

Propriétés physiques des fullerènes

La découverte d'une supraconductivité à température relativement élevée (40 K) a conduit de nombreuses équipes à s'intéresser à la famille des fullerènes et à leurs différentes propriétés physiques.

Certains dérivés du C_{60} sont les matériaux organiques supraconducteurs ayant les températures critiques les plus élevées (maximum à 40 K). Ces composés M_xC_{60} sont obtenus en intercalant des éléments alcalins ($M = K^+, Cs^+, Na^+, \dots$) dans le cristal C_{60} . La supraconductivité dépend de la nature de l'ion alcalin (taille et concentration x) et est fonction de la forme sphérique du fullerène. La courbure de la molécule induit un mode de vibration intramoléculaire particulier, participant au mécanisme de la supraconductivité.

Un autre aspect intéressant des composés M_xC_{60} concerne le magnétisme. Depuis des années, les chercheurs s'efforcent d'obtenir des cristaux ferromagnétiques. Une solution consiste à intercaler dans C_{60} une molécule organique (TDAE) ou des ions métalliques. Les ions de terres rares sont bien adaptés car ils possèdent des moments magnétiques élevés.

Les fullerènes présentent également d'intéressantes propriétés optiques. Par exemple, la molécule C_{60} absorbe de façon importante la lumière (UV). Les applications semblent prometteuses pour l'élaboration de filtres optiques. Cependant, le fullerène se détériore rapidement sous l'action d'un

faisceau laser. Une solution est d'incorporer le C_{60} dans un film de type gel.

Étant de grosses molécules, les fullerènes peuvent acquérir une grande énergie cinétique. Cette caractéristique est utilisée pour bombarder des solides, à l'aide d'un faisceau moléculaire de fullerènes. Cette solution unique permet de transférer une très grande quantité d'énergie sur une très petite surface (100 \AA^2). Les effets occasionnés sont plus importants qu'avec des accélérateurs d'ions lourds. Les chercheurs étudient la morphologie des cratères formés et les traces d'impuretés.

Deux techniques principales caractérisent les propriétés physiques des fullerènes :

- la spectroscopie Raman renseigne sur la structure du matériau. Les déformations dues à l'intercalation ou au greffage de molécules sont identifiées par la modification des raies spectrales. Le nombre de raies dépend directement de la symétrie de la molécule dans la structure cristalline ;
- la diffusion inélastique (diffusion Compton) de rayons X renseigne sur la densité électronique du matériau. Les chercheurs déterminent la nature des liaisons chimiques, les modifications induites lors d'une transition structurale, et la polarisabilité des molécules en présence d'ions alcalins intercalés. Notamment, les distorsions des liaisons chimiques dans les composés M_xC_{60} expliquent leurs propriétés supraconductrices et magnétiques.

Interaction de fullerènes de haute énergie (10 à 50 MeV) avec la matière

L'utilisation d'agrégats et de molécules de grande énergie cinétique pour bombarder les solides est récente et suscite un intérêt grandissant. L'impact de ces projectiles exotiques constitue l'unique voie pour bombarder une très petite surface d'environ une centaine d'angströms carrés par plusieurs atomes simultanément afin d'y déposer une densité d'énergie très grande, bien supérieure à celle fournie par tout impact de projectile atomique.

Serge DELLA-NEGRA

UMRS CNRS 6424
Université Paris 11
Institut de physique nucléaire
91406 Orsay Cedex
Tél. : 01 69 15 74 80
Fax : 01 69 15 45 07

L'étude des collisions atomiques avec la matière est un vaste sujet de recherche et d'applications ; la récente accélération d'ions moléculaires et d'ions agrégats à haute énergie (10-50 MeV) ; en a considérablement élargi le champ d'investigation. Aux vitesses ainsi atteintes, les constituants de l'agrégat interagissent majoritairement avec les atomes du solide par des collisions inélastiques. Avec les fullerènes de hautes énergies (30 à 50 MeV), les pertes d'énergie linéaire par excitation électronique sont plus élevées avec ces projectiles complexes que celles obtenues avec des ions atomiques rapides accélérés par les plus grands accélérateurs d'ions lourds. De plus, quand des solides sont bombardés par des agrégats, l'impact simultané de plusieurs atomes sur une très petite surface devrait engendrer des effets collectifs qui n'ont jamais été étudiés en détail.

Dans ce domaine de vitesses incidentes, la grande densité d'énergie déposée dans le matériau produit des ondes de pression très rapides conduisant à d'importantes modifications de structure. L'émission d'atomes et de molécules d'une surface, l'étude de la morphologie des cratères produits sur cette surface et l'analyse des traces créées à l'intérieur du matériau sont utilisées pour observer et analyser l'interaction agrégats-solide. L'étude de ces phénomènes encore inexplorés constitue une motivation attractive en physique expérimentale et théorique, d'autant plus que des réseaux d'ordinateurs peuvent maintenant être utilisés pour des simulations de dynamique moléculaire ; une de ces simulations est d'ailleurs en cours au California Institute of Technology pour expliquer des résultats expérimentaux impliquant le fullerène comme projectile.

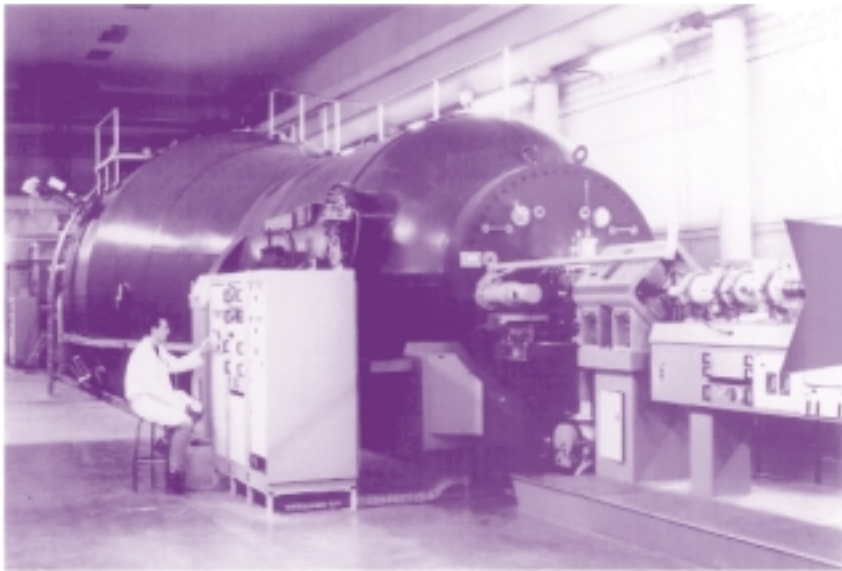
■ ACCÉLÉRATION D'IONS POLYATOMIQUE ORION-TANDEM

Dans ce contexte, un projet ambitieux, financé par l'IN2P3, la DRET et le département des Sciences physiques et mathématiques du CNRS a pris forme, il y a plusieurs années, à l'IPN d'Orsay. Il consistait à produire des faisceaux d'agrégats de grande masse (1000 u) et de plusieurs dizaines de MeV avec des intensités suffisantes. Ce projet baptisé "ORION-TANDEM", dont la réalisation a débuté en 1991, a été mené à bien, grâce à l'infrastructure technique de l'Institut de physique nucléaire, par une petite équipe de techniciens, ingénieurs et chercheurs du laboratoire.

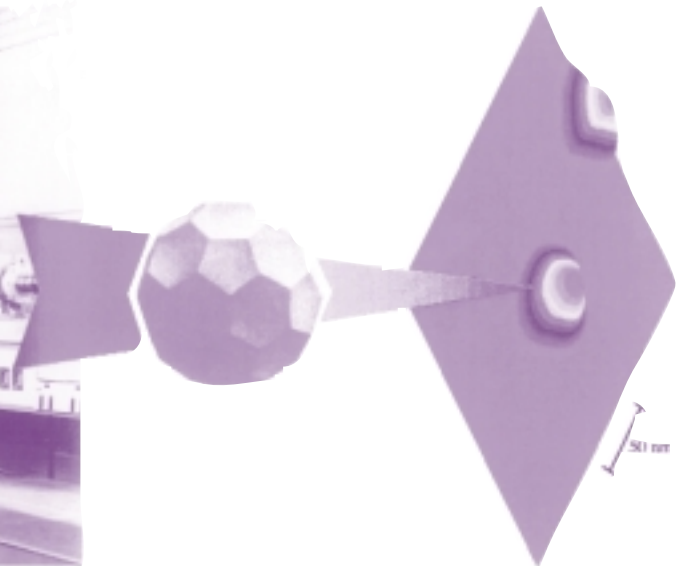
La méthode consiste à placer une source d'agrégats métalliques avec sa ligne de focalisation et de transfert de faisceau au centre de l'accélérateur TANDEM d'Orsay. Ainsi cet ensemble est porté à un potentiel de 10 MV ou plus par rapport à la Terre. Les ions agrégats positifs sont produits par une source de type LMIS (Liquid Metal Ion Source), préaccélérés à 60 keV/charge et injectés sur l'axe du tandem. Ils sont ensuite accélérés à 10 MeV/charge ou davantage. Actuellement, la masse de ces ions est d'environ 1000 à 2000 u.

La première question soulevée par ce projet était : les agrégats pourraient-ils supporter une accélération élevée et survivre aux collisions avec les molécules de gaz résiduel, la pression résiduelle étant de 10^{-7} hPa dans l'accélérateur et la ligne de transfert du faisceau ? Les premières expériences avec des molécules de carbone, fullerène C_{60} , C_{70} , ont apporté une réponse positive à ces questions, ce qui a permis de poursuivre avec sérénité le programme "ORION-TANDEM".

Dès l'année 1993, des demandes de temps d'expériences utilisant ces faisceaux exotiques ont été effectuées devant le comité de sélection de l'ac-



Accélérateur TANDEM, Institut de physique nucléaire d'Orsay.



accélérateur TANDEM d'Orsay. Actuellement, le temps de faisceau attribué après sélection est de 50 % avec une majorité d'expériences utilisant, parmi la palette d'ions agrégats disponibles, les faisceaux de carbone et les molécules de fullerènes. Des collaborations fructueuses se sont instaurées entre les différents groupes français et étrangers, ce qui a permis une exploration dynamique de ce nouveau domaine avec une coordination des recherches conduisant à une complémentarité des résultats obtenus.

MESURES DE LA PERTE D'ÉNERGIE DANS LE SOLIDE D'AGRÉGATS DE CARBONE

Une des premières expériences réalisées avec ces projectiles concernait la mesure de perte d'énergie par les agrégats de carbone et les fullerènes de 5 à 25 MeV d'énergie dans des feuilles minces. La question était : l'énergie cédée au solide par chacun des constituants d'un agrégat est-elle différente de celle cédée par un atome indépendant de même vitesse ? En fait, la perte d'énergie par atome dans un film solide est très peu différente pour les agrégats ou les projectiles atomiques.

Des effets très particuliers concernant le défaut de collection de charge ont été observés dans un détecteur au silicium implanté : l'impact d'un agrégat C_{60} de 20 MeV donne un signal plus petit que celui obtenu par l'impact de 60 atomes de carbone ayant la même vitesse, heurtant indépendamment le détecteur (ces impacts sont obtenus après l'éclatement du C_{60} traversant

une très fine feuille de carbone). Le déficit atteint 50 % de l'énergie déposée. Ceci est une conséquence directe du grand dépôt d'énergie transitoire dans un faible volume de silicium. Seule une partie de l'énergie est collectée à cause du très grand nombre de recombinaisons électron-trou.

DOMMAGES PRODUITS DANS LES SOLIDES PAR LE PASSAGE DE FULLERÈNES DE HAUTE ÉNERGIE

Les dommages induits par les projectiles fullerènes à l'intérieur du solide et observés par microscopie électronique sont considérables. Dans le cas du titane irradié par du C_{60} de 18 MeV, le diamètre des traces observées est de 20 nm, soit 4 fois plus grand que celui des traces obtenues avec des faisceaux de plomb de 1 GeV (qui déposent par interaction électronique la même énergie par unité de longueur). L'effet est encore plus spectaculaire avec le zirconium où les faisceaux atomiques de 5 GeV ne produisent aucun endommagement visible en microscopie électronique, alors que le C_{60} de 18 MeV induit des traces dont le diamètre est de 15 nm. Ces recherches se poursuivent en étudiant l'influence de la vitesse et de la masse du projectile. L'influence de la nature de la cible est analysée en irradiant également différents composés non métalliques comme le YIG (cristal $Y_3Fe_5O_{12}$), MoS_2 , etc.

Pour des matériaux organiques isolants (cristaux de valine et films de Langmuir-Blodgett), l'analyse de la surface par microscopie par force atomique (AFM), après l'impact de C_{60} de 20 MeV,

montre la création de cratères dont le diamètre moyen est d'environ 40 nm mais peut atteindre 90 nm. Un tel volume de matière éjectée par un seul projectile n'a jamais été observé avec d'autres particules.

Ces effets sont à relier à la densité volumique d'énergie déposée par le projectile dans la cible. Cette énergie est transférée dans le milieu par les électrons secondaires créés le long de la trajectoire du projectile ; or, dans le cas d'un ion fullerène de 20 MeV, ceux-ci ont une énergie inférieure à 50 eV et leur parcours est d'environ quelques distances atomiques, ce qui conduit à déposer des énergies de centaines d'eV par atome et crée un échauffement intense. Par comparaison, des ions atomiques de 1 GeV par nucléon projettent des électrons dont l'énergie peut atteindre des dizaines de keV ; l'expansion radiale est alors de plusieurs centaines de nm.

ÉMISSION SECONDAIRE INDUITE PAR L'IMPACT DE FULLERÈNES DE HAUTE ÉNERGIE

L'émission ionique reste une sonde privilégiée de l'étude de l'interaction agrégats-surface. Ce grand et transitoire dépôt d'énergie conduit à des taux d'émission d'espèces complexes, agrégats et molécules, 10 à 100 fois supérieurs à ceux obtenus avec les ions atomiques les plus efficaces. Ces grands taux d'émission ionique secondaire sont reliés aux volumes de matière éjectée en phase gazeuse mesurés par microscopie à champ proche. De plus, il est possible d'obtenir l'émission

Figure 1
Spectre de masse obtenu à partir d'un film organique constitué de molécules de trypsine déposées sur un substrat de nitrocellulose et bombardé par des ions C_{60}^{3+} de 20 MeV d'énergie. Ce spectre de temps de vol a été obtenu avec moins de 10^4 impacts. Il met en évidence une forte émission d'ions moléculaires multichargés correspondant à la formule $(M+nH)^{n+}$ avec la masse de la trypsine qui a un poids moléculaire de 23295 u.

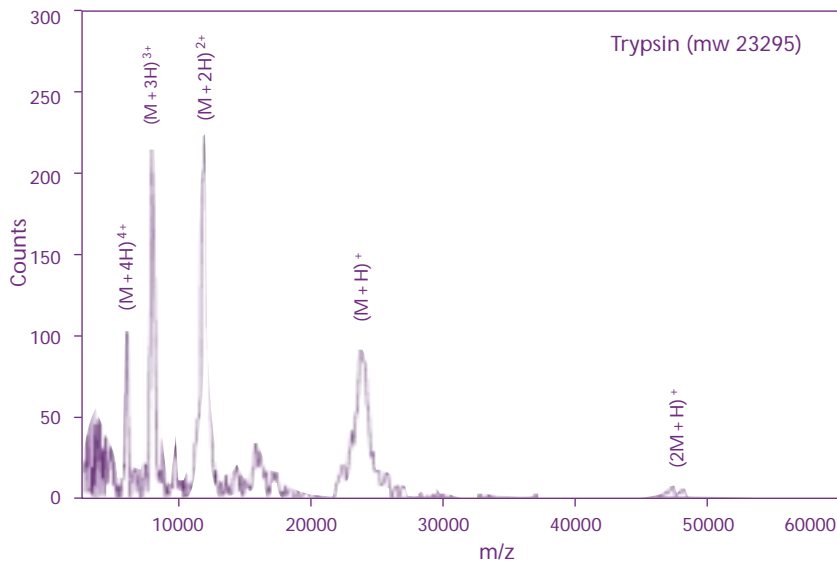


Figure 2
Observation par microscopie électronique à transmission de "traces" créées dans un grenat ($Y_3Fe_5O_{12}$) irradié en incidence rasante ($\theta = 78^\circ$) par des projectiles C_{60}^{3+} de 40 MeV. Les traces sont constituées de matière amorphe localisée à l'intérieur d'un cylindre de diamètre ~20 nm autour de la trajectoire des projectiles. Le diamètre de ces traces reste environ constant pendant ~150 nm de parcours, avant que l'éclatement des constituants de l'agrégat n'induisse une ramification des traces en plusieurs branches, une forte diminution de leur diamètre, ou même leur disparition lorsque les distances entre les constituants de l'agrégat deviennent trop élevées pour produire un effet cohérent.

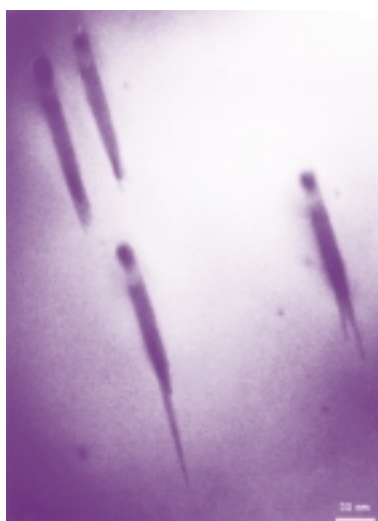


Photo :
Laboratoire des solides irradiés, CEA/École polytechnique

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Attals, S. Della-Negra, D. Gardes, J. D. Larson, Y. Le Beyec, R. Vienetleugue and B. Waast, *ORION project: acceleration of ion clusters and highly charged biomolecules from 10 Mev to 1 GeV*; *Nucl. Instr. and Meth. A328* (1993) 293-299
2. S. Della-Negra, A. Brunelle, Y. Le Beyec, J. M. Curaudeau, J. P. Mouffron, B. Waast, P. Hakansson, B. Sundqvist, E. Parilis, *Acceleration of C_{60}^{n+} molecules to high energy*, *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B74* (1993) 453-456
3. K. Baudin, A. Brunelle, M. Chabot, S. Della-Negra, D. Gardes, P. Hakansson, Y. Le Beyec, A. Billebaud, M. Fallavier, J. Remillieux, J. C. Poizat, J. P. Thomas, *Energy loss by MeV cluster and fullerene ions in solids*, *Nucl. Instr. and Meth. B94* (1993) 341
4. H. Dammak, A. Dunlop, D. Lesueur, A. Brunelle, S. Della-Negra, Y. Le Beyec, *Tracks in metals by MeV fullerene*, *Phys. Rev. Lett. 74* (1995) 1135
5. D. B. Daya, A. Hallen, J. Eriksson, J. Kopniczky, R. Papaleo, C. Reimann, P. Hakansson, B. Sundqvist, A. Brunelle, S. Della-Negra, Y. Le Beyec, *Radiation damage feature on mica and L. Valine molecules probed by scanning force microscopy*; *Nucl. Instr. and Meth. in Physics and Research "Beam and Materials" B106* (1995) 223
6. K. Baudin, A. Brunelle, S. Della-Negra, D. Jacquet, P. Hakansson, Y. Le Beyec, M. Pautrat, R. R. Pinho, C. Schoppmann, *Sputtering of large size clusters from solids bombarded by high energy cluster ions and fullerenes*, *Nucl. Instr. and Meth. B112* (1996) 59

sion de bio-molécules multichargées de masses élevées supérieures à 20000 u (figure 1), ce qui était, encore récemment, l'apanage des lasers et qui caractérise un processus de désorption-ionisation "douce".

Ces effets spécifiques du bombardement par des agrégats peuvent s'interpréter par des phénomènes d'onde de choc se développant dans le solide. Il reste à découvrir les mécanismes de formation de cette onde de choc dans des matériaux aussi différents que les métaux et les films organiques isolants.

Le plus surprenant de ces résultats est la persistance de ces effets sur des distances de plusieurs centaines de nanomètres de matière solide traversée, alors que la répulsion coulombienne entre les constituants multichargés du projectile et l'éclatement de l'agrégat sous l'effet des collisions élastiques sur les atomes de la cible, devraient les faire disparaître sur cette échelle de longueur. Ces effets cohérents ou collectifs sont visibles sur les traces, mais aussi sur l'émission ionique secondaire induite sur la face de sortie de cibles minces de quelques dizaines à quelques centaines de nm d'épaisseur. Les taux d'émission secondaire restent supérieurs à la somme des effets de tous les constituants du projectile après la traversée de 200 nm de matière. Une étude systématique de l'évolution des effets collectifs le long de la trajectoire du projectile est entreprise en analysant la morphologie des traces en fonction de la profondeur dans le matériau et aussi en mesurant les taux d'émission électronique et ionique à partir de la face de sortie de cibles minces de différentes épaisseurs (figure 2).

Dans le cas de l'émission ionique secondaire, la réalisation à l'IPN d'Orsay, d'un système de détection avec une localisation de haute granularité, baptisé LAG, associé aux techniques de mesure de temps de vol, permet d'entreprendre une génération d'expériences de coïncidences multiples avec des corrélations angulaires entre les constituants du projectile et les espèces émises de la cible (masses et charges). Ces données imposeront des contraintes pour les simulations de dynamique moléculaire et les modèles théoriques élaborés pour expliquer les résultats des expériences déjà réalisées.

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de ces trois années permettent dès à présent de définir quelques évolutions futures. Parallèlement à la poursuite des recherches fondamentales qui visent à comprendre les processus de dépôt d'énergie dans le solide et ceux de la relaxation des hautes densités volumiques d'énergie dans le milieu, l'utilisation de projectiles agrégats plus rapides permet d'envisager l'accroissement de la "profondeur de cohérence" et des développements pour la synthèse de nouveaux matériaux ou de nouvelles nanostructures.

Les résultats décrits dans cette présentation concise sont le fruit de collaborations avec les groupes ou laboratoires suivants : CIRIL de Caen, Département de la physique des matériaux de Lyon, Ion Physics d'Uppsala (Suède), IPN de Lyon, Laboratoire des solides irradiés du CEA/École polytechnique de Palaiseau et le Physikalisches Institut der Universität Erlangen Nürnberg (Allemagne).

Densité électronique de fullerènes

Les surprenantes propriétés physiques de cette nouvelle forme cristalline du carbone, ainsi que celles de ses composés d'insertion, nous ont d'emblée incités à essayer de comprendre quelles liaisons étaient mises en jeu au sein de ce matériau. Pour ce faire, nous avons utilisé la diffusion inélastique de rayons X, ou diffusion Compton, méthode très sensible au comportement des électrons les plus délocalisés et ainsi apte à mettre en évidence une éventuelle distorsion de densité électronique de l'hôte, lors de l'insertion d'atomes alcalins.

Geneviève LOUPIAS

Laboratoire de minéralogie-cristallographie
URA CNRS 9
Université Pierre et Marie Curie
Case courrier 115
4, place Jussieu
75252 Paris Cedex 05
Tél. : 01 44 27 72 04
Fax : 01 44 27 37 85
E-mail : loupias@lmcj.jussieu.fr

Dès l'abord, la nature des liaisons établies dans le solide C_{60} a éveillé la curiosité. En effet, si l'on peut s'attendre à ce que des rôles parfaitement identiques soient joués par les soixante atomes d'une même molécule, ce n'est évidemment plus le cas dans le solide, même s'il garde un caractère fortement moléculaire. Des anisotropies de densité électronique sur la boule de C_{60} ont été rapidement mises en évidence (Chow *et al.* 1992 et Schiebel *et al.* 1996) par des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons. De fait, même si ces mesures ont été menées sur le solide, elles permettent de prévoir essentiellement les orientations de la molécule, les effets de liaison intermoléculaires étant quasiment négligeables lorsque de telles approches sont utilisées. Au contraire, la diffusion inélastique des rayons X, ou diffusion Compton, conduit à une connaissance sélective des électrons les plus délocalisés. Aussi nous permet-elle l'investigation des liaisons dans le solide ainsi que l'étude de leurs modifications, que ce soit lors d'une transition structurale (rotations relatives des molécules) ou en présence d'atomes insérés.

■ MÉTHODE EXPÉRIMENTALE D'INVESTIGATION

Il s'agit de la diffusion Compton des rayons X. Lors du processus de diffusion inélastique d'un photon par un électron engagé dans le solide, l'état final du système est constitué de l'électron éjecté avec une certaine énergie cinétique et d'un photon d'énergie inférieure à celle du photon incident. Le spectre en perte d'énergie des photons, diffusés sous un angle donné, est le profil Compton $J(p_z)$: c'est simplement la projection de la densité électronique, $n(\mathbf{p})$, de la cible sur le vecteur de diffusion (pris selon l'axe z).

$$J(p_z) = J(q) = \iint n(\mathbf{p}) \cdot dp_x \cdot dp_y$$

L'intérêt essentiel de cette approche réside dans sa sensibilité aux électrons de valence et de conduction.

En effet, ceux-ci sont peu localisés dans l'espace des charges, et donc très localisés dans l'espace des impulsions, conduisant ainsi à un "profil Compton" étroit et bien mesurable.

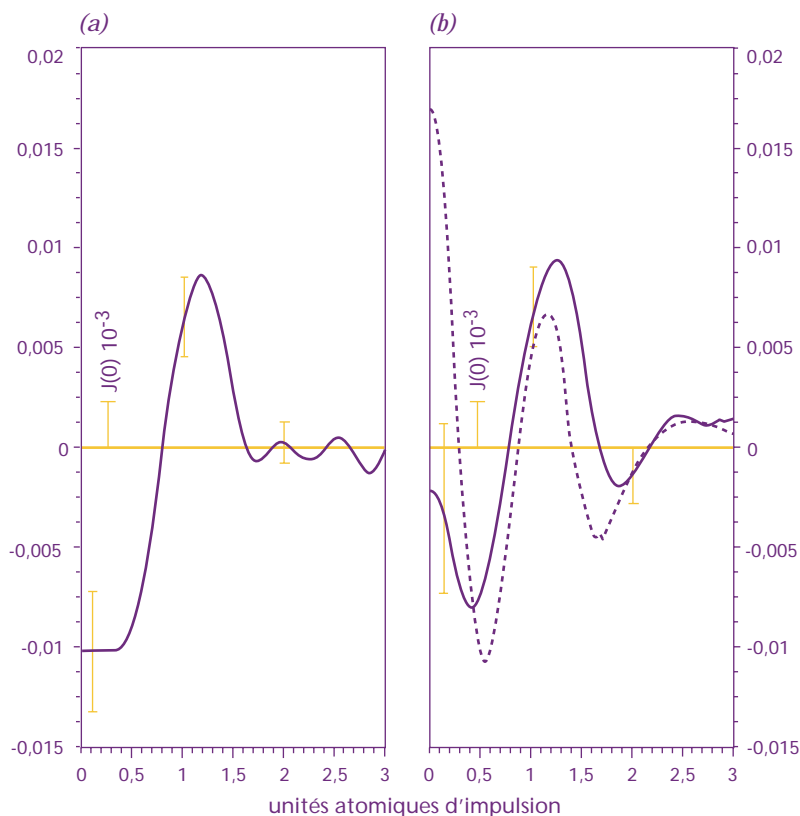
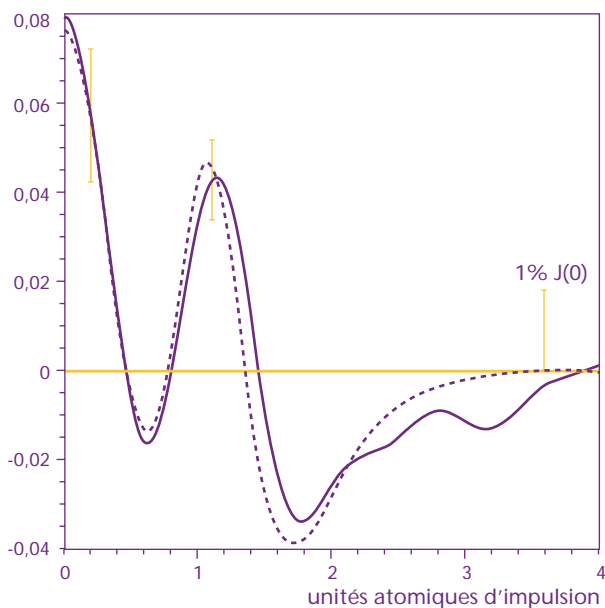
De plus, à cause du caractère incohérent du processus, la diffusion Compton est insensible aux défauts cristallins, aussi est-elle spécialement bien adaptée à l'étude des liaisons carbone-métal établies dans ces matériaux synthétiques dont l'ordre est souvent médiocre.

Enfin, c'est la seule méthode qui permette d'atteindre les corrélations électron-électron dans l'état fondamental du matériau.

■ ANISOTROPIE DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE DU C₆₀ MONOCRISTALLIN

Le modèle simple de "plan graphitique courbé", utilisé pour décrire la densité électronique du C₆₀, a été mis en défaut par les premières mesures Compton, menées sur une poudre. La figure 1 montre le profil obtenu par différence entre les profils expérimentaux de C₆₀ et du graphite. Le profil-différence est positif pour les faibles impulsions q et devient négatif lorsque q augmente. Ce résultat est dû à une

Figure 1
Différence entre les profils Compton mesurés sur une poudre de C₆₀ et sur le graphite (traits pleins); la différence entre les profils calculés correspondants est dessinée en pointillés.



très forte délocalisation des électrons de valence du C₆₀, dans l'espace des charges, comparée à celle du graphite. Nous avons montré que cet effet était essentiellement moléculaire (J. Moscovici et al., *Europhysics Letters* 1995). L'expérience est très bien décrite par le calcul *ab initio* (LDA et "tous électrons") de S. Erwin (NRL, Washington DC). Cet accord est d'autant plus remarquable que le calcul a bien sûr été conduit avec des positions atomiques fixées tandis que l'expérience a été menée à température ambiante, température à laquelle les molécules de C₆₀ sont animées d'un mouvement de rotation. Cette remarque ne fait que renforcer l'image très "moléculaire" de cette délocalisation.

Sur la figure 2-a, est mise en évidence la dépendance de la densité électronique du C₆₀ avec la température, pour le vecteur de diffusion aligné suivant la direction [110] du monocristal. La structure qui apparaît, pour q voisin de 1.3 unité atomique d'impulsion, est caractéristique de liaisons de type p_z, montrant que de telles liaisons se nouent lorsque la température s'abaisse et que les positions relatives des boules de C₆₀ se figent. La figure 2-b montre que la densité électronique d'un monocristal de C₆₀ est notablement anisotrope et permet de noter que le calcul de S. Erwin est insuffisant pour la description de cette anisotropie, en

particulier dans le cas des très faibles impulsions, c'est-à-dire pour les électrons les plus délocalisés du matériau.

■ COMMENT LA MOLÉCULE DE C₆₀ VOIT-ELLE LE TRANSFERT DES ÉLECTRONS APPORTÉS PAR LES ATOMES ALCALINS?

Si l'on peut admettre que le solide-hôte reste spectateur pendant l'insertion, un tel modèle est dit de "bande rigide" et l'insertion se traduit simplement par un transfert d'électrons des alcalins à la matrice carbonée. Le profil des seuls électrons transférés est alors obtenu par la différence entre le profil mesuré sur le composé inséré et le profil du précurseur : ce profil-différence, seulement dû aux électrons excédentaires, doit nécessairement être positif, quelle que soit la valeur de l'impulsion q . Des mesures Compton ont été réalisées, en particulier, pour les composés définis K_xC₆₀, avec $x = 3, 4$ et 6 . Elles conduisent à des profils-différence étroits et négatifs pour les grandes valeurs de l'impulsion q . Aussi ces profils mesurés donnent-ils la preuve expérimentale de l'importance de la "réaction" du nuage électronique à la présence des ions alcalins et mettent-ils en évidence l'insuffisance de tout modèle aussi simpliste que celui de "bande rigide". Les distorsions électroniques que l'on déduit expliquent les propriétés physiques inattendues que

Figure 2

a – Différence entre les profils mesurés sur le C_{60} au-dessus et en dessous de la température de transition de phase (250 K).
b – La différence entre deux profils mesurés pour les directions cristallographiques [110] et [001] (trait plein) est comparée avec la différence des profils calculés correspondants (tirets), mesurant l'anisotropie de densité électronique.

présentent certains de ces composés, tel K_4C_{60} qui n'est ni supraconducteur, ni même conducteur, mais isolant à toute température. Cette forte polarisation de la densité électronique par l'ion alcalin est illustrée sur la figure 3 qui montre la carte de densité de charge de conduction de K_3C_{60} sur une face de la maille cubique, seul un quart de la face étant représenté et les lignes solides et grasses repérant le contour des boules de C_{60} . Cette densité électronique est la différence de la densité du K_3C_{60} , obtenue par le calcul *ab initio* de S. Erwin, et de celle du C_{60} , obtenue par la même méthode dans une maille dilatée au paramètre du composé d'insertion. Si l'on comprend aisément la présence d'une accumulation de charge entre boules, établie grâce aux électrons transférés (orbitales de type pz, situées au-dessus et au-dessous du plan de section), les défauts de charge, comparés à la charge moyenne du C_{60} , sont illustrés par la présence des contours pointillés. Ils se situent à proximité des ions insérés et sont, de par leur grande amplitude, tout à fait remarquables.

CONCLUSIONS

Outre la sensibilité de la densité électronique de chaque "boule" de C_{60} à son environnement, cette approche expérimentale a mis en évidence la très forte polarisabilité en présence d'alcalins. Cette étude ne fait que débiter. Des études de la modification de la densité électronique des composés d'insertion, lors de transitions aussi bien structurales qu'électroniques, sont actuellement développées et ce, en particulier, vers les composés M_1C_{60} pauvres en alcalins et polymérisables.

De nombreuses collaborations ont été nouées au cours de ce travail, le GDR C_{60} ayant joué un rôle fédérateur. Nous avons pu disposer de C_{60} en poudre, élaboré à l'ENS-Ulm par A. Rassat et C. Fabre, d'un monocristal, prêté par H. Szwarc (LCPMA, Orsay) et élaboré par J. Godard (LPS, Orsay). Les

composés au potassium ont été insérés à Nancy par C. Hérold, P. Lagrange et J-F. Maréché. Toutes les mesures de diffusion Compton ont été menées au LURE, à l'exception de l'ensemble des profils Compton mesurés sur le monocristal : sa taille relativement modeste a justifié l'utilisation du faisceau fortement focalisé de la ligne BL2 "Material Sciences" de l'ESRF ; pour les composés à plus grand numéro atomique, les mesures seront menées sur la ligne BL15 "High Energy".

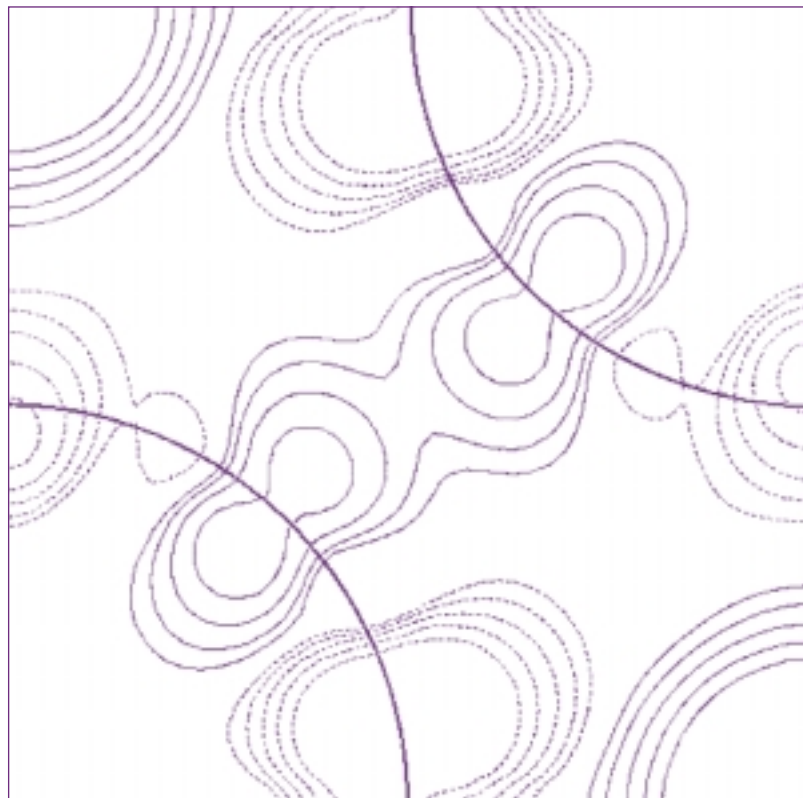
Ces études ont débuté au cours du travail de thèse UPMC de J. Moscovici, actuellement maître de conférences à l'université Paris XII-Val de Marne et chercheur au LPMD ; elles ont été poursuivies par M. Marangolo, étudiant en thèse et Ch. Bellin, maître de conférences à l'UPMC. Enfin, lors de séjours au laboratoire, le professeur S. Rabii, de l'université de Pennsylvanie, nous a aidés dans la comparaison de nos résultats avec l'approche théorique. ■

BIBLIOGRAPHIE

- P. Schiebel, K. Wulf, W. Prandel, G. Heger, R. Papoulet et W. Paulus, *Orientalional disorder; the orientational density distribution and the rotational potential in C_{60}* ; *Acta. cryst. (1996) A 52* 176-88.
- S. Rabii, J. Chomilier et G. Loupias, *Polarization of carbon electron-momentum density in lithium-graphite intercalation compounds*; *Phys. Rev. B 40 (1989)* 10105-10110.
- J. Moscovici, G. Loupias, S. Rabii, S. Erwin, A. Rassat et C. Fabre, *Compton profiles and Electronic Density in C_{60}* ; *Europhys. Lett. 31 (1995)* 87-93.

Figure 3

Carte de la densité électronique de charge de conduction de K_3C_{60} , représentée avec une échelle logarithmique; le premier contour correspondant à 7×10^{-3} électron/bohr³.



Absorption induite dans des verres sol-gel dopés au C_{60}

Beaucoup d'efforts sont actuellement consacrés au développement de limiteurs optiques pour une protection, à la fois efficace et facile, de capteurs ou de l'œil humain contre des faisceaux lasers intenses. Un tel limiteur a une transmission qui dépend de l'intensité lumineuse incidente. Dans le cas idéal, il laisse passer toute la lumière pour des faibles intensités incidentes mais sa transmission diminue fortement aux grandes intensités. Un capteur placé derrière le limiteur est ainsi protégé contre des intensités supérieures à son seuil de destruction. La molécule de C_{60} montre une absorption non linéaire : l'absorption augmente fortement avec l'intensité lumineuse incidente. Le C_{60} est donc en principe un matériau prometteur pour une application dans le domaine de la limitation optique.

Roland LÉVY

Jochen SCHELL

Bernd HÖNERLAGE

Groupe d'optique non linéaire
et d'optoélectronique

Jean-Luc REHSTRINGER

Groupe des matériaux inorganiques

Institut de physique et de chimie
des matériaux de Strasbourg (IPCMS)
UMR CNRS 46

Université Strasbourg 1 - ECPM

23, rue du Loess

67037 Strasbourg Cedex

Tél. : 03 88 10 71 86

Fax : 03 88 10 72 45

E-mail : schell@valholl.u-strasbg.fr

Jean SERUGHETTI

Charles BOVIER

Département de physique des matériaux

UMR CNRS 5586

Université Lyon I

43, boulevard du 11 Novembre 1918

69622 Villeurbanne Cedex

E-mail : dpm@dpmsun1.univ-lyon1.fr

■ C_{60} DANS LES MATRICES DE XÉROGEL

Les fullerènes, et le C_{60} en particulier, présentent de fortes non linéarités optiques. Cependant, le cristal massif de C_{60} est un matériau très fragile qui est rapidement détruit : excité par des faisceaux laser de très faible intensité, l'échantillon se sublime. Un tel matériau ne peut donc pas être utilisé en optique non linéaire. Il a pourtant été montré qu'il présentait une bien meilleure tenue au flux si les molécules étaient dissoutes dans un solvant ou incorporées dans une matrice de verre ou de sol-gel. Plusieurs groupes de recherche ont étudié l'absorption non linéaire du C_{60} dissous dans des solvants⁽¹⁻⁸⁾ ou déposé sous forme de couche mince⁽⁹⁻¹⁵⁾. Pourtant, très peu de mesures ont été effectuées sur du C_{60} enfermé dans des matrices solides⁽¹⁶⁻¹⁸⁾. Les matrices de Xérogel imprégnées de C_{60} présentent néanmoins de nombreux avantages : citons leur excellente qualité optique, leur stabilité mécanique et la possibilité qu'elles offrent de choisir la concentration de l'élément dopant. Nous présentons dans cet article une étude des propriétés d'absorption non linéaire de tels verres de Xérogel massifs imprégnés de C_{60} . Les échantillons ont été préparés, à partir de poudres commerciales de C_{60} , à Strasbourg à l'IPCMS ou au Département de physique des matériaux à l'université de Lyon I.

■ PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS MASSIFS DE SiO_2 DOPÉS AU C_{60}

Les Xérogels que nous avons préparés et étudiés sont obtenus par hydrolyse et polycondensation d'une solution de tétraméthoxysilane (TMOS), d'eau, de méthanol et d'un DCCA, le diméthyl formamide. Le tout est catalysé en milieu basique. Les proportions des différents composants sont respectivement : H_2O : 10 moles ; CH_3OH : 2,2 moles ; DMF : 1,4 moles ; TMOS : 1 mole ; NH_4OH : $5 \cdot 10^4$ moles.

La matrice de Xérogel ainsi obtenue est ensuite plongée dans une solution de C_{60} dans du toluène qui pénètre dans les pores de la matrice. Le solvant est ensuite évaporé ; le C_{60} demeure ainsi enfermé dans les pores.

■ ABSORPTION NON LINÉAIRE

Afin de décrire l'absorption non linéaire de la molécule de C_{60} , plusieurs auteurs proposent un modèle à cinq niveaux, schématisé dans la figure 1 (5,6,17,19).

Chaque état électronique de la molécule est associé à un grand nombre d'états vibroniques symbolisés par les lignes fines, au-dessus de chaque ligne épaisse symbolisant l'état électronique sans vibrations. C_{60} possède des états excités de deux types, singlets et triplets, correspondant respectivement à un spin total de 0 et 1. L'absorption d'un photon d'énergie légèrement supérieure à celle de la transition HOMO-LUMO (du niveau fondamental vers le premier niveau excité) se déroule de la façon suivante : le photon incident crée un exciton dans un état vibronique associé au niveau S_1 , qui se désexcite rapidement vers l'état à zéro vibration. La plupart de ces excitons sont ensuite transférés vers le premier état triplet qui se trouve à une énergie inférieure : ce processus est intitulé "intersystem crossing". L'existence d'une absorption qui augmente avec l'intensité incidente résulte de la valeur plus grande de la section efficace des états excités (σ_{S_1} ou σ_{T_1} , respectivement pour l'état singlet S_1 ou l'état triplet T_1) par rapport à σ_{S_0} , la section efficace pour une absorption à partir de l'état fondamental. Par conséquent, l'absorption totale de l'échantillon augmente avec la population des états excités, donc avec l'augmentation de l'intensité. A la longueur d'onde utilisée pour nos mesures (532 nm), nous sommes placés dans une région de faible absorption linéaire, l'absorption n'étant due

qu'à des transitions vibroniques associées à la transition HOMO-LUMO, interdite pour des raisons de parité (20). Pour cette raison, les deux états excités, singlet et triplet, ont une section efficace plus grande à cette longueur d'onde, d'où l'existence de l'absorption non linéaire.

La constante de temps pour le processus de "intersystem crossing" étant de l'ordre de quelques centaines de picosecondes (7-10, 13, 14), l'existence des états triplets ne joue pas un rôle prédominant dans notre expérience, décrite par la suite, qui utilise des impulsions de 25 ps. Cette durée est nettement plus courte que la constante de temps qui règle le remplissage des états triplets. Ceux-ci ne sont donc pratiquement pas encore peuplés à la fin de notre impulsion et ils n'ont ainsi pratiquement pas d'influence dans notre expérience. Néanmoins, pour des impulsions d'une durée plus longue, l'existence des états triplets est d'une très grande importance : les excitons s'accumulent dans l'état T_1 en raison de son temps de vie extrêmement long, dû à une population importante.

■ EXPÉRIENCE

Afin de caractériser les non-linéarités optiques de nos échantillons, nous avons étudié leur absorption en fonction de l'intensité d'excitation. Nous avons mesuré la transmission d'un faisceau laser à travers l'échantillon pour différentes intensités lumineuses. La source laser utilisée est un laser Nd^{3+} -YAG impulsif (25 ps) doublé

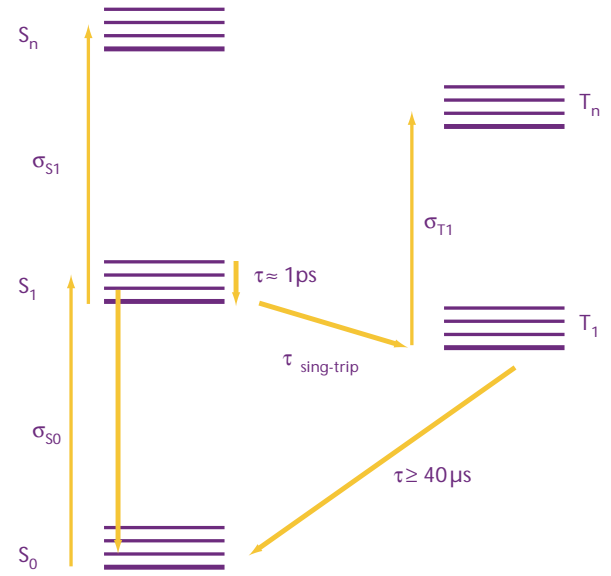
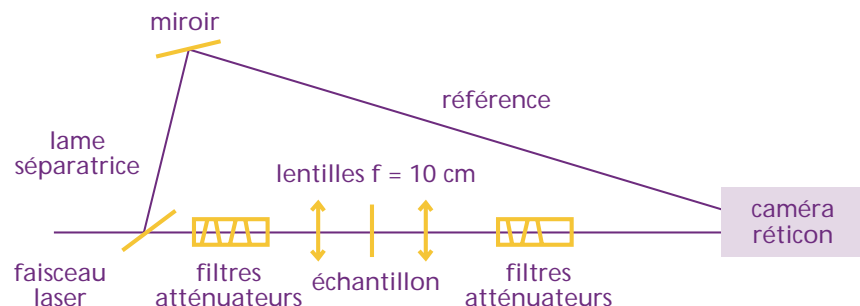


Figure 1
Niveaux électroniques de C_{60}

Figure 2
Montage expérimental



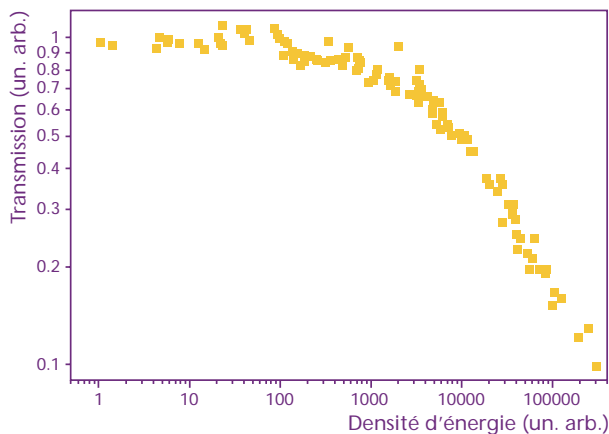


Figure 3
Transmission en fonction de l'énergie d'une impulsion

en fréquence. Les mesures sont donc effectuées à température ambiante, à une longueur d'onde de 532 nm. Nous présentons ici les résultats obtenus avec un échantillon d'une épaisseur de 500 μm , dont la transmission linéaire est de 30 % à 532 nm.

Nous mesurons la transmission à travers l'échantillon en fonction de l'intensité lumineuse incidente (figure 2). Une faible fraction du faisceau incident sert de référence afin d'éviter les erreurs de mesure dues aux fluctuations du laser. Les intensités incidentes et transmises sont déterminées à l'aide d'une même caméra multicanal de type réticon. Le rapport des deux quantités nous donne la transmission de l'échantillon. Nous changeons la densité d'énergie sur l'échantillon grâce à des filtres atténuateurs. Nous les déplaçons de l'avant à l'arrière de l'échantillon. De cette façon, une variation d'intensité mesurée avec la caméra réticon est uniquement due à

un changement de transmission de l'échantillon.

■ RÉSULTAT

Nous avons déplacé l'échantillon après chaque tir afin d'être sûrs de ne pas avoir détérioré la plage de l'échantillon par une excitation préalable (figure 3). En augmentant l'énergie des impulsions laser, une absorption induite est visible. La transmission reste constante jusqu'à une valeur seuil à partir de laquelle elle diminue rapidement jusqu'à 10 - 20 % de sa valeur pour des faibles intensités. L'intensité maximale, qui est de quelques J/cm^2 par impulsion laser, est supérieure au seuil de dommage du Xérogel.

Nous avons mis en évidence une importante absorption induite de la molécule C_{60} dans une matrice de Xérogel. Cette propriété en fait un matériau prometteur pour des applications dans le domaine de limitation de flux lumineux. ■

■ BIBLIOGRAPHIE

1. M. P. Joshi, R. Mishra, H. S. Ravat, C. Mehendale and K. C. Rustagi, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.62, No. 15, (1993).
2. J. V. Bezel, S. V. Chekalin, Y. A. Matveets, A. G. Stepanov, A. P. Yartsev and V. S. Letokhov, *Chem. Phys. Letters* 218, 475 (1994).
3. K. M. Nashold and D. Powell Walter, *J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 12, No. 7* (1995).
4. S. Couris, E. Koudoumas, A. A. Ruth and S. Leach, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 28, 4537 (1995).
5. M. Lee, O. Song, J. Seo, D. Kim, Y. D. Suh, S. M. Jin and S. K. Kim, *Chem. Phys. Letters* 196, No. 3,4 (1992).
6. C. Li, L. Zhang, R. Wang, Y. Song and Y. Wang, *J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 11, No. 8* (1994).
7. T. W. Ebbesen, K. Tanigaki and S. Karoshima, *Chem. Phys. Letters* 181, No. 6 (1992).
8. R. J. Sension, C. M. Phillips, A. Z. Szarka, W. J. Romanow, A. R. McGhie, J. P. Jr. McCauley, A. B. Smith and R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* 95, 6075 (1991).
9. S. L. Dexheimer, W. A. Vareka, D. Mittleman, A. Zettl and C. V. Shank, *Chem. Phys. Letters* 235, 552 (1995).
10. S. D. Brorson, M. K. Kelly, U. Wenschuh, R. Buhleier and J. Kuhl, *Phys. Rev. B, Vol. 46, N°11* (1992).
11. T. N. Thomas, R. A. Taylor, J. F. Ryan, D. Mihailovic and R. Zamboni, *Europhys. Lett.* (25) (6), pp. 403-408 (1994).
12. R. A. Cheville and N. J. Halas, *Phys. Rev. B, Vol. 45, N°8* (1992).
13. V. M. Farztdinov, Y. E. Lozovik, Y. A. Matveets, A. G. Stepanov and Y.S. Letokhov, *J. Phys. Chem.* 98, 3290 (1994).
14. T. Juhasz, X. H. Hu, C. Suarez, W. E. Bron, E. Maiken and P. Taborek., *Phys. Rev. B, Vol 48, No. 7* (1993).
15. S. R. Flom, F. J. Bartoli, H. W. Sarkas, C. D. Merritt and Z. H. Kafafi, *Phys. Rev. B, Vol. 51, No. 17* (1994).
16. F. Bentivegna, M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput, L. Malier and J. Boilot, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 62, No. 15 (1993).
17. A. Kost, L. Tutt, M. B. Klein, T. K. Dougherty and W. E. Elias, *Optics Letters / Vol. 18, No. 5* (1993).
18. R. Gvishi, J. D. Bhawalkar, N. D. Kumar, G. Ruland, U. Narang, P. N. Prasad and B. A. Reinhardt, *Chem. Mater.* 7, 2199 (1995).
19. F.Z. Henari, K. H. Cazzini, D. N. Weldon and W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.* 68 (5) (1996).
20. G. Gensterblum, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 81 (1996).

Les nouvelles structures du carbone et la conduction électronique

Les structures de carbone les plus connues du grand public sont le graphite et le diamant ; le premier cristallise en feuillets hexagonaux, tandis que le second cristallise en un système cubique. Quant à l'espèce la plus abondante, c'est le carbone amorphe. En réalité, d'autres structures du carbone existent et certaines depuis fort longtemps. La récente découverte des fullerènes et des nanotubes relance l'intérêt pour ce monde fascinant du carbone, d'autant plus que l'intercalation d'éléments simples dans ces nouvelles structures leur confère des propriétés physiques étonnantes, en particulier la supraconductivité.

Pham V. HUONG

Laboratoire de spectroscopie
moléculaire et cristalline
URA CNRS 124
Université Bordeaux 1
351, Cours de la Libération
33405 Talence
Tél. : 05 56 84 63 67
Fax : 05 56 84 84 02
E-mail : huong@morgane.lsmc.u-bordeaux.fr

Pour mieux connaître les structures et les divers mécanismes d'interaction et de transport internes à ces matériaux, un grand nombre de techniques physico-chimiques sont mises en concours pour leur étude. Une vaste collaboration a été établie entre l'équipe dirigée par Pham Van Huong à l'Université de Bordeaux et des chercheurs des universités de Berkeley, Davis, Osaka, Grenoble, Montpellier et Paris Sud. Bien entendu, tous ces efforts ne tendent pas seulement à expliquer les diverses propriétés de ces matériaux, mais aussi à prévoir et à orienter le développement de matériaux de plus en plus performants pour des applications futures.

■ LA SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN, TECHNIQUE DE CHOIX POUR L'ÉTUDE DES CARBONES

La spectroscopie Raman est une méthode d'étude qui consiste à illuminer les matériaux avec un laser faible d'une fréquence donnée et à enregistrer les raies lumineuses diffusées soit à travers ces matériaux, soit par réflexion sur leur surface. La fréquence de ces raies renseigne sur les vibrations des atomes les uns par rapport aux autres ou sur les oscillations du réseau solide, soit cristallin, soit amorphe, de ces atomes. L'intensité de ces raies sert non seulement au dosage des quantités de molécules ou assemblées atomiques illuminées, mais renseigne aussi sur la symétrie et l'orientation des oscillateurs. La forme de ces raies fournit enfin des informations sur la dynamique moléculaire ou sub-moléculaire qui peut s'exercer dans ces matériaux. Toutes ces variables sont très sensibles à la température, à la pression et aux perturbations générées par d'autres espèces atomiques, moléculaires ou éventuellement par champs électriques ou magnétiques intenses. C'est une technique qui s'applique aussi bien à l'état solide, liquide ou gazeux. Couplé avec un microscope optique, un spectromètre

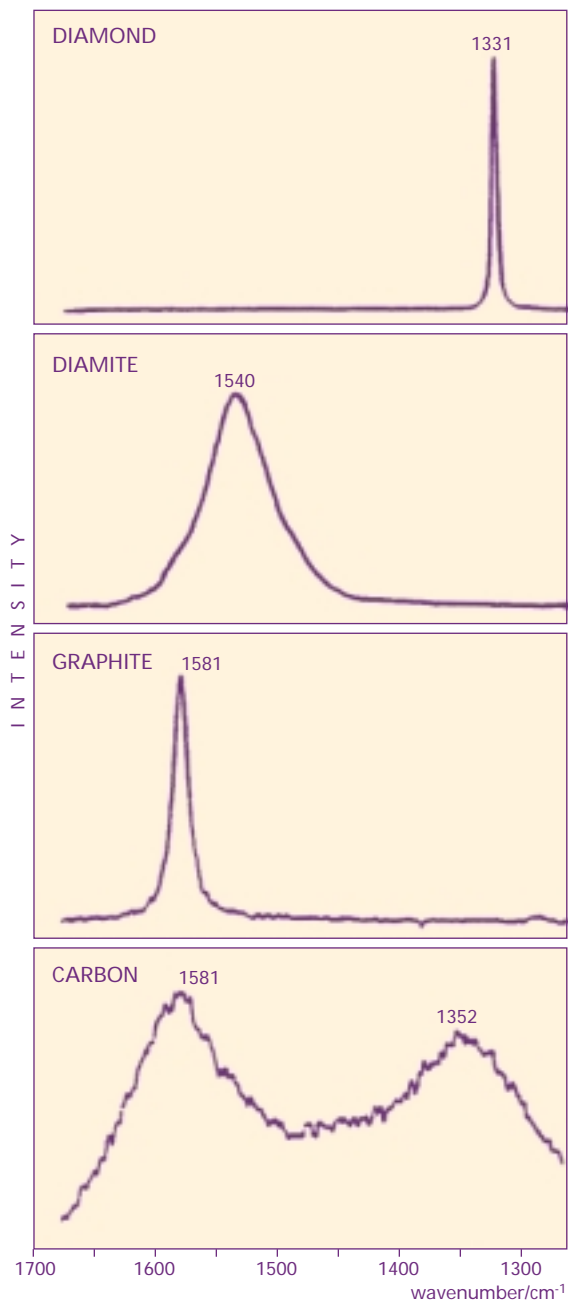


Figure 1.
Caractéristiques Raman du diamite
et des autres structures infinies du carbone

micro-Raman permet l'examen d'échantillons aussi petits qu'un micromètre. Ainsi, les différentes composantes d'un échantillon hétérogène peuvent être illuminées comme plages pures, sans nécessité d'une séparation au préalable. De même, un accessoire confocal rend aisée l'étude des matériaux ou des couches à différentes profondeurs ou à l'interface.

Appliquée à l'étude des matériaux carbonés, la spectroscopie micro-Raman fournit des informations complémentaires à celles obtenues par les autres méthodes d'analyse. Toutefois, l'élément carbone étant relativement léger, les vibrations faisant intervenir les carbones sont faciles à repérer par spectroscopie Raman. De plus, si les différentes symétries des édifices carbonés cristallins conduisent à des spectres Raman distincts, le carbone amorphe donne aussi un spectre Raman dont les caractéristiques renseignent parfaitement sur son amorphicité ou son degré de graphitisation. Enfin, toutes modifications structurales dues à l'intercalation, à l'interaction ou au greffage sur les assemblées carbonées sont facilement localisées en suivant les changements spectraux qui permettent ensuite d'en déduire le mécanisme.

■ LIAISONS CHIMIQUES ET GÉOMÉTRIE DES FULLERÈNES ET NANOTUBES

Les édifices carbonés sont souvent représentés par des formules chimiques comportant des liaisons carbone-carbone simples ou doubles. En réalité, les électrons sont souvent répartis sur toute la surface de l'édifice, en particulier lorsqu'il s'agit des sphères de fullerène dont les fréquences Raman sont compatibles avec une liaison CC à caractère partiellement double. En effet, le spectre phonon Raman de C_{60} dopé au ^{13}C révèle que l'effet isotopique n'est pas du

tout localisé comme dans la plupart des dérivés organiques mais est réparti sur toute la surface de la "sphère" de fullerène. C'est un comportement de réseau solide infini, bien que C_{60} soit moléculaire.

Rappelons que les édifices de carbone se subdivisent en :

- assemblées infinies : graphite, diamant cubique, diamant hexagonal, diamite, carbone amorphe ;
- assemblées finies : C_{60} et les autres fullerènes en cage ;
- assemblées semi-finies : nanotubes de carbone.

Naturellement, les assemblées finies peuvent s'agréger tri-dimensionnellement dans l'espace selon des symétries déterminées.

Pour une molécule de fullerène, le nombre de vibrations actives en diffusion Raman dépend directement de sa symétrie. La spectroscopie Raman a ainsi contribué à la confirmation de la structure icosaédrale tronquée du fullerène C_{60} . En effet, le nombre de vibrations actives de cette structure hautement symétrique de groupe d'espace I_h est bien retrouvé sur son spectre vibrationnel. Par contre, lorsque la symétrie devient plus faible, comme dans C_{70} , le nombre de vibrations devient beaucoup plus grand dans un spectre Raman différent.

Pour les nanotubes de carbones, la spectroscopie Raman a permis de retrouver les caractéristiques des surfaces graphènes. Elle permet en outre d'identifier la curvilinearité par l'observation des modes vibrationnels, en particulier celui à 119 cm^{-1} , normalement inactifs lorsque la surface graphène est plane comme dans le graphite. Bien que faible, la présence d'un signal à l'endroit où l'on attend la vibration CC de C_{60} indique que ces tubules sont parfois fermés par une calotte hémisphérique, soit seulement à leur extrémité, soit en répétition à l'intérieur des cylindres comme des nœuds de bambou.

■ DIAMITE, UN NOUVEAU DIAMANT

Dans la synthèse du diamant par dépôt chimique en phase vapeur, une espèce aussi dure que le diamant a été trouvée. Mais son mélange avec les autres structures du carbone ne permet pas aux techniques macro-physiques d'analyse de la caractériser. Dans cet état de chose, on la désigne sous le nom de "carbone similaire au diamant" (diamond-like carbon). Grâce à la technique de spectroscopie micro-Raman, l'équipe dirigée par Pham Van Huong a pu l'identifier et l'a nommée diamite. Notons que plusieurs auteurs ont retrouvé cette espèce et certains l'ont signalée comme plus dure que le diamant, mais il faut noter que cela dépend du diamant de référence, dont la dureté est amoindrie lorsque sa structure est déformée et s'écarte de la symétrie cubique ordonnée. Tout comme le diamant, le diamite devient semi-conducteur à haute température.

■ BIBLIOGRAPHIE

1. Pham V. Huong, "Structural studies of diamond films and ultra hard materials by Raman and micro-Raman spectroscopies". *Diamond and Related Materials*, 1991, **1**, 33.
2. Pham V. Huong, "Diamond and diamond simulants as studied by micro-Raman spectroscopy". *Materials Sci. & Engineering*, 1991, **B11**, 235-242.
3. Pham V. Huong, B. Marcus, M. Mermoux, D. K. Veirs, G. M. Rosenblatt, "Diamond-like films prepared by microwave plasma assisted chemical vapor deposition and by magnetron sputtering". *Diamond and Related Materials*, 1992, **B1**, 869.
4. Pham V. Huong, "Effect of laser annealing on the structure of fullerene C₆₀". *Mat. Lett.*, 1992, **14**, 80.

■ FULLERÈNES SUPRACONDUCTEURS

La supraconductivité, obtenue par intercalation des éléments simples dans le réseau solide du fullerène, ouvre une voie nouvelle dans la recherche sur le mécanisme de la conduction. La spectroscopie Raman a montré que, si dans le complexe (C₆₀, Yb), le transfert de charge s'effectue de l'ytterbium vers le fullerène, dans le complexe (C₆₀, IBr), c'est exactement l'inverse : le transfert partiel d'électron se fait du fullerène vers l'halogène.

■ NANOTUBE DE CARBONE, MODULATEUR DE LA BANDE DE CONDUCTION

Signalons enfin que l'effet thermique réversible sur des caractéristiques Raman qui sont en corrélation directe avec la géométrie du carbone nanotube a permis à cette équipe de proposer une méthode pour moduler à volonté, par illumination laser, l'écart de la bande de conduction (band gap) du matériau. Cette méthode ouvre la voie à une application en micro-électronique. ■

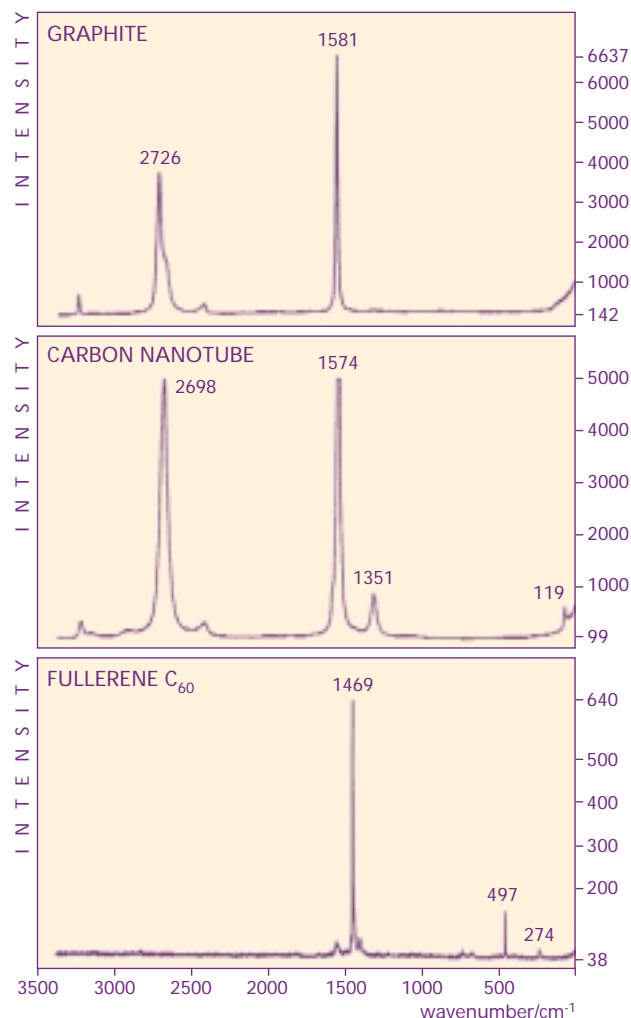


Figure 2
Spectres Raman
du fullerène C₆₀,
du carbone
nanotube et
du graphite

Appariement des électrons dans les anions du fullerène

Une analogie avec les noyaux atomiques

La supraconductivité dans les composés MxC_{60} , où M est un alcalin, est provoquée par l'échange de phonons intramoléculaires dans le solide. Si l'on considère un anion isolé du fullerène, $C_{60}^{(n-)}$, cette interaction est donc toujours présente. Ces anions forment des systèmes uniques dans lesquels on observe que le phénomène d'appariement des électrons est analogue à celui des nucléons dans les noyaux. Cet appariement se manifeste par un effet de parité visible dans les spectres infrarouges des anions du fullerène en solution.

Thierry JOLICÉUR

Service de physique théorique
Orme des Merisiers
CEA Saclay
91191 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : 01 69 08 74 74
Fax : 01 69 08 81 20
E-mail : thierry@spht.saclay.cea.fr

■ FULLERÈNES ET SUPRACONDUCTIVITÉ

Les fullerènes ont donné naissance à toute une famille de composés supraconducteurs découverte en 1991 (Hebard et al.). Il s'agit de solides dans lesquels on intercale un ou plusieurs éléments alcalins, les fullerides, formant ainsi un métal qui a une transition vers l'état supraconducteur à des températures dans la région des 20-30 K. Ceci est tout à fait différent de la supraconductivité déjà observée dans les intercalates alcalins-graphite : par exemple, KC_8 a une température de transition de moins d'un Kelvin. Cette augmentation de température est due au fait que le phonon échangé par les électrons dans les fullerides est un phonon intramoléculaire de fréquence relativement haute - une vibration locale de chaque boule de C_{60} dans le solide - qui n'existe évidemment pas dans les intercalates de graphite (Varma et al. 1991). Chaque C_{60} est donc un centre attractif responsable de l'appariement des électrons qui sont eux délocalisés dans tout le solide. Dans KC_8 , par contre, les phonons en jeu dans l'appariement sont d'énergie assez basse et le couplage aux électrons est très faible.

■ APPARIEMENT DANS LES NOYAUX ATOMIQUES

Cette image de l'appariement suggère une analogie avec la physique des noyaux atomiques. En effet, les noyaux sont des systèmes finis de fermions, les nucléons, dans lesquels les forces nucléaires fortes produisent une attraction nette responsable d'un appariement, visible lorsque l'on a affaire à une couche incomplète de nucléons.

Les nucléons forment des paires de Cooper et ceci conduit à de nombreux phénomènes physiques remarquablement expliqués par la notion d'appariement. Parmi les illustrations les plus nettes de cet effet, on observe que :
- les spectres d'excitation montrent clairement un gap d'énergie dans les

noyaux pairs en neutrons et pairs en protons ;

– les énergies de liaison des noyaux présentent un effet de parité ;

– les moments d'inertie des noyaux ne se calculent bien que si l'on prend en compte la superfluidité de la matière nucléaire due à l'appariement.

■ EFFET DE PARITÉ

Qu'est-ce que l'effet de parité ?

Si l'on apparie un nombre fini pair de fermions N , on va gagner une énergie d'appariement multipliée par le nombre de paires. Si l'on apparie un nombre $N+1$ (impair !) de fermions, on ne va pas gagner plus d'énergie d'appariement, cela n'arrivera que pour $N+2$. Cet effet anodin est invisible dans les supraconducteurs macroscopiques pour lesquels N est de l'ordre du nombre d'Avogadro et la différence pair/impair est masquée par l'énergie totale. Toutefois, cet effet a été mis en évidence dans des composants électroniques supraconducteurs dans le régime du "blocage de Coulomb" pour lequel le nombre d'électrons est très bien défini (Lafarge et al. 1994).

■ LES ANIONS DU FULLERÈNE

Examinons maintenant les anions $C^{(n)-}_{60}$ du fullerène. Concentrons-nous sur les niveaux électroniques remplis par les électrons π uniquement.

Le spectre à un électron, calculé par la méthode de Hückel, nous fournit un certain nombre d'orbitales qui sont exactement remplies par les soixante électrons π de la molécule neutre. Au-dessus de ces orbitales occupées dans C_{60} neutre, on trouve deux niveaux triplets. Le remplissage du premier triplet va donner, dans le solide, une bande partiellement remplie et donc un métal, au moins dans un schéma de faibles corrélations. Si l'on considère un anion isolé $C^{(n)-}_{60}$ avec n entre 1 et 6, on est en présence d'une couche partiellement remplie, à savoir le premier triplet T1 ; les vibrations intramo-

léculaires provoquent une attraction entre les électrons de cette couche. Il est alors possible d'adapter le traitement mathématique, issu de la physique nucléaire, à ce système original à petit nombre d'électrons appariés. Nous avons utilisé le même schéma de calcul que celui proposé par Racah et Goepfert-Mayer dans les années 1940.

Il a l'avantage de ne contenir qu'un seul paramètre ajustable qui est essentiellement une énergie caractéristique d'appariement. Son pouvoir prédictif est donc grand.

La symétrie de la molécule fixe totalement la forme du couplage électron-phonon que nous utilisons.

■ LE SPECTRE INFRAROUGE DES ANIONS

Les conséquences de l'appariement sont visibles sur le spectre infrarouge des anions isolés. Ceux-ci peuvent être préparés électrochimiquement en solution dans des solvants organiques avec la charge voulue. On peut alors mesurer l'absorption infrarouge (Heath et al. 1992, Fullagar et al. 1993). Dans l'approximation de Hückel, la raie infrarouge de plus basse énergie est due à la promotion d'un électron du triplet T1 dans le triplet T2. On s'attend à ce que cette raie ne bouge pas beaucoup entre les divers anions. En revanche, si l'appariement a lieu dans $C^{(2)-}_{60}$, il faut fournir une énergie de gap supplémentaire pour casser la paire et promouvoir un électron dans le triplet T2. La raie correspondante doit donc apparaître à une énergie plus grande que celle de $C^{(-)}_{60}$. Dans $C^{(3-)-}_{60}$, on a une paire plus un électron célibataire qui peut donc être promu dans le triplet T2 à une énergie moindre que dans $C^{(-)}_{60}$. Les valeurs des transitions infrarouges observées expérimentalement nous donnent une énergie d'appariement de l'ordre de 80 meV. Cette valeur est exactement celle que l'on déduit de la valeur du gap supraconducteur du fulleride supraconducteur massif K_3C_{60} .

Ces déplacements de raies en fonction de la charge des anions sont donc corrélés avec l'échelle d'énergie de la supraconductivité du solide massif.

Nous avons donc montré qu'il s'agit de l'exact analogue des effets de parité dans les noyaux.

Ces travaux théoriques ont fait l'objet de la thèse de L. Bergomi. Nous avons bénéficié de nombreux échanges avec des chimistes : K. M. Kadish, D. Jones, J. W. White, A. Rassat et C. Fabre. Nous avons eu l'occasion de collaborer également avec V. Kresin, à Berkeley, qui a proposé des idées similaires dans le contexte de molécules organiques à électrons π délocalisés sur de grandes distances. ■

■ BIBLIOGRAPHIE

- C. M. Varma, J. Zaanen, K. Raghavachari, *Science* **254**, 989 (1991)
- G. A. Heath, J. E. McGrady, R. L. Martin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1272** (1992)
- W. K. Fullagar et al., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **525** (1993)
- L. Bergomi, T. Jolicœur, *CRAS* **318**, 283 (1994)

Fullerènes supraconducteurs, fullerènes magnétiques

chapitre 2

La recherche de nouveaux composés organiques présentant des propriétés supraconductrices ou magnétiques intéressantes pour d'éventuelles applications mobilise de nombreuses énergies. Les possibilités offertes par tous les composés qu'on peut préparer à partir des fullerènes sont loin d'avoir été explorées en profondeur. Les travaux les plus récents montrent que la structure et la topologie de la molécule C_{60} gouvernent aussi bien la supraconductivité que les propriétés magnétiques de ces composés nouveaux.

Gérard CHOUTEAU

Laboratoire des champs magnétiques intenses
UPR CNRS 5021
BP 166
38042 Grenoble Cedex 9
Tél : 04 76 88 10 53
Fax : 04 76 85 56 10
E-mail : chouteau@labs.polycnrs-gre.fr

Il ne fait pas de doute que, si l'on avait découvert la supraconductivité des fullerènes quatre ans plus tôt, ils auraient suscité le même engouement que les oxydes supraconducteurs étudiés par Müller et Bednorz. Car il s'agit bel et bien d'une supraconductivité de haute température. En effet, avec une transition supraconductrice à 18 K pour K_3C_{60} , (Hebard, 1991), et 29 K pour Rb_3C_{60} , (Rosseinsky, 1991), c'est plus de deux ordres de grandeur que l'on a gagnés par rapport aux composés équivalents du graphite et à tous les autres composés organiques ou métallo-organiques connus.

■ UN CRISTAL AUX PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES

Le C_{60} cristallisé présente quelques particularités. C'est un cristal moléculaire dont la cohésion est assurée par les interactions de Van der Waals entre les molécules de C_{60} . La maille élémentaire, à cause du grand diamètre des "boules", est très grande. Dans la structure cubique, les sites tétraédriques ou octaédriques possèdent un volume suffisant pour accueillir divers atomes ou molécules. Par ailleurs, il existe des modes de vibration des atomes (phonons) qu'un cristal non moléculaire ne possède pas. Ce sont : les modes intramoléculaires de la molécule C_{60} qui se situent à des fréquences élevées (1000-2000 K) ; les modes dits de libration, très lents à basse température (10-20 K) qui représentent des mouvements par sauts des sphères entre différentes orientations. Les modes habituels de translation possèdent une énergie intermédiaire, d'environ 80 K. De ces particularités découlent d'importantes conséquences pour la supraconductivité et le magnétisme.

On sait que, dans un supraconducteur, ce sont des paires de porteurs de même charge qui assurent la conduction électrique. Dans la très grande majorité des cas, une interac-

tion porteurs-phonons assure la stabilité de ces paires, que la répulsion coulombienne tend à détruire. La température critique est donnée par la relation $T_c = 1.13 \cdot \hbar \omega_D \cdot e^{-1/\lambda}$, où le paramètre λ est typiquement d'environ 0,1 à 0,5. Dans les fullerènes, pour obtenir $T_c = 30$ K avec les modes de translation qui interviennent dans les supraconducteurs classiques, il faudrait supposer $\lambda \approx 0,9$, ce qui est peu physique. Par contre, si l'on ne tient compte que des phonons intramoléculaires, on trouve une valeur plus raisonnable, $\lambda \approx 0,2$. Il semble donc que, dans les fullerènes, ce sont les phonons intramoléculaires, c'est-à-dire les modes de vibrations des atomes de carbone de la sphère, qui sont responsables de la supra-conductivité. De nombreux résultats expérimentaux confirment cette interprétation. L'effet isotopique, par exemple, indique que, dans le cas d'un couplage par les phonons, la température de transition supraconductrice doit varier comme $M^{-\alpha}$, avec $\alpha = 1/2$, M étant la masse des atomes. La substitution du ^{12}C à 75 % par du ^{13}C provoque effectivement un abaissement de T_c . Il faut noter qu'en revanche on n'observe pas d'effet isotopique avec l'atome intercalé, potassium ou rubidium, ce qui confirme bien que seuls les atomes de carbone interviennent dans la formation des paires.

Si le mécanisme d'appariement paraît bien élucidé, il reste cependant à résoudre deux problèmes. Pourquoi le couplage électrons-phonons est-il si efficace dans les fullerènes et quel rôle jouent les atomes intercalés ? Notamment, pourquoi observe-t-on une différence entre le composé K_3C_{60} et le composé Rb_3C_{60} , alors qu'ils ont la même structure cristalline ?

■ OÙ INTERVIENT LA TOPOLOGIE

La réponse à la première question est d'ordre topologique. C'est la courbure de la molécule C_{60} qui faci-

lite le couplage des électrons π et des électrons σ avec les phonons. On comprend alors pourquoi dans les composés du graphite plan, où le couplage des électrons σ est très faible, la température de transition supraconductrice est si basse (Schlüter et Lannoo, 1992). L'absence de supraconductivité dans les composés avec la molécule C_{70} de forme plus ou moins ellipsoïdale, donc de courbure plus faible que la molécule C_{60} , confirme cette analyse.

■ A QUOI SERT L'INTERCALAT

L'intercalat, quant à lui, joue un double rôle. Il apporte un électron au C_{60} et il dilate le cristal. Pour comprendre ce deuxième effet, il faut se rappeler que le paramètre λ est le produit de deux termes, $\lambda = N(E_F)V$. V représente le couplage électron-phonon dont on vient de parler, et $N(E_F)$ la densité d'états électroniques. Celle-ci décroît d'autant plus que le recouvrement des orbitales électroniques appartenant à deux molécules C_{60} voisines est grand. Il en résulte que T_c doit augmenter avec la maille du cristal. C'est la raison pour laquelle la transition supraconductrice est plus élevée dans Rb_3C_{60} que dans K_3C_{60} . De belles expériences effectuées sur les composés $(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)_3\text{C}_{60}$ montrent une augmentation linéaire de T_c avec x entre 19 et 29 K (Chen, 1991) confirmant l'effet de taille. *A contrario*, l'application d'une pression hydrostatique, en contractant le cristal, entraîne une diminution de T_c , comme on s'y attend.

■ AUGMENTER LA TEMPÉRATURE CRITIQUE

C'est à ce dernier aspect que nous nous sommes intéressés. En effet, on peut se demander si, en partant d'un composé supraconducteur A_3C_{60} , ($\text{A} = \text{K}$ ou Rb) et en intercalant dans sa structure une molécule neutre, dont le rôle serait, toutes choses égales par ailleurs, simplement de dilater le réseau,

on ne pourrait pas augmenter la température de la transition. Nous avons choisi le benzène parce que cette molécule, d'une taille suffisamment faible pour s'insérer facilement dans la structure, présente une bonne réactivité avec les alcalins et enfin parce qu'à cause de son caractère aromatique des transferts de charges peuvent s'opérer avec le C_{60} et stabiliser le réseau cristallin (Hamwi, Burteaux, Chouteau, Ksari, 1996). Les composés obtenus $\text{A}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_y\text{C}_{60}$ ($n = 3$ ou 6 , $y = 0,06$ à 3) possèdent une structure de symétrie plus basse que celle des composés de départ A_nC_{60} . Ils sont supraconducteurs, mais leur température critique n'a pas augmenté. Le résultat le plus intéressant concerne la composition $n = 6$. En effet, les deux composés de départ sont isolants. Le dopage avec 1,5 molécules de benzène par fullerène les rend supraconducteurs avec une température de transition presque égale à celle des composés A_3C_{60} . Il apparaît donc que c'est le remplissage des bandes dû à un transfert de charge du benzène qui est le principal responsable de la supraconductivité de ces matériaux ternaires. Il semble également qu'on ne peut pas dépasser la température de transition des composés A_3C_{60} . On trouvera dans l'article d'A. Hamwi des détails supplémentaires sur cette étude.

■ VERS L'AIMANT MOLÉCULAIRE

Un autre aspect intéressant concerne le magnétisme. Depuis de nombreuses années, en effet, on s'efforce d'obtenir des matériaux ferromagnétiques organiques. Les fullerènes, du fait de leur aptitude à accepter des molécules intercalées, se prêtent bien à ce type de recherche. Une voie explorée par certains groupes (Allemand, 1991) consiste à synthétiser un composé dit "à transfert de charges" dans lequel on suppose que l'occupation des différentes orbitales moléculaires conduit à un arrangement ferroma-

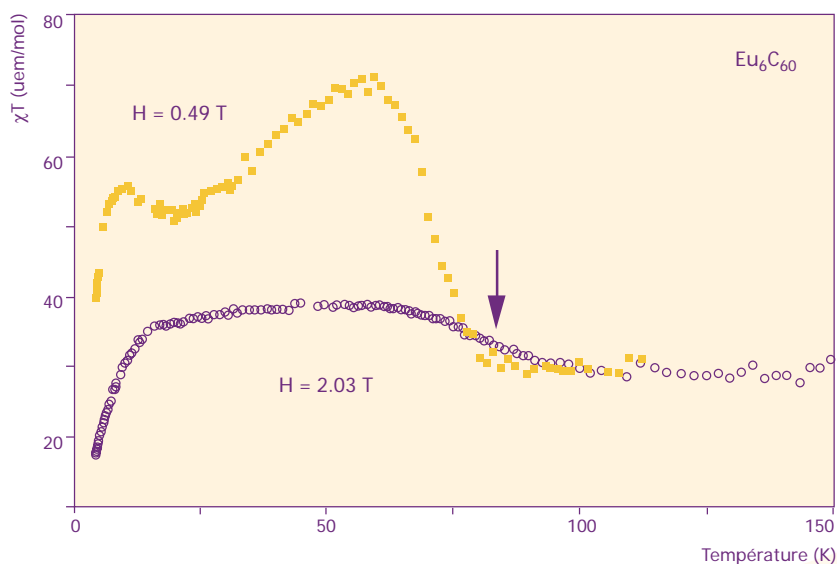


Figure 1
Susceptibilité du composé Eu_6C_{60} mesurée à deux champs différents.
La flèche verticale met en évidence la divergence ferromagnétique vers 75 K.

■ BIBLIOGRAPHIE

- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley, *Nature* 1985, **318**, 162
- A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, *Nature* 1991, **350**, 600
- C-C. Chen, S. P. Kelty et C. M. Lieber, *Science*, 1991, **253**, 886
- P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner et J. D. Thompson, *Science* 1991, **253**, 301

gnétique des spins électroniques. Le seul composé connu est le TDAE- C_{60} (TDAE = tétrakis(diméthylamino)éthylène). Il présente une transition magnétique à 16 K. Bien que l'existence de corrélations ferromagnétiques soit indubitable, la nature réelle de l'ordre magnétique reste encore l'objet de controverses. Contrairement aux premières interprétations, on sait aujourd'hui qu'il ne s'agit pas d'un ferromagnétique pur. Cependant, il faut noter que, pour un matériau purement organique, une température de transition magnétique ou température d'ordre de 16 K est élevée (on entend par ordre magnétique la manière dont les moments magnétiques s'orientent les uns par rapport aux autres).

■ DU FERROMAGNÉTISME DANS LES FULLERÈNES

Nous avons choisi une voie différente, celle des composés organo-métalliques $\text{M}^n\text{C}_{60}^n$, dans lesquels on intercale un ion métallique, porteur d'un moment magnétique. Les ions de terres rares sont bien adaptés car, d'une part, ils réduisent facilement le C_{60} , et, d'autre part, ils portent des moments magnétiques élevés (Touzain, Claves, 1996). Dans le cas du composé Eu_6C_{60} , on démontre par des expériences

d'effet Mössbauer la présence simultanée des deux valences 2+ et 3+ en proportions égales. Seul Eu^{2+} porte un moment magnétique. Un ordre magnétique s'établit dès 75 K, ce qui est l'une des températures d'ordre les plus élevées observées dans un composé organique, (figure 1). Une analyse détaillée des données montre qu'il s'agit en fait de la température à laquelle les ions Eu^{2+} se couplent pour former des paires ferromagnétiques. Quel mécanisme autorise un aussi fort couplage ? L'interaction dipolaire n'est pas envisageable car elle est de quelques kelvins. Il reste le super-échange. C'est un mécanisme, bien connu dans les matériaux isolants, qui met en jeu un atome non magnétique, tel que l'oxygène ou le soufre, situé entre les deux ions magnétiques. Le couplage des orbitales ioniques s'effectue par l'intermédiaire des orbitales p de cet atome. L'énergie de couplage magnétique peut atteindre des valeurs très élevées. La situation est particulièrement favorable dans les fullerènes où c'est la molécule C_{60} qui joue le rôle de l'oxygène ou du soufre. Comme la distance $\text{Eu}-\text{C}_{60}$ est très courte et que chaque C_{60} possède un grand nombre d'orbitales π , le couplage par super-échange n'a aucune difficulté à s'établir.

■ CONCLUSION

Comme toutes ces études le démontrent, c'est la molécule C_{60} elle-même qui, par sa structure et sa topologie, gouverne en fin de compte toutes les propriétés électroniques de ces composés. On pourrait imaginer de poursuivre ce travail par la synthèse de matériaux moléculaires constitués d'autres molécules organiques de structure plus ou moins sphérique et d'explorer les effets topologiques sur la supraconductivité et le magnétisme. ■