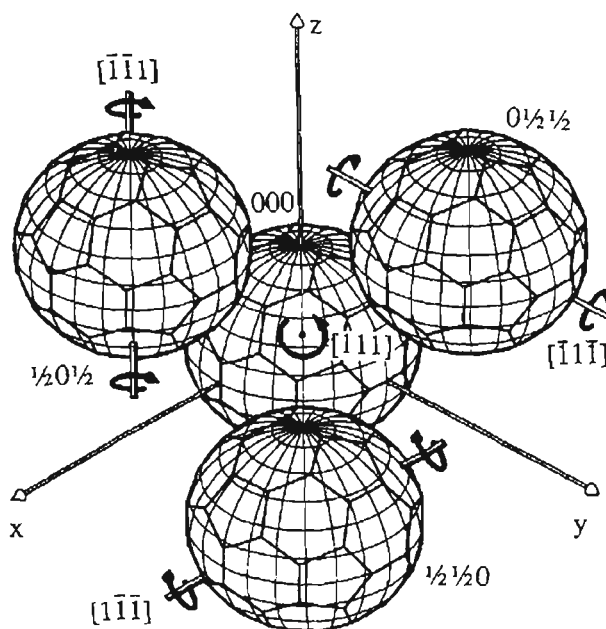


Figure 4.7: À basse température, le réseau est CS, car la maille primitive contient quatre molécules de C_{60} , distinguées par leur axe de rotation. À haute température, elles tournent librement en tous sens, devenant équivalentes et formant ainsi un réseau CFC. Image tirée de [8].

appuyer cette vision, nous rappelons que les fullerènes forment un cristal de type moléculaire, lié faiblement par la force de Van der Waals, et que lorsque les C_{60} sont libres de tourner en tous sens, ils ressemblent un peu plus à la phase gazeuse. Par ailleurs, nous pourrions croire qu'avec le changement de phase, certains modes devraient subir une levée de dégénérescence, se traduisant par une séparation de pic dans les spectres. Selon la théorie des groupes, cette levée se produit bel et bien, mais pour arriver à observer cet effet, quoique très subtil, il faut connaître le ratio de dépolarisation Raman [25]. Sinon, les seuls effets mesurés expérimentalement, sur les plus beaux monocristaux, ne montrent qu'un changement abrupt de position centrale et de largeur des pics [11]. Nous poursuivons avec les données du cristal de MOF.

La Figure 4.8 ne montre aucune dépendance particulière en température. Ceci est en accord avec nos attentes. De plus, nos mesures correspondent à ce qui a été publié par le groupe de Bordiga [2]. Nous voulons mentionner que nous avons observé une perte

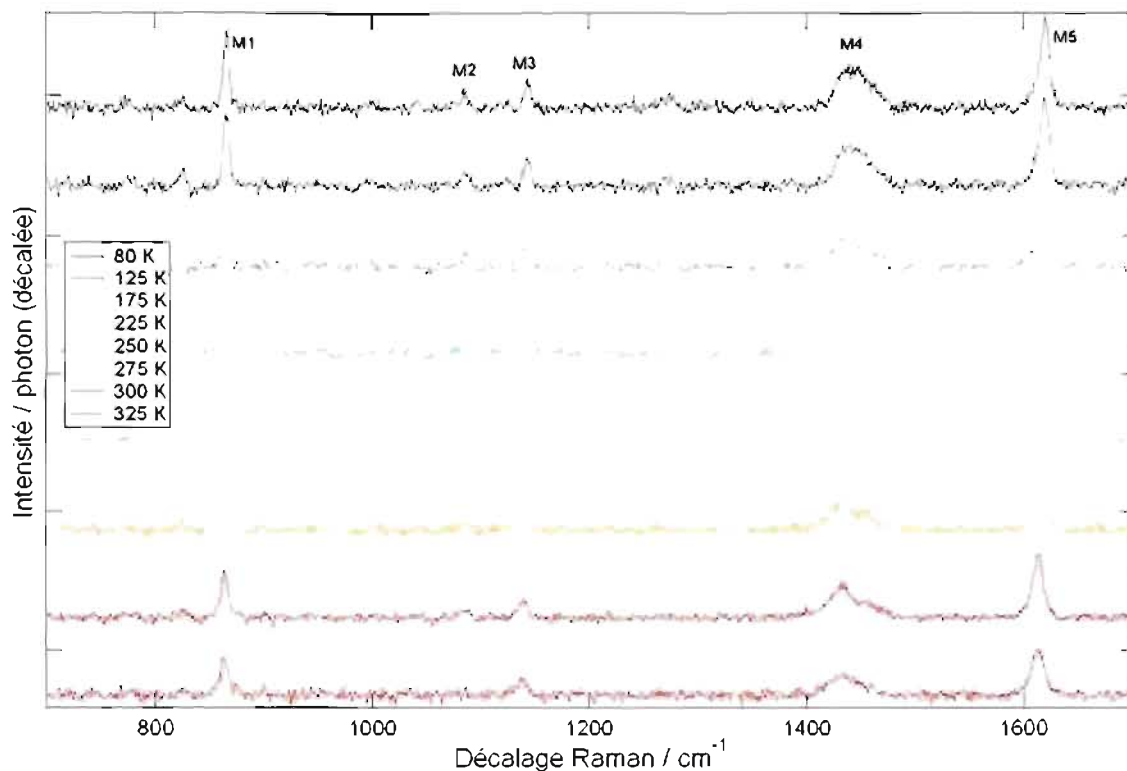


Figure 4.8: Spectres Raman d'un MOF. La dépendance en température, très faible, est on ne peut plus normale. L'excitation était de $250 \mu\text{W}$ à 785 nm sur environ $1 \mu\text{m}^2$, pendant 60 s.

réversible d'intensité des pics en raison du chauffage induit par le laser. Pour contrer ce phénomène, nous avons réduit la puissance du laser. Nous avons également augmenté le temps de repos de l'échantillon, à l'intérieur du cryostat, entre les différentes mesures. Nous enchaînons avec les mesures plus intéressantes du composé C_{60} @MOF.

La Figure 4.9 mérite un peu plus d'attention que la précédente. Notre première impression concerne les pics du MOF, ou plutôt leur *absence*. Nous nous attendions à voir un spectre qui contiendrait et les pics du C_{60} , et ceux du MOF, tel qu'obtenus par Maxime Trudel [28]. Nous mettons la faute d'abord sur le fond très intense de luminescence, qui masque les pics de plus faible intensité. Ensuite, nous attribuons ce phénomène à l'échantillon. En effet, d'autres mesures (non montrées) que nous avons effectuées, sur un autre échantillon, étaient très différentes et n'arboraient que les pics du MOF. Puisque

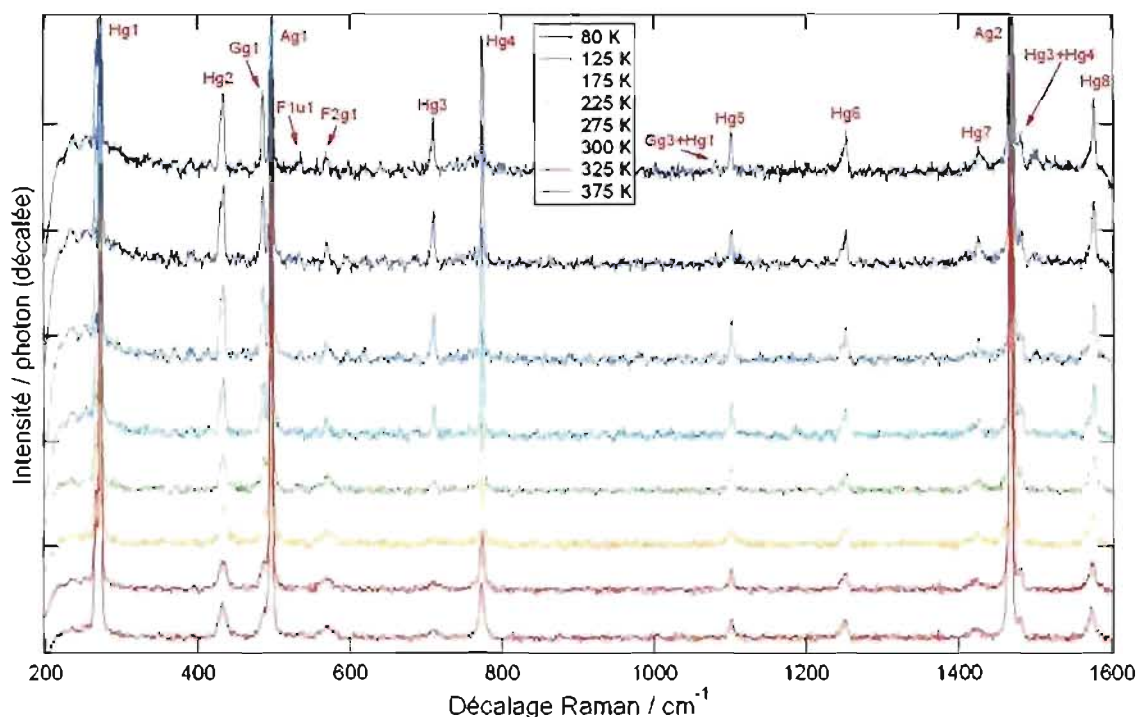


Figure 4.9: Spectres Raman d'un $C_{60}@MOF$. Les pics du MOF ne sont pas visibles. L'intercalation du C_{60} dans les $C_{60}@MOF$ ne semble pas avoir d'effet sur les pics du C_{60} . L'excitation était de $50 \mu W$ à 785 nm sur environ $1 \mu m^2$, pendant 40 s .

que le taux de remplissage est de l'ordre d'une molécule de fullerène pour cent cages et que la méthode de synthèse laisse place aux inhomogénéités, nous croyons que les échantillons diffèrent beaucoup les uns des autres. C'est pourquoi les mesures Raman de $C_{60}@MOF$ ne sont pas toujours cohérentes. Nous pensons que les données recueillies sur cet échantillon sont tout de même valides, surtout après avoir fait le test de la photoluminescence (section 4.2). Par la suite, nous remarquons que la position et l'intensité relative des pics sont, à toutes fin pratiques, identiques avant et après l'intercalation du C_{60} dans les MOF. Enfin, nous voyons que l'intensité des pics suit la même dépendance que celle des C_{60} seuls. Une analyse plus poussée s'impose pour vérifier que c'est bien le cas. Puis, nous terminons la présentation des résultats avec le cristal des fullerènes capturés par les triptycènes.

Ce dernier graphique, à la Figure 4.10, montre bien la présence du C_{60} et des 6BrT.

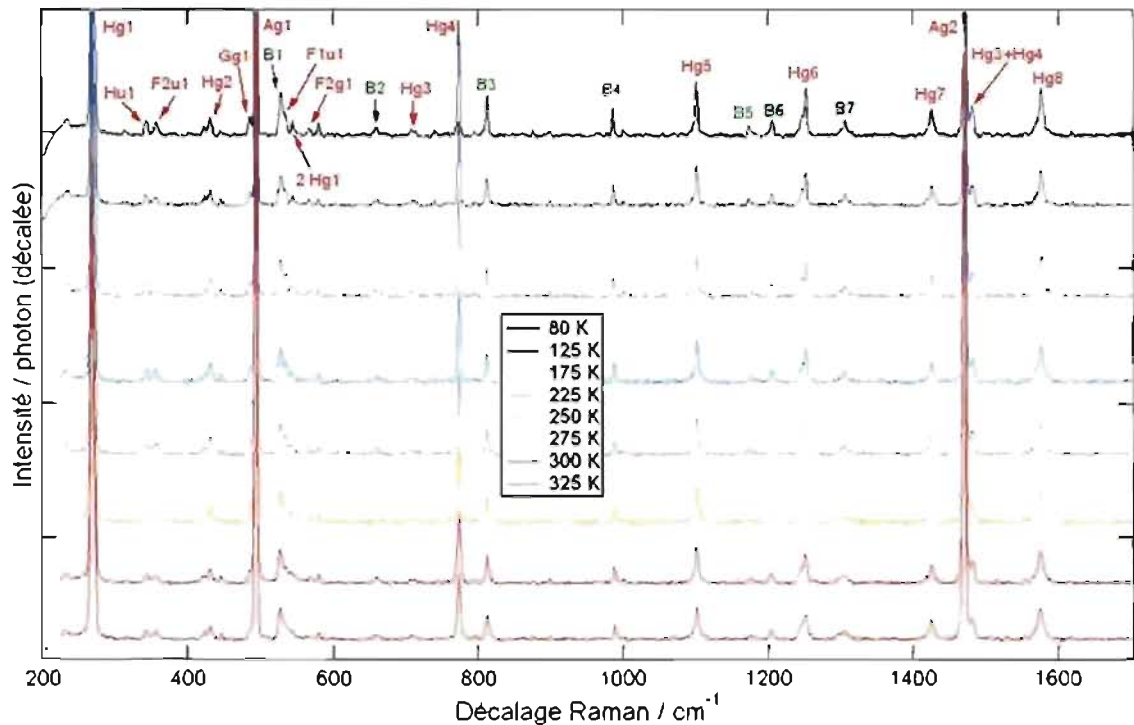


Figure 4.10: Spectres Raman d'un $C_{60}@6BrT$. Aucun pic ne semble affecté outre-mesure par la température. L'excitation était de $250 \mu W$ à 785 nm sur environ $1 \mu m^2$, pendant 30 s.

Curieusement, certains pics du C_{60} semblent promus dans ce nouveau composé, comme H_{u1} , F_{2u1} et H_{g4} , alors que d'autres semblent fortement amoindris, comme c'est le cas pour G_{g1} et H_{g3} . Ensuite, l'augmentation de la température amène une légère perte d'intensité, accompagnée d'un petit élargissement pour tous les pics et ce, de manière douce et graduelle au fil des températures, sans changement abrupt. Ceci est tout à fait caractéristique de l'effet Raman et suggère qu'aucune transition de phase n'ait eu lieu. De plus, avec le mode H_{g3} aussi faible, nous trouvons que tous les spectres de $C_{60}@6BrT$ ressemblent aux spectres de C_{60} à la phase de haute température. Pour poursuivre nos idées, nous allons, à la prochaine section, quantifier nos observations.

4.4 ANALYSE

Afin de rendre nos observations en chiffre, nous avons traité nos données brutes. Ainsi, nous avons d'abord soustrait le fond de luminescence des spectres, avant d'ajuster tous les pics par des gaussiennes. La prochaine figure, un exemple des manipulations effectuées, montre la précision de notre travail.

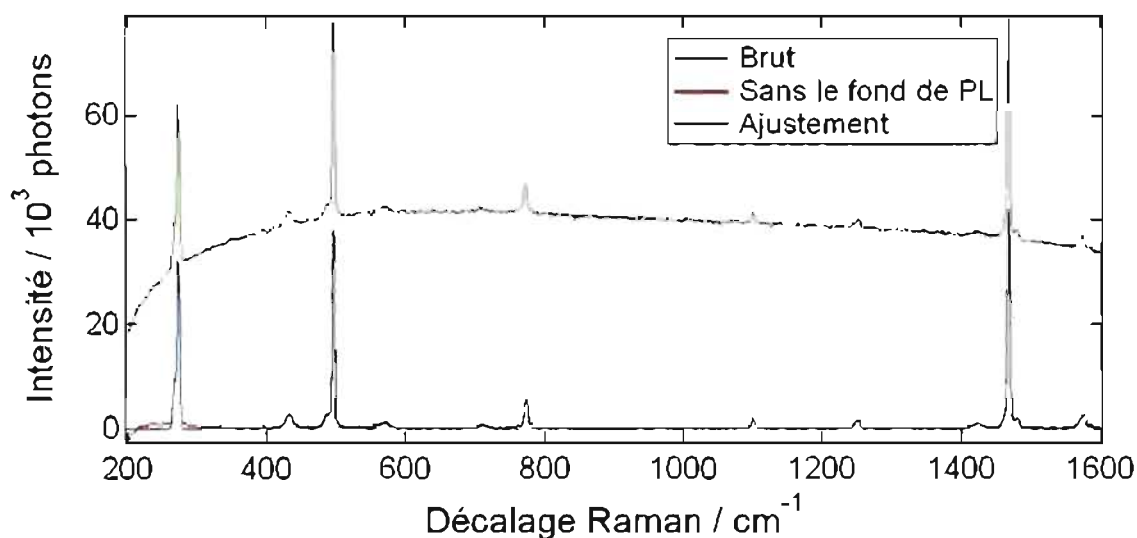


Figure 4.11: Exemple des manipulations effectuées sur tous les spectres, en utilisant le logiciel PeakFit4. La mesure brute comprend un large fond de photoluminescence que nous devons soustraire afin de ne garder que les pics étroits, qui sont dus à l'effet Raman.

Une fois les pics ajustés théoriquement, nous analysons leur intensité intégrée à différentes températures. Les quatre prochaines images ont donc été conçues ainsi : chaque graphique montre le rapport d'intensité entre un pic particulier et le pic de référence, en fonction de la température. Le pic de référence sert à éliminer toute influence extérieure qui n'est pas liée au comportement intrinsèque d'un pic. Par exemple, si le détecteur était plus efficace à 300 K qu'à 250 K, alors tous les pics seraient plus intenses à 300 K qu'à 250 K. Cependant, ce phénomène ne témoignerait pas d'un comportement lié aux modes de vibration en fonction de la température de l'échantillon. Mais puisqu'un tel phénomène extérieur affecte tous les pics d'un même spectre de manière égale, alors le

rapport d'intensité entre deux pics à 250 K resterait le même à 300 K. Pour notre analyse, nous avons choisi A_g1 comme référence, car il subit un changement typique au C_{60} avec la température. Mentionnons que c'est l'intensité *intégrée* qui est généralement utilisée dans les analyses Raman, car elle témoigne mieux de la section efficace des phonons que simplement l'intensité maximale. Mais nous plaçons un bémol à cette pratique, car dans le cas du C_{60} , le groupe de Hadjiev a, dans un second article, démontré que le couplage vibrationnel amenait deux coudes à la plupart des pics, et que ces coudes, lorsque non-résolus, faisaient paraître ces pics jusqu'à 7 cm^{-1} plus large [26]. Nous pouvons d'ailleurs observer ces coudes sur le pic H_g7 de la Figure 4.6. Enfin, les barres d'erreurs proviennent des déviations statistiques, mais ne tiennent pas compte d'autres sources d'erreurs, telles que les fluctuations du laser. En outre, puisque les incertitudes découlent d'un ajustement théorique au travers une série de points expérimentaux, plus faible est l'intensité d'un pic, moins il se distinguera du bruit de fond et plus grande sera son incertitude. Ceci explique pourquoi certains pics ont de grandes barres d'erreurs alors que d'autres en ont de toutes petites.

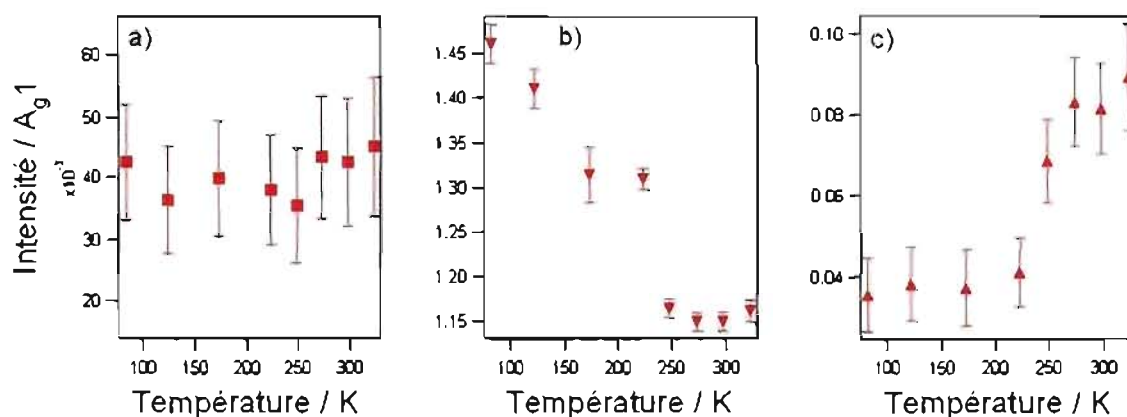


Figure 4.12: Évolution en température des pics Raman du C_{60} . Les trois comportements typiques sont illustrés. a) Le pic H_g7 est stable. b) Le pic A_g2 décroît. c) Le pic $F_{2g}1$ croît.

La Figure 4.12 montre les trois tendances que suit l'intensité des pics Raman d'un cristal de fullerène avec l'augmentation de la température : la croissance, la stabilité ou

la décroissance. Les pics montrés sont des exemples typiques, la plupart des modes de vibration évoluant selon l'une ou l'autre de ces tendances. Ce graphique sert de base de comparaison avec les comportements que nous allons étudier dans les autres composés. Afin de bien montrer que ces comportements sont typiques, tout en réduisant le nombre d'images à présenter, nous suivons l'évolution de pics différents de ceux montrés ci-dessus. Pour voir l'évolution des autres pics, consulter l'annexe I, qui contient *tous* les pics que nous avons analysés.

Nous n'avons pas trouvé de corrélation évidente entre les pics et leur comportement en fonction de la température, que ce soit au niveau de la géométrie, de la symétrie, ou autre. En effet, le mouvement² des atomes selon les différents modes de vibration ne révèle rien de particulier : chaque atome se meut indépendamment des autres et aucun comportement de groupe ne ressort clairement, à l'exception des deux modes A_g . Le mode A_g1 , aussi connu sous le nom de *breathing mode* (mode respiratoire), correspond à un déplacement purement radial des atomes et le mode A_g2 , souvent désigné par *pentagonal pinch mode* (mode du pincement pentagonal), est purement tangentiel. Ces modes illustrent bien la seule tendance observable géométriquement : les modes à basse fréquence sont plutôt radiaux, alors que les modes à haute fréquence sont plutôt tangentiels. Mais la corrélation ne peut se faire avec l'évolution de leur pic Raman correspondant, car des pics stables, croissants et décroissants existent tout au long de la gamme de fréquence étudiée. Par exemple : les pics G_g1 , H_g4 et A_g2 sont tous décroissants et couvrent les basses, moyennes et hautes fréquences. De plus, à première vue, les modes interdits par symétrie, mais permis par effet isotopique, semblent être les seuls à croître avec la température. Par contre, le pic H_g1 vient infirmer cette hypothèse. Enfin, la théorie des groupes que nous avons développée au chapitre 2 ne prédit qu'une levée de dégénérescence avec la transition de phase à 250 K. En effet, les modes de symétrie

²Nous avons illustrés les modes normaux de vibration en annexe II. Malheureusement, ces images ne sont pas très claires et nous invitons le lecteur à consulter ces modes en animation sur le web[22].

du groupe I_h , soit les modes A, F, G et H, présents dans la phase à haute température, sont contraints aux modes de symétrie A, E et T du groupe T_h lorsqu'on abaisse la température du cristal, suivant :

$$\begin{aligned}
 A &\rightarrow A \\
 F_1 &\rightarrow T \\
 F_2 &\rightarrow T \\
 G &\rightarrow A + T \\
 H &\rightarrow E + T
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

où la parité est conservée. Expérimentalement, cette levée de dégénérescence ne donne pas lieu à une séparation des pics Raman, mais plutôt à un changement abrupt de leur position centrale. Cela ne nous renseigne pas plus sur leur intensité en fonction de la température, mais des calculs numériques plus sophistiqués pourraient peut-être prédire les comportements que nous observons. Nous poursuivons avec la prochaine image, qui s'attarde au comportement indépendant de la température.

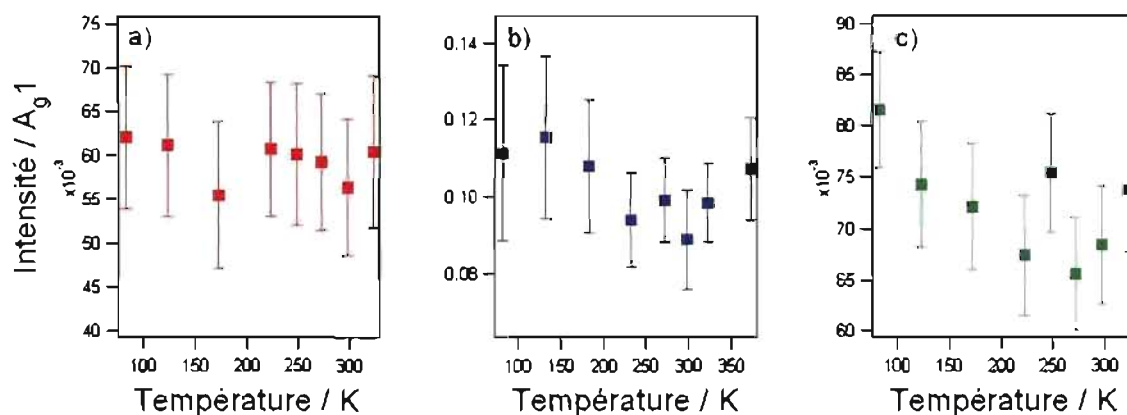


Figure 4.13: Évolution en température d'un pic stable, le Hg₆. a) Il est stable dans le C₆₀. b) Il reste stable dans le C₆₀@MOF. c) Il est toujours stable dans le C₆₀@6BrT.

La Figure 4.13 montre que les pics stables en température le restent peu importe

l'intercalation. Ces pics ne nous apporteront pas plus d'information que la preuve de l'intercalation du C_{60} . Nous passons ensuite à un pic qui décroît avec la température.

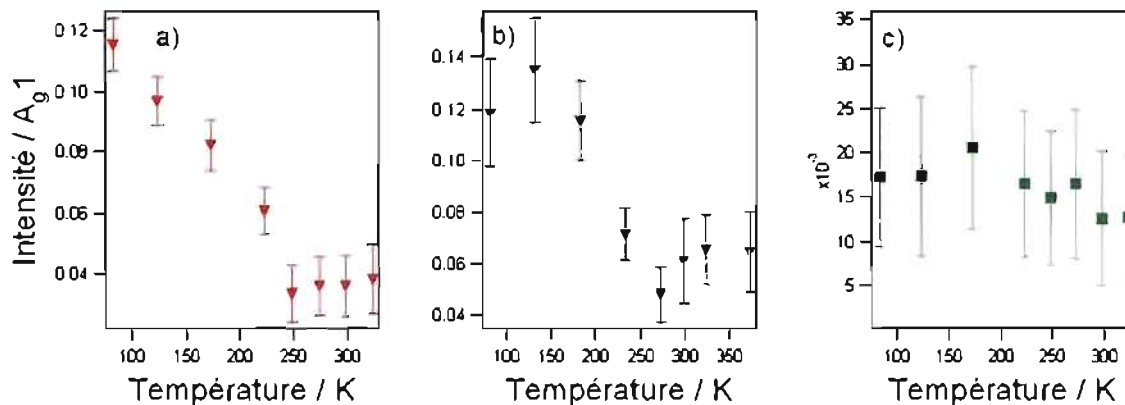


Figure 4.14: Évolution en température d'un pic qui décroît, le Hg_3 . a) Il décroît dans le C_{60} . b) Il décroît encore dans le $C_{60}@MOF$. c) Par contre, il est stable dans le $C_{60}@6BrT$.

La Figure 4.14 est très intéressante. Nous y voyons l'évolution de Hg_3 , un autre exemple de pics tués dans les hautes températures. Or, il a le même comportement lorsque le C_{60} est dans les MOF. Par contre, lorsque confiné par les 6BrT, il perd la cassure abrupte bien définie à 250 K et paraît beaucoup plus stable, compte tenu que sa faible intensité introduit de grandes erreurs. La présence des triptycènes semble donc annuler la transition de phase du C_{60} , contrairement aux MOF, qui n'ont apparemment aucun effet. Nous pourrions le vérifier dans le prochain graphique, qui illustre un pic croissant.

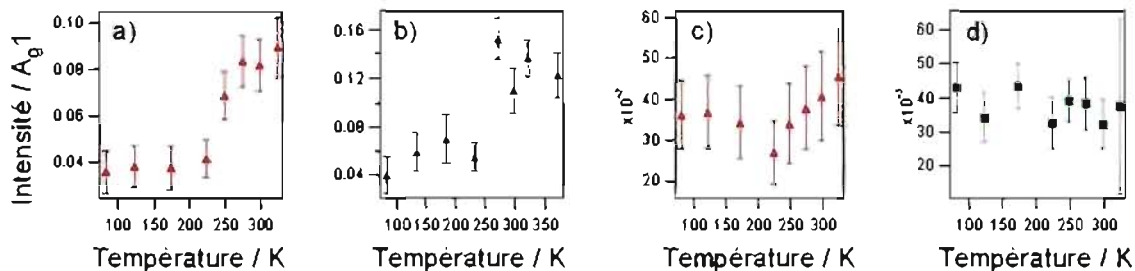


Figure 4.15: Évolution en température de pics qui croissent avec l'augmentation de la température. a) Le pic $F_{2g} I$ est croissant dans le C_{60} . b) De même, le pic $F_{2g} I$ est croissant dans le $C_{60}@MOF$. c) Parallèlement, le pic $F_{1u} I$ est croissant dans le C_{60} . d) Par contre, le pic $F_{1u} I$ est stable dans le $C_{60}@6BrT$.

La Figure 4.15 vient confirmer nos observations : le pic qui augmentait en intensité avec la température dans le C_{60} et le $C_{60}@MOF$, devient maintenant indépendant de celle-ci dans le $C_{60}@6BrT$. Nous souhaitons tout de même mentionner que nous avons suivi deux pics différents dans le $C_{60}@MOF$ et le $C_{60}@6BrT$. En effet, F_{2g1} n'était pas assez bien défini dans ce dernier composé, ses barres d'erreurs étant de plus de 100 %. C'est pourquoi nous l'avons remplacé par un mode qui a le même comportement dans le C_{60} , mais est mieux défini dans le $C_{60}@6BrT$. Malheureusement, F_{1u1} n'est pas visible dans le $C_{60}@MOF$, alors il nous était impossible de suivre un seul et même pic croissant dans tous les composés. Ceci n'affecte en rien la confiance que nous avons en nos résultats.

Pour résumer, nous observons que les modes de C_{60} se comportent de la même façon, qu'il y ait, ou non, intercalation dans le MOF. Certains de ces modes subissent une coupure abrupte, de croissance ou de décroissance, autour de la transition de phase à 250 K, lorsque les fullerènes perdent un degré de liberté de rotation. Par contre, ces modes sont stables lorsqu'il s'agit du $C_{60}@6BrT$. D'une part, considérant la photoluminescence, cela suggère que le MOF n'a pas plus d'influence sur les C_{60} qu'un solvant. D'autre part, les mesures du composé $C_{60}@6BrT$ suggèrent que les triptycènes maintiennent le C_{60} dans sa phase à haute température. Ces deux phénomènes sont en accord avec la structure des hôtes (voir les Figures 1.1 et 1.2).

En effet, pour le premier composé, il faut d'abord considérer le faible taux de remplissage, soit environ 1 %. Si nous supposons une distribution homogène, alors l'interaction $C_{60}-MOF$ est très similaire à celle $C_{60}-C_{60}$ et la cage empêche la rotation des C_{60} aussi bien qu'un autre C_{60} . L'autre hypothèse est celle où la répartition est inhomogène et où nous mesurons des zones à forte teneur en fullerènes dans les MOF. Dans ce cas, la grande porosité du MOF, ses parois vides et sa capacité d'accommodation de 9,25 Å expliquent pourquoi les C_{60} interagissent encore ensemble, tournant à haute température,

mais se limitant à plus basse. Cette dernière hypothèse est plus probable compte tenu des mesures non-cohérentes que nous avons faites, mais une meilleure caractérisation de l'échantillon serait de mise pour en être certain. Nos mesures ne permettent pas de déterminer si la température de transition a variée légèrement, ce qui est dommage, car une telle donnée pourrait nous renseigner sur l'influence qu'ont les MOF sur la rotation des C_{60} . Ceci nous permettrait, en retour, d'extrapoler sur la température critique de supraconductivité. En effet, nous sommes portés à croire que si les C_{60} s'immobilisent plus rapidement, la transition vers l'état supraconducteur pourrait se faire plus tôt.

Pour ce qui est du second composé, les hexabromotriptycènes isolent presque complètement les C_{60} les uns des autres, tout en laissant un jeu d'au moins $3,2 \text{ \AA}$ qui permet une rotation sans entrave des C_{60} . Suivant ce raisonnement, rien n'empêche la possibilité que la transition de phase, dans les $C_{60}@6\text{BrT}$, s'effectue à une température plus basse que la gamme qui nous était accessible. D'autres hypothèses pourraient tout de même expliquer le comportement du $C_{60}@6\text{BrT}$. Il se pourrait qu'il s'agisse simplement du changement de symétrie qui interdirait maintenant certains pics, ce qui affecterait, par coïncidence, les pics les plus sensibles à la température. Du coup, ces pics deviennent très difficiles à observer, faussant nos conclusions. Nous rejetons cette hypothèse, car selon la théorie des groupes, tous les pics H_g devraient subir le même sort. Mais comme le montrent la Figure 4.6 et la Figure 4.10, H_g4 demeure très intense, alors que H_g3 devient très faible. Certes, pour en avoir la preuve ultime, il serait bon de refaire les mesures en changeant l'orientation des cristaux et la géométrie de l'expérience Raman. Par ailleurs, une autre hypothèse suggère que les C_{60} sont immobiles dans les triptycènes, mais qu'un ordre à longue portée vient annuler certains pics. Ainsi, il n'y a jamais transition de phase, ni rotation, mais les pics sont tout de même affectés par l'intercalation. Cette hypothèse est, selon nous, peu plausible, pour la même raison de symétrie que nous venons d'évoquer, mais mérite tout de même d'être vérifiée. Pour en être certain, il

faudrait faire des expériences qui touchent plus directement la transition de phase.

Toutefois, certains pics ne semblent pas cadrer dans le modèle que nous proposons, comme le pic H_g1 . D'autres pics ont de si grandes incertitudes qu'on peut leur faire dire n'importe quoi, comme le pic H_g7 . Cependant, si nous revenons aux données brutes (les Figures 4.6, 4.8, 4.9 et 4.10), nous voyons quand même les phénomènes décrits. En outre, le pic H_g3 demeure le plus marqué par le changement de composé et renforce notre modèle. Nous en concluons que le choix du pic de référence n'était pas optimal, puisque le pic A_g1 n'est peut-être pas typique. Nous doutons également de notre choix d'utiliser l'intensité intégrée au lieu de l'intensité maximale, sachant que le couplage vibrationnel élargit les pics Raman.

Pour poursuivre nos travaux, la première chose à faire serait d'explorer plus en détail la transition de phase avec des expériences plus adéquates, comme la *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) et la *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). Il serait également bon de pouvoir comparer les mesures Raman que nous avons faites avec celles de la phase gazeuse du C_{60} , ainsi que sa phase en solution. Ensuite, nous pourrions étendre notre gamme de température en utilisant un cryostat à l'hélium liquide. Puis, nous pourrions tenter de voir les nombres d'onde inférieurs à 200 cm^{-1} en utilisant un bon filtre spectral, et vérifier directement ce qu'il advient des modes de rotation et des phonons du réseau. Nous pourrions également étudier le comportement de pics correspondants à des modes différents, disponibles par absorption infrarouge ou par diffusion de neutrons. Enfin, nous pourrions explorer le système théoriquement, avec des calculs de *Density Functional Theory* (DFT) et avec la théorie des groupes.

CHAPITRE 5

SOLUTION D'OLIGOTHIOPHÈNES

5.1 MISE EN CONTEXTE

À la section 2.2, nous avons étudié la théorie des transitions électroniques selon le modèle de Franck et de Condon. Par contre, nous n'avons pas parlé de sa validité. Il s'avère qu'il est très près de la réalité. Si nous revenons à l'expression du taux de transitions électroniques, l'équation (2.49), nous pouvons dire qu'expérimentalement, les spectres d'absorption et d'émission sont proportionnels à ce taux de transition. De plus, la fonction delta de Dirac est élargie par différents processus, regroupés dans deux grandes catégories : élargissement homogène et inhomogène. Enfin, ω_{vib} est la valeur effective du mode de vibration le plus important parmi tous les modes normaux disponibles. Ainsi, il est généralement possible de prédire théoriquement l'émission et l'absorption d'un composé, et ce, en grand accord avec les mesures expérimentales. Cependant, il y a des exceptions. Un premier cas a été rapporté dans le polythiophène. Jenny Clark a réussi à réunifier la théorie avec les observations en introduisant un paramètre variable sur le premier terme de la sommation [7]. Ce paramètre tenait compte de la largeur de la bande du premier niveau vibrationnel, qui n'était pas discret en raison de l'irrégularité du matériau.

Un autre composé émet de la luminescence de manière surprenante, non prédite par le modèle courant. Il s'agit d'un dérivé d'oligothiophènes, dont la formule chimique se trouve à la Figure 1.3. Ces molécules émettent une photoluminescence qui change dramatiquement lorsqu'elles s'assemblent, comme le montre la prochaine figure. Suivant l'exemple de Jenny, nous croyons pouvoir expliquer ce phénomène en apportant une correction au modèle Franck-Condon.

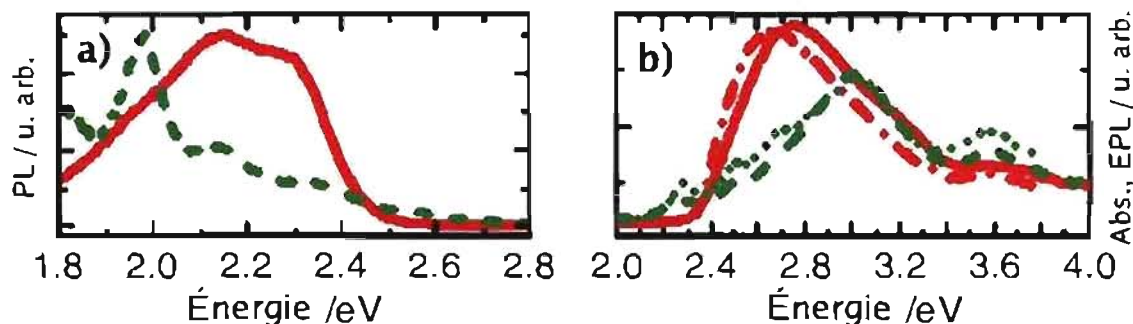


Figure 5.1: Ce graphique montre les propriétés optiques des oligothiophènes. Nous voyons une grande différence entre les phases libre, lorsque la solution est chaude (en rouge), et agrégée, lorsqu'elle est froide (en vert). Sont illustrées a) la photoluminescence et b) l'absorption (ligne pleine), ainsi que l'excitation de la photoluminescence (ligne pointillée). Image adaptée de [31].

Nous savons que le changement de luminescence s'opère lorsque les oligothiophènes s'autoassemblent, c'est-à-dire lorsque les molécules quittent l'état libre, pour former de grandes structures macromoléculaires. Il est sensé de croire que ces structures régulières s'apparentent à des cristaux. Elles ne sont pas de vrais cristaux, certes, mais elles devraient au moins en posséder certaines caractéristiques, la première étant des modes de vibration propre à la chaîne d'oligothiophène. Nous supposons donc que, dans ce système, l'approximation en faute est de ne considérer qu'un seul ω_{vib} . Nous pensons qu'avec la formation de la superstructure, apparaissent des phonons de réseau non-négligeables dans l'équation de transition (l'équation (2.49)).

5.2 RÉSULTATS ET ANALYSE

La Figure 5.2 est une mesure Raman d'une solution froide¹ d'oligothiophènes. Comme nous le voyons sur ce graphique, le *n*-butanol domine le spectre d'oligothiophène. Nous distinguons tout de même certains pics qui appartiennent aux oligothiophènes, dont le plus intense, autour de 1444 cm^{-1} est probablement dû à une liaison carbone-carbone².

¹Nous rappelons que notre température de référence est 60°C , soit la température de changement de phase, entre les phases agrégée ($< 60^\circ\text{C}$) et libre ($> 60^\circ\text{C}$).

²Un tableau d'assignation des modes se trouve dans le livre de Brand et d'Eglinton [3].

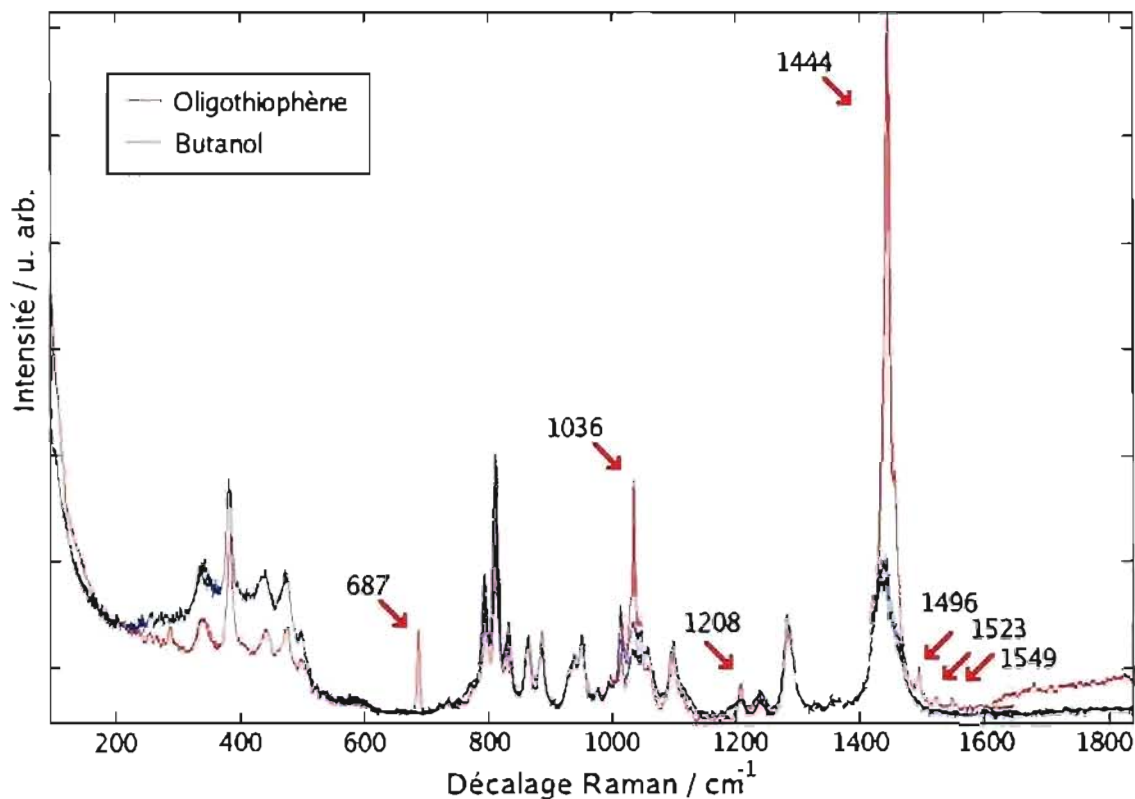


Figure 5.2: Spectre Raman d'oligothiophènes en solution dans du *n*-butanol, pris à température pièce ; les oligothiophènes sont donc agrégés. Par soucis de clarté, nous avons pointé les sept pics qui appartiennent sans équivoque aux oligothiophènes. L'excitation était de 650 mW à 750 nm sur environ 1 mm².

Un spectre de cette qualité est très difficile à obtenir pour plusieurs raisons, dont les deux principales sont la grande diffusion³ des oligothiophènes et le fait qu'ils sont en solution, car même avec une assez forte concentration, soit 2.6×10^{-4} M, l'éprouvette contient environ 43 000 fois plus de molécules de butanol que d'oligothiophènes. Ainsi, lorsque nous augmentons l'intensité de l'excitation, non seulement augmentons-nous le bruit de fond causé par la diffusion du laser, mais le gain en signal Raman est plus important pour le solvant que pour le soluté, puisqu'il y a plus de solvant que de soluté illuminé. Il est à noter que le bruit de fond du laser affecte surtout les nombres d'onde près de la raie laser, c'est-à-dire moins qu'environ $150\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, dépendamment de

³Dans un contexte de spectroscopie, le terme *diffusion*, employé seul, réfère toujours à la *diffusion élastique*, ou *Rayleigh*.

l'échantillon, et qu'il est donc généralement souhaitable d'augmenter l'excitation. Nos plus «beaux» résultats ont été obtenus en visant des grappes d'oligothiophènes que nous avons laissées précipiter. Cette technique n'est pas la meilleure, car elle est difficile à reproduire et elle est contrée par la turbulence lorsque nous chauffons l'échantillon pour le faire changer de phase. Cependant, c'est la seule façon que nous ayons trouvée, après d'innombrables essais, pour obtenir des données le moins révélatrices.

Une fois le signal des oligothiophènes repéré, l'étape suivante consiste à comparer les spectres de la solution chaude et froide. Ceci est illustré sur le prochain graphique.

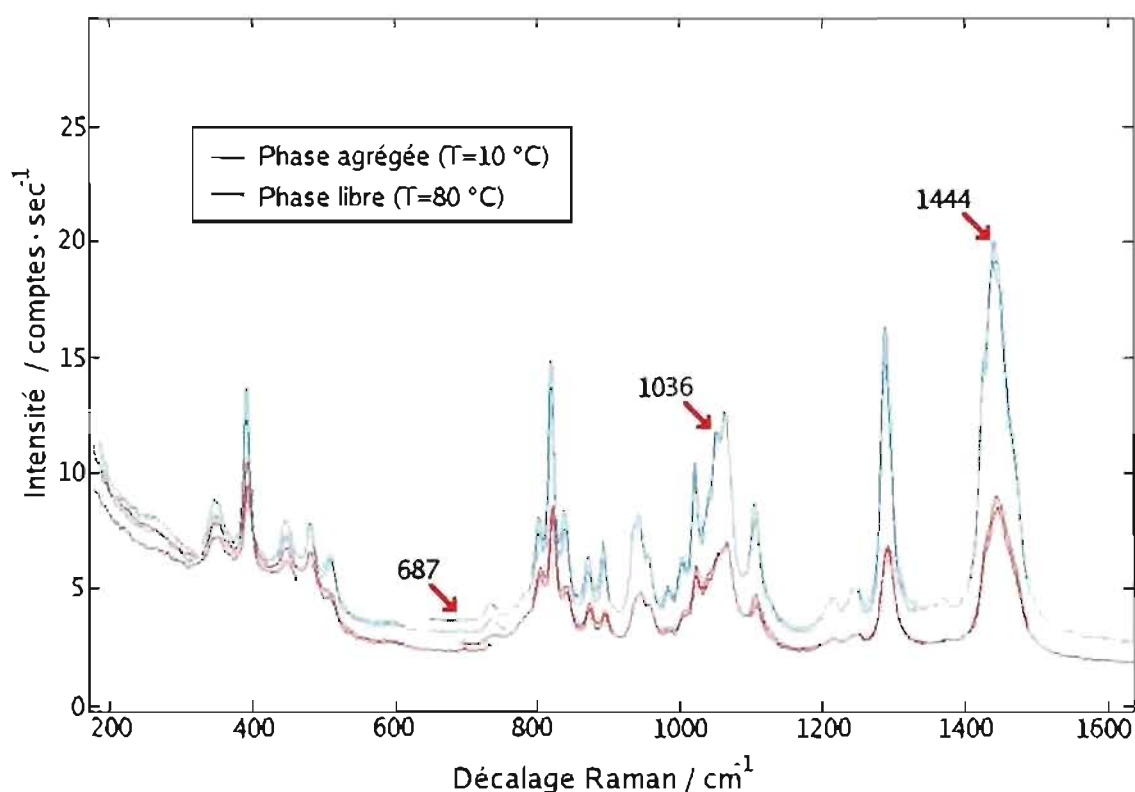


Figure 5.3: Comparaison entre les spectres Raman d'une solution d'oligothiophènes en phase agrégée et en phase libre. Leurs modes de vibration sont à peine visibles, et aucun d'eux ne distingue les deux phases. Les spectres n'ont subi d'autres transformations qu'un décalage vertical. L'excitation était de 650 mW à 750 nm sur environ 1 mm².

La Figure 5.3 montre une comparaison typique en température d'une solution d'oligothiophène dans son solvant. Nous remarquons d'abord que le centre des pics est dé-

calé, d'environ deux cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde, lorsque la température augmente. Un tel décalage est atypique pour une molécule, car normalement, il se produit en *abaissant* la température de *plusieurs* centaines de degrés. Pour comprendre le décalage normal des vibrations, il est commode de penser au modèle de l'oscillateur harmonique. La force de l'oscillateur est donnée par la force interatomique. Or, puisqu'en abaissant la température, les atomes se rapprochent, la force de l'oscillateur augmente. La vitesse des oscillations étant proportionnelle à l'accélération, elle augmentera si F augmente dans $F = ma$. Si ce décalage avait appartenu uniquement aux modes d'oligothiophène, alors nous l'aurions attribué au phénomène d'agrégation : les vibrations d'une molécule seraient amorties par ses voisines, et cet amortissement disparaîtrait en phase libre. Un peu comme un système masse-ressort qui oscille plus lentement lorsqu'on le plonge dans un milieu visqueux, ce dernier étant, dans notre cas, le nuage électronique d'une molécule voisine. En fait, la véritable raison derrière ce décalage ne provient pas de l'échantillon, mais plutôt de l'appareil de mesure ou de l'alignement du montage. En effet, le décalage est très constant entre les deux spectres d'un bout à l'autre de la gamme mesurée, ce qui témoigne d'un phénomène mécanique lié au trajet optique de la lumière entre l'échantillon et le détecteur. Le décalage a été introduit après avoir changé la température de l'échantillon. Puisque pour changer la température, il faut toucher au porte-échantillon, alors c'est probablement à ce moment que le déplacement a été introduit. La différence suivante se situe au niveau de la diffusion, qui est plus intense dans la solution froide, en raison de la plus grande taille des agrégats. Ceci explique pourquoi le signal est presque trois fois plus intense dans la phase agrégée, et améliore du coup le rapport signal sur bruit pour les grands nombres d'onde. Par contre, cette diffusion amène la queue du laser à masquer tout signal sous 200 cm^{-1} . Ensuite, nous voyons apparaître, sur la courbe froide, un pic du butanol à 1369 cm^{-1} , à cause de l'affinement normal que les pics subissent en abaissant la température et du meilleur rapport signal-bruit. Enfin, les inten-

sités relatives du *n*-butanol demeurent quasi-identiques, signe qu'aucun phénomène ne l'affecte, alors que les pics d'oligothiophènes semblent un peu plus affectés : le pic à 687 cm^{-1} est aussi intense à haute qu'à basse température, mais le pic à 1444 cm^{-1} *fond* avec la température qui augmente. Cependant, n'oublions pas que ces pics sont à peine visible. Par conséquent, il est difficile de se prononcer avec certitude.

Par ailleurs, les phonons que nous recherchons, ceux du réseaux, sont généralement de l'ordre de 10 cm^{-1} à 100 cm^{-1} . En fait, Brillante *et al.* [4], ont réussi à observer des vibrations du réseau à 19 cm^{-1} et 31 cm^{-1} sur un dérivé différent d'oligothiophène. Puisque nos échantillons s'apparentent aux leurs, nous pouvons profiter de leur conclusion, qui stipule que seules les vibrations de moins de 300 cm^{-1} , c'est-à-dire celles qui ont un couplage fort avec les modes du réseau, sont affectées par la température. Nous ne pouvons malheureusement pas reproduire leur technique, car elle ne fonctionne que sur un échantillon solide. Nos expériences ne permettent donc pas de vérifier notre hypothèse, à savoir, si l'introduction de nouveaux phonons dans le modèle de Franck-Condon pourrait mener à une prédiction correcte de leurs propriétés optiques.

Certes, il nous paraît maintenant évident qu'un montage conventionnel, même aussi performant que le TriVista, ne nous permettra jamais de voir un signal aussi rapproché de la raie laser. C'est pourquoi nous avons pensé à des alternatives pour poursuivre ce travail. Pour limiter la diffusion, il faudrait un filtre spectral très étroit, d'au plus deux nanomètres, centré sur le laser d'excitation. Les filtres holographiques les plus sophistiqués répondent à cette exigence, bien qu'ils soient très coûteux. De plus, la compagnie Photon etc. inc. a également conçu un appareil accordable et abordable pour faire ce travail. Côté échantillon, la technique du *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS) est prometteuse, car elle permet d'augmenter jusqu'à 12 ordres de grandeurs le signal Raman d'un échantillon. Il existe tout de même un problème lié à cette technique : puisqu'elle repose sur l'interaction entre un échantillon et des nanoparticules d'or ou d'ar-

gent, nous nous attendons à une amélioration du signal pour la phase *libre*, mais nous ne pouvons prévoir comment les particules interagiront avec les *agrégats*. Le phénomène le plus probable est qu'une mesure en SERS sera toujours dominée par les oligothiophènes qui s'accrochent aux nanoparticules, mais que cette interaction les empêche de s'auto-assembler. Du coup, nous ne verrons que la phase libre, peu importe la température. Enfin, puisque le solvant est problématique, nous pourrions tenter de faire un dépôt sur une plaque de verre, voire une couche d'or pour le SERS. Il y a de fortes chances qu'un tel procédé laisse les agrégats intacts. Ainsi, nous pourrions mesurer, d'un côté, la phase agrégée sans solvant, et de l'autre, la phase libre, grâce aux nanoparticules en solution. Pour terminer, nous rapportons que le groupe de Brillante *et al.* [4] a réussi à mettre en évidence des phonons du réseau, avec forte dépendance en température, dans un dérivé d'oligothiophènes semblable au nôtre. Bien que leur technique ne soit pas applicable à un échantillon en solution, cette découverte nous encourage à poursuivre nos travaux.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Nous avons étudié plusieurs nanostructures par spectroscopie Raman. Il y a d'abord eu l'intercalation de fullerène dans une matrice métallo-organique, puis dans un réseau d'hexabromotriptycènes. Ensuite, nous sommes passé au système d'oligothiophènes, qui peuvent s'assembler, lorsque mis en solution, de manière autonome et réversible grâce à la température. Notre but était de déterminer l'effet de l'organisation supramoléculaire sur les vibrations moléculaires, tout en tentant d'expliquer ou de prédire d'autres phénomènes par ces observations. Nous avons atteint partiellement ce but : l'influence structurale a été vue dans les spectres vibrationnels, sans toutefois permettre d'extrapoler avec certitude sur d'autres comportements. Nous demeurons convaincus que les phonons du réseau sont la clé pour faire avancer les modèles théoriques, mais nous ne les avons pas observés. Nous sommes arrivés à la conclusion que les modes intramoléculaires étaient dominants et pratiquement indépendants de leur environnement nanoscopique. Pour pouvoir aller plus loin, un dispositif permettant d'explorer les petits nombres d'onde, soit $0-200\text{ cm}^{-1}$, devra être installé dans les prochaines expériences.

À la suite de nos observations sur les fullerènes, nous pouvons dire que les modes vibrationnels des structures autour des fullerène, que ce soient des MOF ou des 6BrT, ne sont pas affectés par la présence des C_{60} . Par contre, certains modes du C_{60} sont sensibles à l'environnement, particulièrement autour de la transition de phase à 250 K, où les C_{60} perdent un degré de liberté de rotation. Trois comportements surviennent en traversant cette température : la plupart des pics demeurent inchangés, certains croissent et d'autres décroissent. Ce comportement reste le même pour le $C_{60}@MOF$, ce qui suggère que la transition de phase demeure essentiellement inchangée dans ce composé. Par contre, les

pics du C_{60} qui changeaient auparavant avec la température, deviennent stables sur toute la gamme de température explorée lorsqu'ils sont confinés par des 6BrT. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène, mais nous avons retenu celle où les triptycènes favoriseraient la rotation des C_{60} , sans exclure la possibilité que la transition de phase puisse avoir lieu à une température inférieure à 80 K. Enfin, les mesures de photoluminescence nous ont permis de confirmer qu'il y avait effectivement intercalation des C_{60} à l'intérieur de leur structure hôte.

Du côté de la solution d'oligothiophènes dans le *n*-butanol, nos expériences n'ont pas été concluantes. Malgré tous nos efforts, nous ne sommes pas parvenus à observer assez clairement la différence entre les phases libre et agrégée. Le problème vient du manque de signal utile. Pris tels quels, nos échantillons n'étaient visibles, véritablement, que lorsque nous pointions le laser dans une zone inhomogène, à forte concentration, et en phase agrégée. En outre, ces conditions étaient difficiles à reproduire et ne permettaient pas de comparer avec la phase libre. Tout cela était dû en grande partie au fait que cet échantillon diffuse beaucoup et qu'il est en solution. Nos observations se sont donc limitées au fait que le solvant n'était pas affecté par la présence de ce soluté. Cependant, la découverte des phonons du réseau dans un autre dérivé d'oligothiophène nous pousse à continuer nos efforts.

Pour poursuivre nos recherches, plusieurs possibilités s'offrent à nous. D'abord, il serait intéressant d'installer un filtre spectral d'environ 1 nm de largeur, afin de pouvoir observer clairement les phonons propre au réseau. Ensuite, nous pourrions tenter d'observer d'autres modes de vibrations, en nous servant de la spectroscopie infrarouge ou de la diffraction de neutron. Pour les fullerènes en particulier, nous aimerions pouvoir baisser la température et mesurer précisément où se trouve la transition de phase dans les différents composés. Pour les oligothiophènes, il faudrait réussir à améliorer le signal tout court. C'est pourquoi nous pourrions tenter des mesures sur un dépôt, où

les agrégats seraient probablement valorisés, ou en solution avec des nanoparticules qui favoriseraient sûrement la phase libre. Par ailleurs, d'autres expériences connexes pourraient amener de l'information complémentaire. Nous pensons à la spectroscopie résolue dans le temps, ou encore à la photoluminescence dépendante de la température.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.
- [2] S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricciardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K.-P. Lille-rud, M. Bjorgen et A. Zecchina. Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal-organic framework : ZnO quantum dot behaviour. *Chemical Communica-tions*, (20):2300, 2004.
- [3] J.C.D. Brand et G. Eglinton. *Applications of spectroscopy to organic chemistry*. Oldbourne Press, 1965.
- [4] Aldo Brillante, Ivano Bilotti, Fabio Biscarini, Raffaele Guido Della Valle et Elisa-betta Venuti. Polymorphs of alpha-sexithiophene probed by lattice phonon raman microscopy. *Chemical Physics*, 328(1-3):125–131, 2006.
- [5] M. Cardona, éditeur. *Light Scattering in Solids I-IV*, volume 8,50,51 et 54 de *Topics in Applied Physics*. Springer, deuxième édition, 1983.
- [6] Jenny Clark. *Intermolecular Interactions in pi-Conjugated Molecules : Optical Probes of Chain Conformation*. Thèse de doctorat, University of Cambridge, 2007. Sous la supervision de Carlos Silva.
- [7] Jenny Clark, Carlos Silva, Richard H. Friend et Frank C. Spano. The role of in-termolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors : Aggregate emission in regioregular polythiophene. *Physical Review Letters*, 98 (20):206406, 2007.
- [8] J. R. D. Copley, W. I. F. David et D. A. Neumann. Structure and dynamics of buckyballs. *Neutron News*, 4(4):20–28, 1993.

- [9] Clément Daniel. *Exciton Transfer Dynamics in Supramolecular Semiconductor Nanostructures*. Thèse de doctorat, University of Cambridge, Cavendish Laboratory, Darwin College, 2004. Sous la supervision de Carlos Silva.
- [10] Z.H. Dong, P Zhou, J.M. Holden, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus et G. Dresselhaus. Observation of higher-order raman modes in C-60 films. *Physical Review B*, 48(4): 2862–2865, 1993.
- [11] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus et P. C. Eklund. Raman scattering in fullerenes. *Journal of Raman Spectroscopy*, 27(3-4):351–371, 1996. article de synthèse review article.
- [12] V.G. Hadjiev, P.M. Rafailov, H. Jantoljak, C. Thomsen et M.K. Kelly. Influence of the crystal field on the raman intensity of C-60 fullerenes. *Physical Review B*, 56(5):2495, 1997.
- [13] Sébastien Hamel, Vladimir Timoshevskii et Michel Côté. Fullerene in a metal-organic matrix : Design of the electronic structure. *Physical Review Letters*, 95(14):146403, 2005.
- [14] Daniel C. Harris et Michael D. Bertolucci. *Symmetry and Spectroscopy*. Dover, 1989.
- [15] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez et A. R. Kortan. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60. *Nature*, 350(6319):600, 1991.
- [16] Paul A. Heiney, John E. Fischer, Andrew R. McGhie, William J. Romanow, Arnold M. Denenstien, John P. McCauley Jr. et Amos B. Smith. Orientational ordering transition in solid C60. *Physical Review Letters*, 66(22):2911–2914, 1991.

- [17] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, septième édition, 1998.
- [18] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley. C60 : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162, 1985.
- [19] Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, M. O'Keeffe et O. M. Yaghi. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous Metal-Organic Framework. *Nature*, 402(6759):276, 1999.
- [20] D. A. Long. *Raman Spectroscopy*. McGraw-Hill, 1977.
- [21] Volkhard May et Oliver Kühn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH, deuxième édition, 2004.
- [22] José Menéndez et John Page, dernière révision en 2000.
http://www.public.asu.edu/~cosmen/C60_vibrations/mode_assignments.htm.
- [23] T.T.M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P.E. Sulewski, R.M. Fleming et B.R. Zegarski. Superconductivity at 28 K in RbXC60. *Physical Review Letters*, 66(21):2830–2832, 1991.
- [24] T.T.M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P.E. Sulewski, R.M. Fleming et B.R. Zegarski. Superconductivity at 40 K in cesium-doped C60. *Solid State Communications*, 93(4):327–330, 1995.
- [25] P. M. Rafailov, V. G. Hadjievb, H. Jantoljaka et C. Thomsen. Raman depolarization ratio of vibrational modes in solid C60. *Solid State Communications*, 112(9):517–520, 1999.
- [26] P. M. Rafailov, V. G. Hadjievb, A. R. Go ni et C. Thomsen. Rotation-vibrational dynamics of solid C60 : a raman study. *Physical Review B*, 60(19):13351–13354, 1999.

- [27] Marvin C. Tobin. *Laser Raman Spectroscopy*, volume 35 de *Chemical Analysis*. Wiley-Interscience, 1971.
- [28] Maxime Trudel. Matrices métallo-organiques modifiées pour l'intercalation du C60. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 2006. Sous la supervision de Richard Martel.
- [29] Nicholas J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1991.
- [30] Willes H. Weber et Roberto Merlin, éditeurs. *Raman Scattering in Materials Science*, volume 42 de *Materials Science*. Springer, 2000.
- [31] Sebastian Westenhoff, Agnese Abrusci, W. James Feast, Oliver Henze, Andreas F. M. Kilbinger, Albertus P. H. J. Schenning et Carlos Silva. Supramolecular electronic coupling in chiral oligothiophene nanostructures. *Advanced Materials*, 18 (10):1281–1285, 2006.
- [32] E. B. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, 1955.

Annexe I

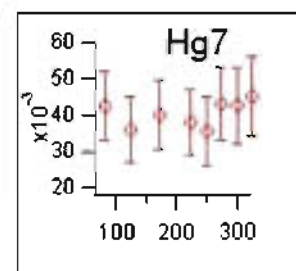
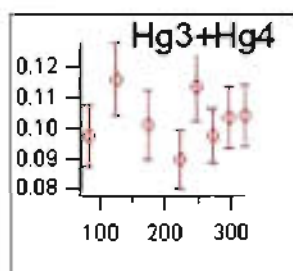
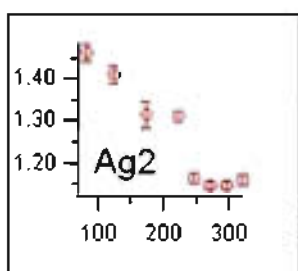
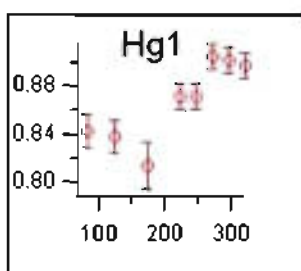
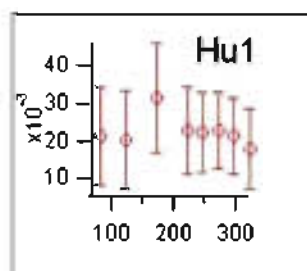
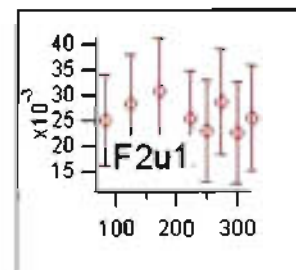
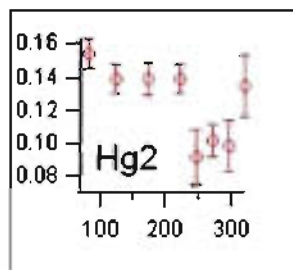
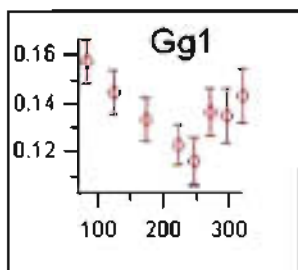
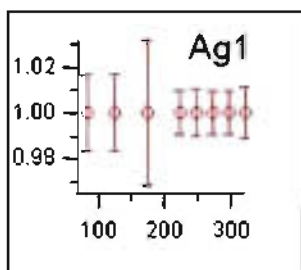
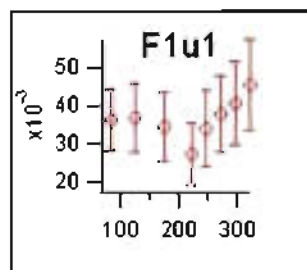
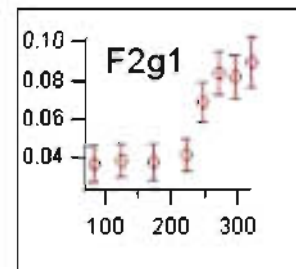
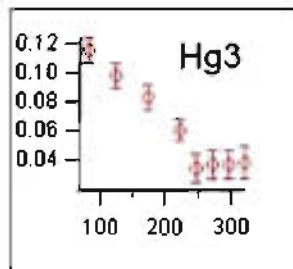
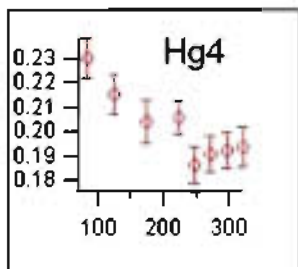
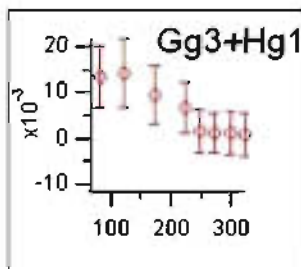
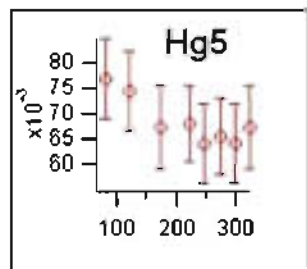
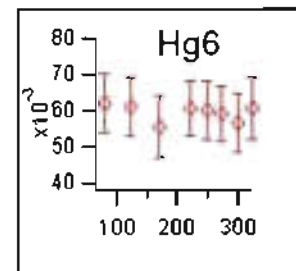
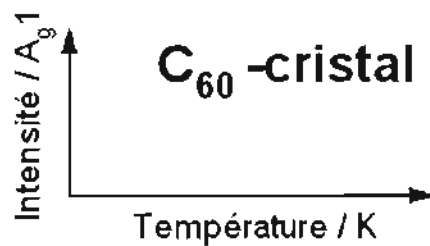
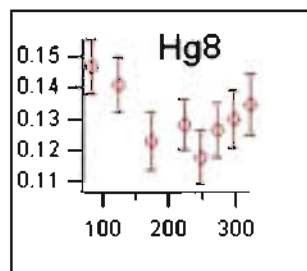
Évolutions de tous les pics Raman analysés

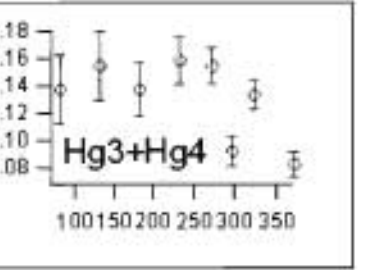
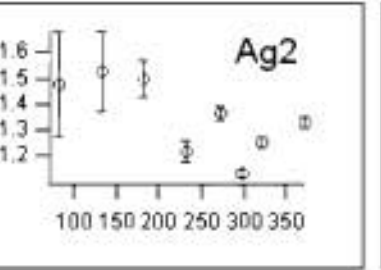
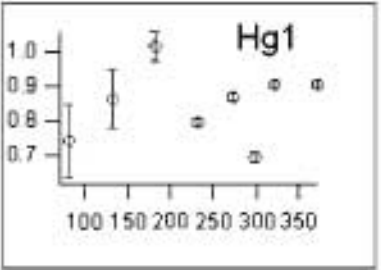
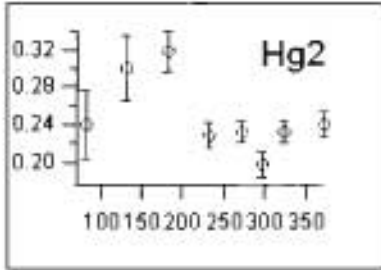
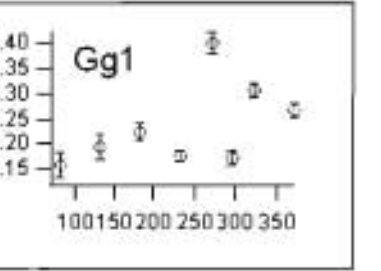
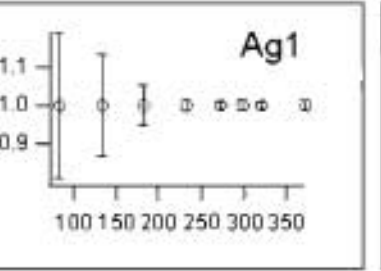
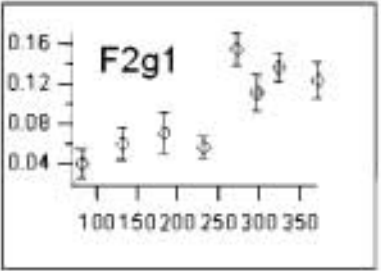
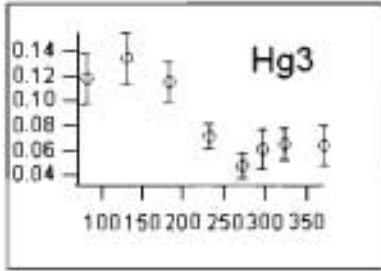
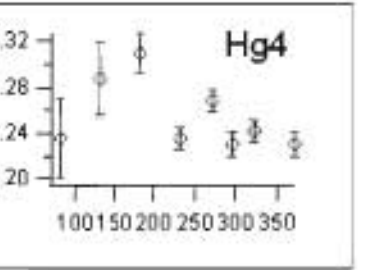
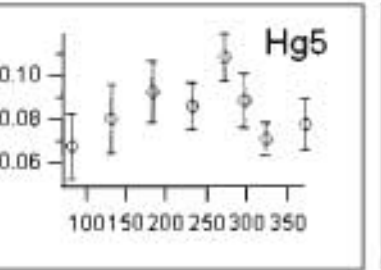
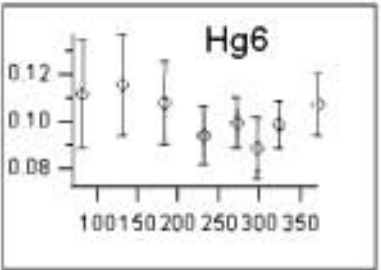
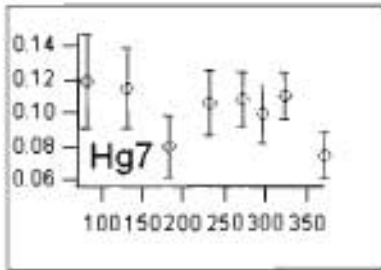
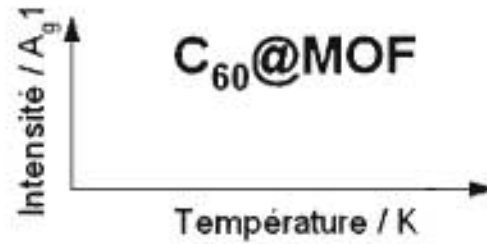
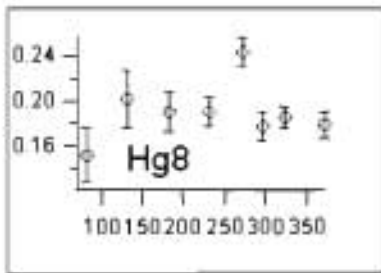
Au chapitre 4, nous avons présenté quelques graphiques de l'évolution de l'intensité intégrée des pics Raman en fonction de la température. Nous avons montré les plus clairs, ceux qui illustraient le mieux les trois comportements typiques (croissant, stable et décroissant). Ici, nous compilons tous les pics que nous avons analysés.

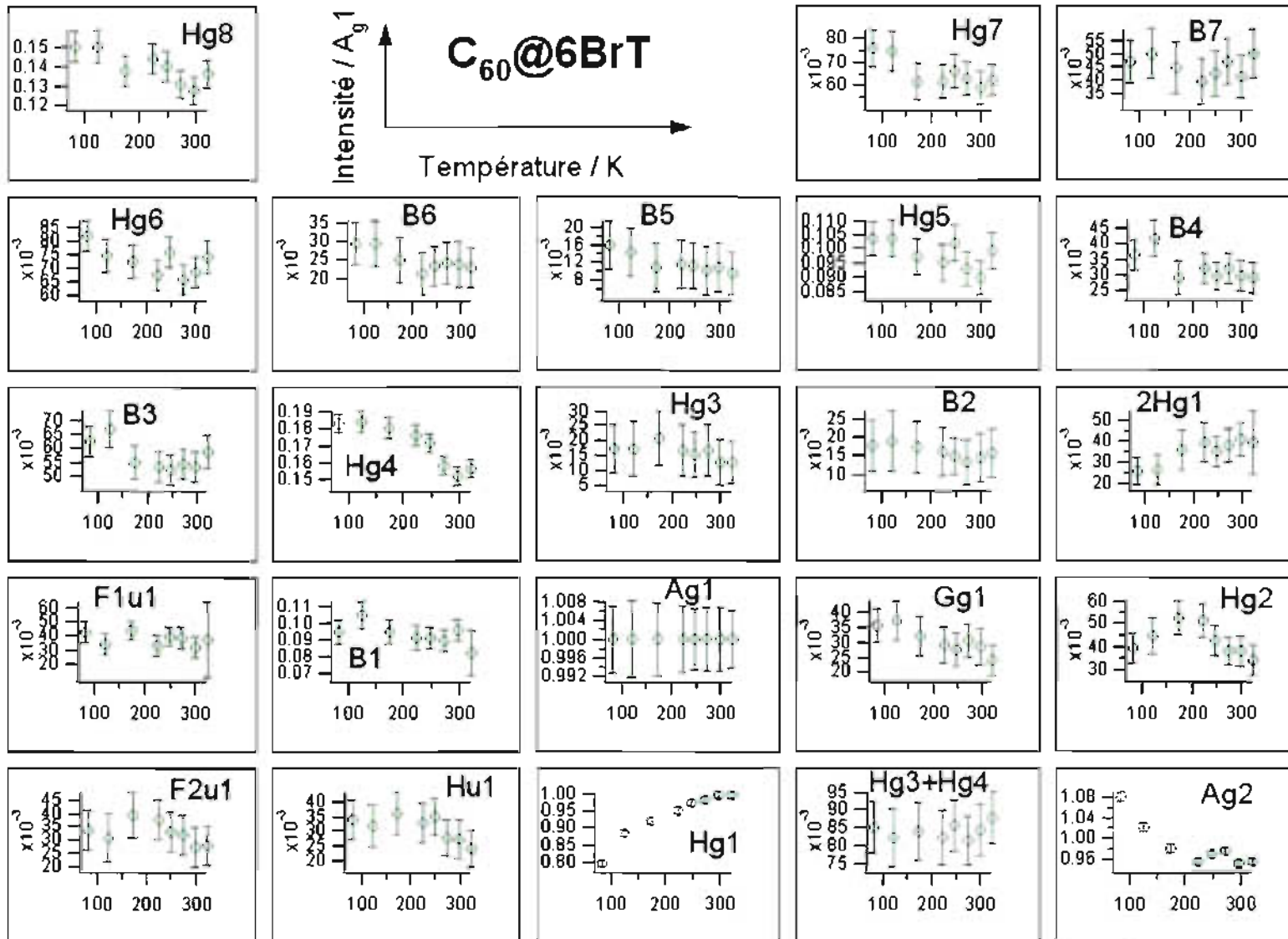
Chaque graphique montre le rapport de l'intensité intégrée entre un pic particulier et le pic de référence A_g1 , en fonction de la température.

Les barres d'erreurs proviennent des déviations statistiques, mais ne tiennent pas compte d'autres sources d'erreurs. Puisque les incertitudes découlent d'un ajustement théorique au travers une série de points expérimentaux, plus faible est l'intensité d'un pic, moins il se distinguera du bruit de fond et plus grande sera son incertitude. Ceci explique pourquoi certains pics ont de grandes barres d'erreurs alors que d'autres en ont de toutes petites.

Le pic H_g3 est de loin le plus éloquent.







Annexe II

Illustrations des modes normaux du C_{60}

Au chapitre 4, nous évoquons le mouvement des modes normaux de vibration du C_{60} . Puisqu'ils sont presque tous impossibles à décrire en mots, nous présentons ces images, qui illustrent le mouvement des atomes selon chacun des modes normaux permis par l'effet Raman. Malheureusement, même en image il est difficile de montrer les déplacements simultanés de 60 atomes qui bougent indépendamment les uns des autres. Nous invitons donc le lecteur à consulter ces modes en animation sur le web [22].

Les images qui suivent représentent les *empreintes* laissées par les atomes au fil de leur déplacement périodique. À remarquer que le mode A_g1 , aussi connu sous le nom de *breathing mode* (mode respiratoire), correspond à un déplacement purement radial des atomes et que le mode A_g2 , souvent désigné par *pentagonal pinch mode* (mode du pincement pentagonal), est purement tangential.

