

Laboratoire Structure Electronique et Modélisation des Milieux Denses  
Ecole Centrale Paris

## THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE MARNE LA VALLEE  
Spécialité : Science des Matériaux

par

Dominique, Jean, André BELEMLILGA

# DENSITES ELECTRONIQUES ET PROPRIETES DES CRISTAUX MOLECULAIRES : FULLERENES ET TETRACYANOETHYLENE

Directeur de thèse : Pr. Pierre J. BECKER

## JURY

M. V. AKULIN	
Mme. G. CHAMBAUD	
M. P. CORTONA	
M. C. LECOMTE	rapporteur
Mme. G. LOUPIAS	
M. NGUYEN Q. D.	
M. M. RERAT	rapporteur
M. P. J. BECKER	

Lundi 24 mars 1997

Université de Marne la Vallée

Ce travail a été réalisé en partie à l'Université de Marne la Vallée et au Laboratoire Structure Electronique et Modélisation des Milieux Denses à l'Ecole Centrale de Paris.

Je voudrais remercier l'Université de Marne la Vallée pour m'avoir accueilli en son sein lors de sa naissance, ce qui constituait une gageure à cette époque. Je voudrais également remercier Monsieur Jean - Loup Burgaud, directeur de la recherche de l'Ecole Centrale de Paris, pour la promptitude avec laquelle il nous a installé au sein de l'ECP, permettant ainsi à ce travail de se poursuivre sans accroc.

Je ne sais comment exprimer ma reconnaissance envers Monsieur Pierre Becker, non seulement pour avoir dirigé cette thèse, pour m'avoir assisté à toutes les étapes de sa conception et fait bénéficier de sa culture et de sa rigueur scientifiques, mais aussi pour ses immenses qualités humaines. Je voudrais lui exprimer ma profonde gratitude pour la manière dont il s'investit dans la construction de mon avenir. J'en profite également pour exprimer ma sincère reconnaissance envers Madame Monique Becker pour sa gentillesse et le soutien qu'elle m'apporte actuellement.

Je ne saurais oublier Monsieur Jean - Michel Gillet, qui fut pratiquement mon second directeur de thèse. J'ai beaucoup de respect pour sa culture scientifique et son intelligence, j'éprouve de l'amitié pour l'intérêt personnel qu'il m'a porté au cours de ses années. Je voudrais également remercier Madame Nadine Stocker pour l'intérêt qu'elle m'a porté durant ces années de thèse.

Mes remerciements vont également à

Monsieur Claude Lecomte, Professeur, et Monsieur Rerat, Professeur, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Monsieur V. Akulin, Professeur, pour avoir accepté d'être présent dans ce jury.

Madame Gilberte Chambaud, Professeur, pour m'avoir initié aux arcanes du calcul ab-initio.

Monsieur Pietro Cortona, Professeur, non seulement pour sa présence dans le jury, mais également pour les nombreuses discussions fructueuses que j'ai eu avec lui au cours de ces années.

Madame Geneviève Loupiau, Professeur, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

Monsieur Nguyen Quy Dao, Directeur de Recherches au CNRS, pour sa participation dans ce jury.

Ce travail, notamment la partie concernant les fullérènes, n'aurait pas eu lieu si Monsieur Jacques Moscovici, Monsieur S. Rabii et Madame Geneviève Loupiau ne m'avaient permis d'accéder à leurs données expérimentales et théoriques sur le  $C_{60}$  et le graphite; qu'ils en soient remercié.

L'ambiance chaleureuse existant dans l'équipe du Professeur Pierre Becker, condition sine qua non à toute réflexion fructueuse, doit beaucoup à mes compagnons de thèse Manu, Christophe & Christophe, Carole et Oliver. Je les remercie pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté, pour la disponibilité dont ils ont fait montre, pour moult autres choses que je ne puis détailler ici.

Enfin, last but not least, je ne saurais oublier Monsieur et Madame Poyart, ainsi que mon amie Denise Chiabaud pour le soutien qu'ils m'ont apporté et sans qui ce travail n'aurait pu atteindre son terme. Je n'oublie pas également Catherine et Mylène pour leur gentillesse et leur disponibilité, encore moins mes vieux compagnons de galère et de prospérité (j'espère) Eric, Issaka, Ollo, Abou. J'en profite pour adresser mes vœux de bonheur à Mylène et Ollo, ainsi qu'à Catherine et Eric.

Ce travail est dédié à mes parents, ainsi qu'à mes futurs petits neveux (ou nièces) (Melvyn, etc...).

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : METHODOLOGIE HARTREE - FOCK - INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES.</b>	
<b><i>I.1° METHODOLOGIE HARTREE - FOCK.....</i></b>	<b><i>4</i></b>
<b>I.1.1°) Equations de Hartree - Fock.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.2°) Systèmes moléculaires - Equations de Roothan.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3°) Equations de Roothan pour les systèmes cristallins. ....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.4°) Conclusion.....</b>	<b>12</b>
<b><i>I.2° INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES.....</i></b>	<b><i>13</i></b>
<b>I.2.1°) Approche supermolécule.....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.2°) Approche perturbative.....</b>	<b>15</b>
a°) Théorie de perturbation Rayleigh - Schrödinger.....	15
b°) Théories de perturbation d'échange.....	20
c°) Mise en oeuvre pratique des méthodes perturbatives.....	23
<b><i>BIBLIOGRAPHIE. ....</i></b>	<b><i>25</i></b>
<b>CHAPITRE II : THEORIE DE LA DIFFUSION COMPTON - CALCUL DE LA DENSITE D'IMPULSION DANS LES SYSTEMES MOLECULAIRES ET CRISTALLINS.</b>	
<b><i>II.1° THEORIE DE LA DIFFUSION COMPTON.....</i></b>	<b><i>27</i></b>
<b>II.1.1°) Effet Compton .....</b>	<b>27</b>
<b>II.1.2°) Approximation impulsion.....</b>	<b>30</b>
<b><i>II.2° CALCUL THEORIQUE DE LA DENSITE D'IMPULSION.....</i></b>	<b><i>32</i></b>
<b>II.2.1°) Densité d'impulsion dans les systèmes moléculaire et atomique .....</b>	<b>34</b>
<b>II.2.2°) Densité d'impulsion dans les cristaux.....</b>	<b>40</b>

<b>II.2.3°) Programmes de calculs de la densité d'impulsion et des quantités associées .....</b>	<b>41</b>
<b>II.3°) CONCLUSION.....</b>	<b>44</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>45</b>
<b>CHAPITRE III : DENSITES ELECTRONIQUES DANS LES FULLERENES C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> COMPARAISON AVEC LE GRAPHITE.</b>	
<b>III.1°) INTRODUCTION - MOTIVATION DE L'ETUDE.....</b>	<b>47</b>
<b>III.2°) FULLERENES C<sub>60</sub> ET C<sub>70</sub>.....</b>	<b>47</b>
<b>III.2.1°) Historique.....</b>	<b>47</b>
<b>III.2.2°) Mécanisme de formation des fullérènes.....</b>	<b>48</b>
<b>III.2.3°) Structure moléculaire et électronique. ....</b>	<b>50</b>
a°) Géométries.....	50
b°) Structure électronique.....	52
<b>III.2.4°) Calcul des fonctions d'onde Hartree-Fock. ....</b>	<b>56</b>
<b>III.2.5°) Densités électroniques - Anisotropies de profils Compton.....</b>	<b>58</b>
<b>III.3°) GRAPHITE.....</b>	<b>65</b>
<b>III.3.1°) Calcul de la fonction d'onde - Modèle du graphite.....</b>	<b>65</b>
<b>III.3.2°) Anisotropies de profils Compton -Comparaison avec l'expérience et d'autres résultats théoriques. ....</b>	<b>66</b>
<b>III.4°) COMPARAISON DES DENSITES ELECTRONIQUES DANS LE GRAPHITE ET DANS LES FULLERENES C<sub>60</sub> ET C<sub>70</sub>.....</b>	<b>68</b>
<b>III.5°) CONCLUSION.....</b>	<b>73</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>75</b>

## CHAPITRE IV : LE TETRACYANOETHYLENE ET SES COMPOSES D'INSERTION.

<b>IV.1° INTRODUCTION.....</b>	<b>77</b>
<b>IV.2° GEOMETRIES ET STRUCTURES CRISTALLINES.....</b>	<b>79</b>
IV.2.1° Structures moléculaire et cristallines.....	79
IV.2.2° Calcul des fonctions d'onde .....	82
IV.2.3° Structure de bandes et densités d'états - Spectre énergétique discret.....	85
a° La molécule isolée.....	86
b° Le cristal moléculaire.....	88
c° Les composés d'insertion.....	91
<b>IV.3° DENSITES ELECTRONIQUES.....</b>	<b>97</b>
IV.3.1° Densités de charge .....	97
a° La molécule isolée.....	97
b° Le cristal moléculaire.....	100
c° Les composés d'insertion.....	102
IV.3.2° Densités d'impulsion .....	104
a° Anisotropies Compton de la molécule isolée.....	104
b° Profils Compton du cristal cubique de TCNE.....	105
c° Profils Compton des composés d'insertion.....	107
IV.3.3° Modélisation des composés d'insertion par des clusters. Effets du transfert de charge et des interactions coulombiennes.....	112
a° Clusters $(K^+)_2TCNE^-$ et $(Na^+)_2TCNE^-$ .....	113
b° Effets des interactions coulombiennes et du transfert de charge.....	117
<b>IV.4° CONCLUSION - COMPARAISON AVEC LES COMPOSES D'INSERTION DU C60.....</b>	<b>123</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>126</b>

## CHAPITRE V : MECANISMES DE COHESION DANS LE TETRACYANOETHYLENE.

<b>V.1 % INTRODUCTION.....</b>	<b>128</b>
<b>V.2% PRESENTATION DES SYSTEMES MOLECULAIRES ET CRISTALLINS ETUDIES.....</b>	<b>133</b>
<b>V.2.1°) Géométries.....</b>	<b>133</b>
<b>V.2.2°) Fonctions de base.....</b>	<b>140</b>
<b>V.3 % ENERGIES D'INTERACTION.....</b>	<b>141</b>
<b>V.3.1°) Energies d'interactions dans les dimères.....</b>	<b>141</b>
a°) Energies d'interaction SCF - Erreurs de superposition de base .....	142
b°) Energies d'interaction SAPT.....	143
c°) Variation de l'énergie d'interaction - Cas du dimère 3.....	146
<b>V.3.2°) Energies d'interaction dans le trimère, les clusters et les cristaux .....</b>	<b>151</b>
<b>V.3.3°) Conclusion .....</b>	<b>152</b>
<b>V.4% PROFILS D'INTERACTION ET DENSITES D'INTERACTION.....</b>	<b>154</b>
<b>V.4.1°) Densités d'interaction.....</b>	<b>154</b>
<b>V.4.2°) Profils d'interaction .....</b>	<b>156</b>
<b>V.4.3°) Conclusion .....</b>	<b>158</b>
<b>V.5% CONCLUSION.....</b>	<b>159</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>171</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>172</b>
<b>ANNEXE A.....</b>	<b>174</b>
<b>ANNEXE B.....</b>	<b>179</b>
<b>ANNEXE C.....</b>	<b>187</b>

## INTRODUCTION GENERALE

La connaissance des densités électroniques est importante pour la compréhension des mécanismes chimiques dans les solides et les molécules. Le théorème de Hohenberg et Kohn stipule que l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Les expériences de diffraction par rayons X et de diffusion inélastique Compton permettent d'accéder respectivement à la densité de charge et à la densité d'impulsion des électrons. Ces deux grandeurs donnent des renseignements complémentaires sur la répartition électronique dans les matériaux. La première est sensible aux effets locaux, donne des informations sur les sites de différente nature ainsi que sur la symétrie de l'environnement, la seconde est sensible aux effets diffus et collectifs. Les deux distributions, utilisées conjointement permettent de comprendre les mécanismes chimiques dans les systèmes moléculaires et cristallins. Déjà en 1992, Gillet, Becker & Loupiaz ont montré que la densité d'impulsion et la densité de charge pouvaient être utilisées conjointement afin d'affiner une fonction d'onde dans un cristal. Leur étude a également montré, à travers l'exemple de LiH, la sensibilité de la diffusion Compton au caractère covalent ou ionique des liaisons chimiques s'établissant entre les atomes.

Ce travail s'inscrit dans cette perspective et a pour ambition de montrer à travers l'étude de certains exemples l'intérêt d'une analyse conjointe charge - impulsion dans l'étude des propriétés physiques et chimiques des solides moléculaires. Il est essentiellement théorique et est organisé comme suit:

- le chapitre I est consacré à la présentation de la méthode Hartree - Fock dans les systèmes moléculaires et cristallins ainsi qu'au calcul de l'énergie d'interaction intermoléculaire. Il contient particulièrement une description du programme que nous avons écrit et qui permet d'évaluer les corrections de corrélation à l'énergie d'interaction Hartree - Fock dans un dimère.

- dans le chapitre II, après une brève description du phénomène de diffusion Compton, nous présentons une méthode générale de passage de l'espace réciproque à l'espace réel, basée sur la matrice de population et applicable aux systèmes moléculaires et cristallins. Suit une description d'un programme que nous avons écrit, basé sur cette méthode, utilisable pour des fonctions d'onde développées suivant une base de gaussiennes cartésiennes et applicable aussi bien à des systèmes moléculaires que cristallins.

- le chapitre III concerne l'étude des fullérènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  et la comparaison de leurs densités électroniques avec celle du graphite. Nous y proposons une explication à la plus grande délocalisation des électrons de valence des fullérènes par rapport à celle du graphite. Ce phénomène a été observé expérimentalement par Moscovici & Loupiaz. Dans ce chapitre est également présenté un modèle simple du graphite dont le calcul s'avère plus facile et moins coûteux que le calcul dans l'état solide.

- le chapitre IV est dévolu à l'étude de la structure de bandes du tetracyanoéthylène (TCNE) dans la phase cubique, préalable à l'analyse des composés d'insertion qu'il peut former avec les alcalins. L'étude de la stabilité, de la structure de bandes, des propriétés de conduction et des densités électroniques de ces composés d'insertion y est également menée. Avant de clore ce chapitre, nous avons également envisagé une modélisation de ces composés d'insertion à l'aide de modèles simples

de clusters. Enfin, une comparaison avec les composés d'insertion du  $C_{60}$  sert de conclusion à ce chapitre.

- ce travail se poursuit par une analyse des mécanismes de cohésion dans les formes cubique et monoclinique du TCNE à travers la construction d'ensembles de complexité croissante : dimères, clusters et formes cristallines (chapitre V). Les mécanismes physiques des interactions intermoléculaires y sont analysées à l'aide des énergies d'interaction et des densités de charge et d'impulsion. Il est montré dans ce chapitre, l'intérêt de l'utilisation combinée de la diffraction X et de la diffusion Compton dans la détermination des effets des forces de cohésion dans les solides moléculaires.

- enfin, une conclusion générale dégageant les résultats obtenus ainsi que les perspectives d'avenir termine ce mémoire.



# CHAPITRE I

## METHODOLOGIE HARTREE - FOCK - INTERACTIONS

### INTERMOLECULAIRES.

<b>I.1° METHODOLOGIE HARTREE - FOCK.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.1° Equations de Hartree - Fock.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.2° Systèmes moléculaires - Equations de Roothan.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3° Equations de Roothan pour les systèmes cristallins.....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.4° Conclusion. ....</b>	<b>12</b>
<b>I.2° INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES. ....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.1° Approche supermolécule. ....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.2° Approche perturbative. ....</b>	<b>15</b>
a° Théorie de perturbation Rayleigh - Schrödinger. ....	15
b° Théories de perturbation d'échange. ....	20
c° Mise en oeuvre pratique des méthodes perturbatives.....	23
<b>BIBLIOGRAPHIE. ....</b>	<b>25</b>

## I.1° METHODOLOGIE HARTREE - FOCK.

### I.1.1° Equations de Hartree - Fock.

Considérons un système de  $N$  électrons en interaction se mouvant dans un potentiel externe créé par des noyaux chargés positivement. L'hamiltonien  $H$  du système électronique est la somme de deux termes :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(i, j) \quad (1)$$

avec :

-  $h(i)$  opérateur monoélectronique représentant la somme de l'énergie cinétique de l'électron et de son énergie dans le potentiel externe  $V(i)$  :

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \quad (2)$$

$V(i)$  est l'attraction exercée par les noyaux sur l'électron :

$$V(i) = -\sum_n \frac{Z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \quad (3)$$

avec  $\vec{r}_i$  position de l'électron  $i$  et  $\vec{R}_n$  position du noyau  $n$  ;  $Z_n$  est la charge du noyau  $n$ .

-  $v(i, j)$  opérateur biélectronique décrivant la répulsion entre les électrons  $i$  et  $j$  :

$$v(i, j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4)$$

$\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_j$  sont les positions respectives des électrons  $i$  et  $j$ .

Si l'on effectue l'approximation de Born - Oppenheimer, l'énergie totale du système électrons + noyaux est égale à la somme de l'énergie électronique et de l'énergie électrostatique de répulsion entre les noyaux i.e.:

$$E_{totale} = E + \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|} \quad (5)$$

L'énergie électronique est déterminée à l'aide de l'équation de Schrödinger du système d'électrons :

$$H\psi = E\psi \quad (6)$$

Cette équation ne peut être résolue analytiquement de manière exacte. Il est nécessaire d'avoir recours à certaines approximations sur la forme de la fonction d'onde électronique. L'une d'elles est dite approximation à électrons indépendants. Elle consiste à écrire la fonction d'onde totale comme un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques. En vertu du principe d'indiscernabilité qui impose à la fonction d'onde totale d'être antisymétrique sous l'effet des permutations entre les électrons, on a :

$$\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} A(N) [\phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1 \dots \phi_N(\vec{r}_N)\sigma_N] \quad (7)$$

- avec  $A(N)$  opérateur d'antisymétrisation :

$$A(N) = \sum_{\nu} \xi_{\nu} \tau_{\nu} \quad (8)$$

la somme portant sur toutes les permutations  $\tau_{\nu}$  entre électrons ;  $\xi_{\nu}$  est la parité de la permutation.  $\xi_{\nu} = 1$  si la permutation est paire,  $\xi_{\nu} = -1$  dans le cas contraire.

- les fonctions monoélectroniques  $\phi_{\mu}(\vec{r}\sigma)$  sont dites spin - orbitales ; elles sont le produit d'une orbitale spatiale  $\phi_{\mu}(\vec{r})$  et d'un spineur à deux composantes  $\sigma$  :

$$\phi_{\mu}(\vec{r}\sigma) = \phi_{\mu}(\vec{r})\sigma \quad (9)$$

L'expression (7) consiste à écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant appelé déterminant de Slater :

$$\begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1\sigma_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N\sigma_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

dans lequel on considère que les spin - orbitales sont orthogonales entre elles et normées :

$$\langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (11)$$

A l'aide des équations (1), (10) et du principe variationnel (12) :

$$\delta \left( \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right) = 0 \quad (12)$$

on obtient les équations de Hartree - Fock :

$$F|\phi_\mu\rangle = \varepsilon_\mu |\phi_\mu\rangle \quad (13)$$

La condition (12) est dite auto - cohérente, (Self Consistent Field - SCF). La fonction d'onde obtenue à l'aide du principe variationnel est dite fonction d'onde SCF.

Dans l'expression (13) F est l'opérateur de Fock ; il a comme éléments de matrice dans la base des spin - orbitales :

$$f_{\nu\mu} = \langle \phi_\nu | h | \phi_\mu \rangle + \sum_{\tau=1}^N \left[ \langle \phi_\nu \phi_\tau | v | \phi_\mu \phi_\tau \rangle - \langle \phi_\nu \phi_\tau | v | \phi_\tau \phi_\mu \rangle \right] \quad (14)$$

Les équations de Hartree - Fock sont des équations aux valeurs propres : les vecteurs propres sont les spin - orbitales, les valeurs propres étant leurs énergies  $\varepsilon_\mu$ . L'opérateur de Fock est monoélectronique ; il décrit un électron se mouvant dans le champ moyen des autres électrons. La résolution des équations de Hartree - Fock s'effectue à l'aide d'une procédure itérative. A l'itération 0, un ensemble de spin - orbitales est choisi et sert à déterminer les éléments de matrice de l'opérateur de Fock. A l'aide de (13), l'opérateur de Fock est diagonalisé et on obtient un nouvel ensemble de solutions et par conséquent un nouvel opérateur de Fock. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que l'auto - cohérence soit atteinte.

L'énergie électronique s'écrit alors :

$$E = \sum_{\mu} \varepsilon_{\mu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left[ \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | v | \phi_{\mu} \phi_{\nu} \rangle - \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | v | \phi_{\nu} \phi_{\mu} \rangle \right] \quad (15)$$

Le terme :

$$J_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | v | \phi_{\mu} \phi_{\nu} \rangle \quad (16)$$

représente l'énergie due à la répulsion électrostatique entre les électrons ; on l'appelle énergie coulombienne.

Le terme :

$$K_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu \phi_\nu | v | \phi_\nu \phi_\mu \rangle \quad (17)$$

représente l'interaction d'échange entre les électrons. Il provient de la condition d'antisymétrisation et n'admet pas d'interprétation classique.

Dans le cas de systèmes à couches fermées, tous les électrons sont appariés. Il y a alors une complète symétrie entre les électrons quel que soit leur spin. L'opérateur de Fock agit alors seulement sur la partie spatiale des spin - orbitales et prend la forme :

$$F = h + \sum_j [2J_j - K_j] \quad (18)$$

avec  $J_j$  opérateur coulombien et  $K_j$  opérateur d'échange. Leur action sur la partie spatiale de la spin - orbitale s'écrit :

$$J_j(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \int \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \varphi_i(\vec{r}_1) \quad (19)$$

$$K_j(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \int \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \varphi_j(\vec{r}_1) \quad (20)$$

Dans ce qui suit, nous ne considérerons que des systèmes à couches pleines.

Les équations de Hartree - Fock ne présupposent rien sur l'extension spatiale du système considéré. Elles sont valables aussi bien pour les systèmes finis que cristallins. La symétrie du système considéré imposera des conditions sur les propriétés de symétrie des orbitales ainsi que celles de l'hamiltonien du système. Les vecteurs propres de l'hamiltonien de Fock sont appelés orbitales moléculaires dans le cas de systèmes finis, orbitales cristallines dans le cas de systèmes cristallins.

### I.1.2°) Systèmes moléculaires - Equations de Roothan.

Il est impossible de résoudre exactement les équations de Hartree - Fock excepté dans des cas triviaux comme ceux du gaz homogène d'électrons et de l'atome d'hydrogène. Pour les systèmes moléculaires, on considère que les orbitales moléculaires sont développées suivant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\chi_\mu(\vec{r})$  centrées sur les atomes du système. La solution exacte aux équations de Hartree - Fock est atteinte à condition de considérer un nombre infini d'orbitales atomiques ; c'est la limite Hartree - Fock. En pratique, on choisit un nombre limité d'orbitales atomiques ; on parle alors de base d'orbitales atomiques. On peut dans ces conditions écrire :

$$\phi_i(\bar{r}) = \sum_{\mu=1}^m \chi_{\mu}(\bar{r}) c_{\mu i} \quad (21)$$

ou encore sous forme matricielle :

$$[\phi] = [\chi][C] \quad (22)$$

avec  $\chi(\bar{r}) = [\chi_1(\bar{r}), \dots, \chi_m(\bar{r})]$ ,  $\phi(\bar{r}) = [\phi_1(\bar{r}), \dots, \phi_m(\bar{r})]$  et  $[C]$  matrice carrée d'ordre  $m$  des coefficients de la combinaison linéaire.

Si l'on définit la matrice densité par l'expression :

$$[P] = 2[C][C]^+ \quad (23)$$

dont les éléments s'écrivent :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (24)$$

L'énergie du système électronique s'écrira :

$$E = 2Tr[Ph] + Tr[PG(P)] \quad (25)$$

avec  $G(P)$  représentation matricielle de l'opérateur :

$$G = 2J - K \quad (26)$$

Les équations de Hartree - Fock prennent par conséquent la forme suivante :

$$\sum_{\mu} [F_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \varepsilon_i] c_{\mu i} = 0 \quad (27)$$

avec  $\varepsilon_i$  valeurs propres de l'opérateur de Fock et  $S_{\mu\nu}$  recouvrement entre les orbitales atomiques :

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad (28)$$

soit sous forme matricielle :

$$[F][C] = [S][C][\epsilon] \quad (29)$$

Il s'agit d'une équation aux valeurs propres dite équation de Roothan<sup>1</sup>.

La procédure ci-dessus décrite est dite LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Elle permet de résoudre pratiquement les équations de Hartree - Fock. La résolution des équations de Roothan permet d'obtenir les coefficients C et par conséquent la fonction d'onde électronique. La qualité de la solution obtenue par cette procédure est fonction du nombre d'orbitales atomiques choisies ainsi que de leur extension spatiale. L'art du calcul SCF se ramène au choix judicieux de fonctions de base permettant d'approcher la limite Hartree - Fock ainsi qu'à celui de la configuration initiale.

### I.1.3°) Equations de Roothan pour les systèmes cristallins.

Les systèmes périodiques sont caractérisés par l'existence d'une symétrie de translation qui impose aux solutions de l'équation d'onde monoélectronique de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi = \epsilon \psi \quad (30)$$

la forme suivante :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (31)$$

où  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  possède la périodicité du cristal i.e. :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{g}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (32)$$

(Théorème de Bloch).

Les fonctions d'onde cristallines s'écrivent par conséquent :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{g}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (33)$$

Dans les expressions (32) et (33),  $\vec{g}$  est un vecteur de l'espace direct,  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde appartenant à l'espace réciproque. Les conditions aux limites de Born - Von Karman restreignent l'ensemble des valeurs possibles de  $\vec{k}$  à la zone de Brillouin ; elles s'écrivent :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (34)$$

avec  $N_i$  nombre de mailles dans la direction  $\bar{a}_i$  ( $i=1,2,3$ ) ;  $\bar{a}_i$  vecteur du réseau direct.

Dans l'approximation LCAO pour les systèmes cristallins, les fonctions d'onde monoélectroniques cristallines sont écrites comme une combinaison linéaire de fonctions de Bloch satisfaisant aux conditions requises de symétrie de translation :

$$\psi_i(\bar{k}, \bar{r}) = \sum_{\omega} a_{\omega i}(\bar{k}) \varphi_{\omega}(\bar{k}, \bar{r}) \quad (35)$$

avec  $\varphi_{\omega}(\bar{k}, \bar{r})$  fonctions de Bloch et  $a_{\omega i}(\bar{k})$  coefficients de la combinaison linéaire.  $\omega$  désigne le type d'orbitale atomique dans la maille élémentaire. La sommation sur  $\omega$  dans l'expression (35) porte donc sur un nombre limité de fonctions.

Les fonctions de Bloch sont elles - mêmes écrites comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques équivalentes :

$$\varphi_{\omega}(\bar{k}, \bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{g}} \chi_{\omega \bar{g}}(\bar{r}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{g}} \quad (36)$$

avec  $\chi_{\omega \bar{g}}$   $\omega$ ième orbitale atomique centrée sur un atome dans la maille caractérisée par un vecteur du réseau direct  $\bar{g}$  ;  $N$  est le nombre de mailles dans le cristal. Il n'y a donc aucun couplage entre des fonctions correspondant à des  $\bar{k}$  différents.

Les équations de Hartree - Fock s'écrivent alors :

$$F(\bar{k})A(\bar{k}) = S(\bar{k})A(\bar{k})E(\bar{k}) \quad (37)$$

avec :

- $S(\bar{k})$  matrice des recouvrements entre fonctions de Bloch.
- $E(\bar{k})$  matrice diagonale des valeurs propres.
- $A(\bar{k})$  matrice des coefficients de la combinaison linéaire.

La matrice de Fock  $F(\bar{k})$  comprend comme dans le cas moléculaire des termes mono et biélectroniques. Ses éléments de matrice s'écrivent dans la base des orbitales de Bloch :

$$F_{12}(\bar{k}) = H_{12}(\bar{k}) + B_{12}(\bar{k}) \quad (38)$$

Les indices 1 et 2 désignent les fonctions de Bloch  $\omega_1, \omega_2$ .



Dans cette expression, on a :

$$H_{12}(\vec{k}) = T_{12}(\vec{k}) + Z_{12}(\vec{k}) \quad (39)$$

$$H_{12}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} \left\langle \chi_1^0 \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\vec{m}} \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{m} - \vec{s}_a|} \right| \chi_2^{\vec{g}} \right\rangle \quad (40)$$

somme d'un terme cinétique et d'un autre terme représentant l'attraction électrostatique entre les électrons et les noyaux. Dans l'expression (40), la somme sur  $\vec{g}$  et  $\vec{m}$  est étendue à tous les vecteurs du réseau direct, la somme sur  $a$  sur tous les atomes de la maille élémentaire ;  $Z_a$  est la charge nucléaire,  $\vec{s}_a$  position du noyau.

Le second terme de la formule (38) est biélectronique et s'écrit :

$$B_{12}(\vec{k}) = v^{-1} \int_{ZB} d\vec{h} \sum_{3,4} P_{34}(\vec{h}) b_{1234}(\vec{k}, \vec{h}) \quad (41)$$

avec  $v$  volume de la zone de Brillouin,  $\vec{h}$  et  $\vec{k}$  vecteurs du réseau réciproque.  $b_{1234}$  est une combinaison linéaire des intégrales de Coulomb et d'échange :

$$b_{1234}(\vec{k}, \vec{h}) = \sum_{\vec{g}, \vec{l}} \exp[i(\vec{k}\cdot\vec{g} + \vec{h}\cdot\vec{l})] d_{1234}^{\vec{g}, \vec{l}} \quad (42)$$

$$d_{1234}(\vec{g}, \vec{l}) = \sum_{\vec{m}} \left\langle \chi_1^0 \chi_2^{\vec{g}} \left| \chi_3^{\vec{m}} \chi_4^{\vec{m}+\vec{l}} \right\rangle - \frac{1}{2} \sum \left\langle \chi_1^0 \chi_3^{\vec{m}} \left| \chi_2^{\vec{g}} \chi_4^{\vec{m}+\vec{l}} \right\rangle \right. \quad (43)$$

$P$  est la représentation de l'opérateur matrice - densité du premier ordre dans la base des fonctions de Bloch :

$$P_{12}(\vec{k}) = 2 \sum_i a_{1i}^*(\vec{k}) a_{2i}(\vec{k}) \delta(\epsilon_F - \epsilon_i(\vec{k})) \quad (44)$$

Dans la formule (44),  $\epsilon_F$  est l'énergie de Fermi.

Les équations (37) sont semblables aux équations de Roothan pour les systèmes moléculaires, exceptées qu'elles dépendent du vecteur d'onde. La résolution de ces équations aux valeurs propres nécessitent par conséquent une diagonalisation de la matrice de Fock pour chaque valeur permise du vecteur d'onde. De plus, les intégrales coulombiennes et d'échange se présentent sous forme de séries infinies, dont le traitement est particulièrement délicat.

Pour toutes ces raisons, l'application de la méthode Hartree - Fock aux systèmes cristallins a été tardive. Le programme CRYSTAL, développé par Dovesi, Roetti, Pisani et Saunders<sup>5-7</sup> constitue

la forme la plus achevée de la résolution pratique des équations Hartree - Fock. Il fait appel à des techniques spécifiques de calcul d'intégrales, de diagonalisation matricielle et de contrôle de la convergence de la solution SCF. Nous ne développerons pas ces techniques ; elles sont largement décrites dans les références 5-7. Une présentation générale du programme CRYSTAL est effectuée dans l'annexe A.

#### I.1.4°) Conclusion.

Dans la méthode Hartree - Fock, aussi bien pour les systèmes moléculaires que cristallins, un électron interagit avec les autres électrons par l'intermédiaire du champ moyen que ceux - ci génèrent. En réalité cependant, le mouvement électronique dépend de la position instantanée de chaque électron. L'énergie Hartree - Fock est donc plus élevée que l'énergie exacte du système, la différence entre les deux constituant ce que l'on nomme l'énergie de corrélation. Le traitement de la corrélation électronique est effectué à travers trois principales approches :

- les approches multiconfigurationnelles, dans lesquelles la fonction d'onde du système est écrite comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Ces derniers sont obtenus à partir du déterminant Hartree - Fock par substitution d'une ou plusieurs orbitales occupées par des orbitales virtuelles ;

- l'approche fonctionnelle de densité dans laquelle le potentiel ressenti par chaque électron dépend uniquement de la densité du système ;

- l'approche perturbative pour laquelle la fonction d'onde Hartree - Fock est considérée comme une approximation d'ordre 0 à la fonction d'onde exacte du système ; les termes correctifs sont alors calculés en prenant comme perturbation la différence entre l'hamiltonien exact du système et l'hamiltonien de Fock.

La première approche est particulièrement lourde à manier. Elle devient rapidement impraticable avec l'augmentation de la taille du système. Son application demeure limitée aux systèmes de petite taille. La seconde méthode est particulièrement adaptée pour les grands systèmes. Elle nécessite cependant de connaître la relation entre l'énergie du système et la densité électronique. Cette relation est malheureusement inconnue, d'où la nécessité de faire appel à des approximations sur sa forme. De plus, les méthodes DFT (Density Functional Theory) ne permettent pas d'accéder à la fonction d'onde du système, mais seulement à l'énergie totale et à la densité de charge. Les valeurs moyennes de certains opérateurs tels que l'opérateur densité d'impulsion sont donc impossibles à obtenir à l'aide de cette méthode.

Enfin, la troisième approche est inapplicable lorsque la corrélation électronique est particulièrement forte dans le système. En effet, le développement perturbatif à l'ordre fini n'est rigoureusement valable que lorsque les termes correctifs sont petits devant l'énergie Hartree - Fock. Cette méthode est particulièrement adaptée au calcul des énergies d'interaction entre les molécules dans les cristaux moléculaires. En effet, celles - ci sont très faibles devant les énergies totales des molécules isolées.

## I.2°/ INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES.

La cohésion dans les cristaux moléculaires est assurée principalement par quatre types d'interaction entre les molécules :

- les interactions entre moments permanents des molécules isolées (interactions électrostatiques). Les interactions les plus fortes de ce type existent entre les molécules polaires telles que l'eau.

- les interactions inductives, entre les moments permanents d'une molécule et les moments induits d'une autre molécule. En effet, sous l'effet du champ électrostatique généré par les molécules voisines, la densité électronique de chaque molécule se déforme, ce qui induit de nouveaux moments appelés moments induits.

- les interactions dispersives de type moment induit - moment induit. Elles sont reliées aux fluctuations instantanées des densités de chaque molécule. Les forces dispersives sont dominantes dans les interactions entre systèmes neutres (exemple des cristaux de gaz rare).

- les interactions répulsives reliées à l'interpénétration des nuages électroniques des molécules.

Les trois premières interactions sont attractives et à longue portée. Elles donnent lieu aux forces dominantes lorsque les molécules sont éloignées les unes des autres. La dernière interaction est répulsive et à courte portée. Elle permet d'équilibrer les forces d'attraction et d'assurer la stabilité du système de molécules en interaction.

L'énergie d'interaction entre les molécules dans les cristaux moléculaires peut - être calculée de deux façons différentes :

- soit par une approche supermolécule ;
- soit par une approche perturbative.

### I.2.1°) Approche supermolécule.

Dans la première approche, l'ensemble des molécules est traité comme une molécule unique, une supermolécule. L'énergie d'interaction est obtenue en faisant la différence entre l'énergie totale de la supermolécule et la somme des énergies des molécules isolées. Dans le cas de deux molécules A et B en interaction (dimère AB), on écrira :

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (45)$$

avec  $E_{AB}$  énergie totale du dimère,  $E_A, E_B$  énergies des monomères A et B,  $\Delta E$  énergie d'interaction entre les molécules.

Dans cette expression, les différents termes énergétiques sont calculés à l'aide d'une méthode quelconque (Hartree - Fock, multiconfigurationnelle, DFT ou perturbative). Quelle que soit la méthode calculatoire utilisée, l'approche supermolécule souffre d'un défaut principal. En effet, l'énergie d'interaction est une quantité très petite devant les énergies totales mises en jeu. Par exemple,

dans le cas du dimère d'eau,  $\frac{\Delta E}{E_{AB}}$  est de l'ordre de  $5.10^{-5}$  à la géométrie d'équilibre<sup>10</sup>. Pour obtenir

une précision suffisante sur l'énergie d'interaction, il faut donc calculer de manière très précise  $E_{AB}, E_A, E_B$ . De plus, les erreurs numériques commises sur l'évaluation de  $E_{AB}, E_A, E_B$  ne sont pas a priori reliées entre elles. Il est donc impossible de contrôler les éventuelles compensations d'erreurs dans l'application de la formule (45).

La seconde difficulté inhérente à l'approche supermolécule concerne l'erreur dite de superposition de base (BSSE : basis set superposition error). Cette erreur provient du fait que dans le calcul de  $E_{AB}, E_A, E_B$ , la base utilisée est composée de fonctions localisées sur les atomes des monomères A et B. Par conséquent, les électrons de chaque molécule ont la possibilité d'utiliser le supplément de base apporté par l'autre molécule pour améliorer leurs propres énergies. L'erreur de superposition de base a donc tendance à surestimer l'énergie d'interaction, et cela d'autant plus que la base comporte un nombre élevé de fonctions. Pour réduire l'effet de la BSSE, une solution radicale consisterait à calculer chaque monomère à la limite Hartree - Fock. Cependant, cette solution devient vite irréalisable lorsque la taille du système augmente. Une approche correctrice à la BSSE est fournie par les méthodes dites de contreponds totale ou virtuelle. Dans la méthode de contreponds totale (Boys et Bernardi référence 11), les énergies sont calculées dans la même base, i.e. celle du dimère. L'énergie d'interaction s'écrit alors :

$$\Delta E_{CP} = E_{AB} - (E_A(A+B) + E_B(A+B)) \quad (46)$$

où  $E_A(A+B), E_B(A+B)$  sont les énergies des molécules isolées calculées dans la base du dimère. L'erreur de superposition de base est alors définie par l'expression :

$$\Delta = \Delta E - \Delta E_{CP} \quad (47)$$

La méthode de contreponds totale fait l'objet de nombreuses critiques. L'une d'elles (Daudey et Morokuma références 12 et 13) consiste à faire remarquer que dans le calcul de l'énergie de la supermolécule, les orbitales occupées de la molécule A (respectivement B) ne sont pas accessibles aux électrons de la molécule B (respectivement A). Par conséquent, la méthode de contreponds totale aurait tendance à surestimer l'erreur de superposition de base. Pour cela, ces auteurs proposent une méthode de contreponds dite virtuelle dans laquelle les orbitales moléculaires occupées de A (de B) sont interdites aux électrons de B (de A).

La troisième difficulté de l'approche supermolécule est celle de la corrélation intermoléculaire et intramoléculaire. En effet, les interactions entre les molécules dépendent de leurs propriétés électroniques, donc du mouvement des électrons. Leur détermination exige par conséquent la connaissance exacte des énergies des molécules isolées, notamment la part due à la corrélation électronique. De plus, les forces dispersives sont reliées à la corrélation existant entre les mouvements des électrons dans chaque molécule. Par conséquent, le calcul des énergies doit être effectué à l'aide

d'une méthode décrivant explicitement la corrélation électronique. Or ces méthodes sont impossibles à mettre en oeuvre pour les gros systèmes. L'approche Hartree - Fock s'avère donc mal adaptée au calcul de l'énergie d'interaction.

### **I.2.2°) Approche perturbative.**

Une alternative à l'approche supermolécule est fournie par les théories de perturbation. Celles-ci sont particulièrement bien adaptées au calcul de l'énergie d'interaction d'autant plus que cette dernière est faible devant les énergies totales du dimère et des monomères. Les avantages des méthodes perturbatives sont au nombre de trois :

- d'une part, l'énergie d'interaction est calculée directement à partir des fonctions d'onde des molécules isolées et non comme une différence entre les énergies du dimère et des monomères. Cela permet de réduire les erreurs numériques inhérentes à l'approche supermolécule et d'éviter le problème de la BSSE. Il en résulte une plus grande précision de l'énergie d'interaction.

- d'autre part, les méthodes perturbatives décomposent l'énergie d'interaction en une somme de termes ayant une interprétation physique claire. On peut ainsi décrire de façon physique les mécanismes de cohésion existant dans les systèmes de molécules interagissantes. Cela permet également l'élaboration de formules simplifiées dans lesquelles le potentiel d'interaction s'écrit comme la somme de termes dont la loi de variation avec les distances intermoléculaires et les orientations relatives des molécules peut être déterminée. L'énergie d'interaction, contrairement à l'approche supermolécule, cesse d'apparaître comme un nombre plus ou moins précis.

- enfin, les corrélations inter et intra - moléculaires peuvent être prises en compte de manière perturbative par une décomposition des hamiltoniens des molécules isolées.

Il existe deux groupes de méthodes perturbatives dans le calcul de l'énergie d'interaction : la théorie de perturbation Rayleigh - Schrödinger et les théories de perturbations dites d'échange ou à symétrie forcée (SAPT : Symmetrized - Adapted Perturbation Theory). Ces dernières sont au nombre de cinq : SRS (Symmetrized Rayleigh - Schrödinger)<sup>14</sup>, MSMA (Murrel - Shaw, Murrel - Amos)<sup>15-16</sup>, ISF (Intermediate Symmetry Forcing)<sup>17</sup>, EL - HAV (Einsenschrift - London, Hirshfelder - Van der Avoird)<sup>18-24</sup>. Les théories de perturbation d'échange ont été développées afin de pallier à certaines déficiences de la méthode Rayleigh - Schrödinger.

Dans ce paragraphe, nous présenterons d'abord le formalisme général Rayleigh - Schrödinger; puis, nous indiquerons les insuffisances de ce traitement, enfin nous présenterons la philosophie générale des diverses variantes SAPT.

#### **a°) Théorie de perturbation Rayleigh - Schrödinger.**

Considérons un dimère AB formé de deux monomères A et B. Les hamiltoniens des monomères sont décomposés comme suit :

$$H_A = F_A + W_A \quad (48)$$

$$H_B = F_B + W_B \quad (49)$$

avec :

- $F_A, F_B$  opérateurs de Fock des molécules A et B ;
- $W_A, W_B$  représentent les différences entre les hamiltoniens exacts des monomères et les opérateurs de Fock (décomposition de Moller - Plesset) ; ils sont définis par les équations (48) et (49).  
L'hamiltonien total du dimère s'écrit :

$$H(\xi, \lambda_A, \lambda_B) = F + \xi V + \lambda_A W_A + \lambda_B W_B \quad (50)$$

avec :

- $F = F_A + F_B$  ;
- $V$  représente l'opérateur d'interaction entre les molécules et est défini comme la différence :

$$V = H - H_0 \quad (51)$$

avec :

$$H_0 = H_A + H_B \quad (52)$$

- les paramètres  $\xi, \lambda_A, \lambda_B$  sont formels et ont des valeurs égales à l'unité. Leur introduction permet d'écrire l'énergie d'interaction sous forme d'une série :

$$E_{\text{int}} = \sum_n E_{\text{int}}^{(n)} \quad (53)$$

avec :

$$E_{\text{int}}^{(n)} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} E_{\text{int}}^{(nij)} \quad (54)$$

où  $E_{\text{int}}^{(nij)}$  est d'ordre  $n$  en  $V$ , d'ordre  $i$  en  $W_A$  et d'ordre  $j$  en  $W_B$ .

L'hamiltonien d'interaction  $V$  s'écrit explicitement comme :

$$V = - \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\beta \in B} \sum_{i \in A} \frac{Z_\beta}{r_{i\beta}} + \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (55)$$

avec :

$$r_{ab} = |\vec{r}_a - \vec{r}_b|$$

Les deux premiers termes représentent l'attraction exercée par les noyaux de la molécule M (M=A,B) sur les électrons de l'autre molécule. Le troisième terme décrit les interactions coulombiennes entre deux électrons appartenant à des molécules différentes. Enfin, le dernier terme décrit la répulsion nucléaire entre les molécules.

Considérons d'abord le cas où les paramètres  $\lambda_A, \lambda_B$  sont nuls. Les fonctions propres des hamiltoniens des molécules isolées sont donc de type Hartree - Fock.

Les fonctions propres de  $H_0$  sont les produits des fonctions propres de  $H_A$  et  $H_B$ , les valeurs propres étant les sommes des valeurs propres de  $H_A$  et  $H_B$  :

$$H_0 \phi_k = E_k \phi_k \quad (56)$$

avec :

$$\phi_k = \psi_i^A \psi_j^B \quad (57)$$

et :

$$E_k = E_i^A + E_j^B \quad (58)$$

Si  $\Psi$  désigne la fonction d'onde du dimère, l'équation de Schrödinger du système de molécules interagissantes s'exprime comme suit :

$$H \Psi = E_{AB} \Psi \quad (59)$$

avec  $E_{AB}$  énergie totale du dimère. L'équation (59) peut être réécrite :

$$(H_0 - E_0) \Psi = (\Delta E - V) \Psi \quad (60)$$

avec :

$$\Delta E = E_{AB} - (E_0^A + E_0^B) = E_{AB} - E_0 \quad (61)$$

énergie d'interaction intermoléculaire. L'expression (60) est obtenue par l'utilisation conjointe des formules (61) et (51).

En imposant à  $\Psi$  et  $\phi_0$  la condition dite de normalisation intermédiaire i.e. :

$$\langle \phi_0 | \psi \rangle = 1 \quad (62)$$

et en considérant la relation de fermeture (63) entre fonctions propres de  $H_0$  :

$$\sum_k |\phi_k\rangle\langle\phi_k| = I \quad (63)$$

on obtient :

$$R_0(H_0 - E_0) = I - |\phi_0\rangle\langle\phi_0| \quad (64)$$

où  $R_0$  est appelée la résolvante réduite de  $H_0$  et est définie par la relation :

$$R_0 = \sum_{k \neq 0} \frac{|\phi_k\rangle\langle\phi_k|}{E_k - E_0} \quad (65)$$

En tenant compte des expressions (64) et (60), on établit que :

$$R_0(H_0 - E_0)\psi = R_0(\Delta E - V)\psi = (1 - |\phi_0\rangle\langle\phi_0|)\psi \quad (66)$$

A l'aide de la condition de normalisation intermédiaire, on a finalement :

$$\psi = \phi_0 + R_0(\Delta E - V)\psi \quad (67)$$

En projetant les deux membres de l'équation (60) sur  $\phi_0$  et en utilisant la condition de normalisation intermédiaire, l'énergie d'interaction intermoléculaire s'écrit :

$$\Delta E = \langle \phi_0 | V | \psi \rangle \quad (68)$$

Par une procédure itérative :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \phi_0 + R_0(\Delta E_n - V)\psi_{n-1} \\ \Delta E_n &= \langle \phi_0 | V | \psi_{n-1} \rangle \\ \lim_{n \rightarrow \infty} \psi_n &= \psi \\ \lim_{n \rightarrow \infty} \Delta E_n &= \Delta E \end{aligned} \quad (69)$$



avec :

$$\psi_0 = \phi_0$$

on obtient les expressions de  $\psi$  et de  $\Delta E$ .

En écrivant :

$$\psi = \sum_n \phi_{RS}^{(n)} \quad (70)$$

et :

$$\Delta E = \sum_n E_{RS}^{(n)} \quad (71)$$

où  $\phi_{RS}^{(n)}, E_{RS}^{(n)}$  représentent respectivement la fonction d'onde et l'énergie au nième ordre de Rayleigh - Schrödinger, et en se limitant à l'ordre 2, l'énergie d'interaction s'écrit comme suit :

$$\Delta E = E_{RS}^{(1)} + E_{RS}^{(2)} \quad (72)$$

$$\Delta E = E_{RS}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} \quad (73)$$

avec :

$$E_{RS}^{(1)} = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle \quad (74)$$

$$E_{ind}^{(2)} = - \sum_{i \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_0^A \psi_0^B | V | \psi_0^A \psi_i^B \rangle \right|^2}{E_i^B - E_0^B} - \sum_{i \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_0^A \psi_0^B | V | \psi_i^A \psi_0^B \rangle \right|^2}{E_i^A - E_0^A} \quad (75)$$

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{\substack{i \neq 0 \\ j \neq 0}} \frac{\left| \langle \psi_0^A \psi_0^B | V | \psi_i^A \psi_j^B \rangle \right|^2}{(E_i^A + E_j^B) - (E_0^A + E_0^B)} \quad (76)$$

L'expression (74) représente l'énergie d'interaction électrostatique au premier ordre des molécules A et B. Elle est en effet liée aux fonctions d'onde Hartree - Fock des monomères et au potentiel d'interaction du dimère. Elle peut être exprimée en fonction de la matrice densité Hartree - Fock du système<sup>25</sup>. Elle n'est pas due à une distorsion quelconque du nuage électronique.

L'expression (75) fait intervenir dans le premier terme la diffusion d'un électron de B de l'état fondamental vers un état excité sous l'effet de la perturbation. Dans le second terme, la diffusion concerne un électron du monomère A. C'est le terme d'induction. En effet, les interactions inductives moment permanent - moment induit supposent une molécule dans son état fondamental, le moment induit dans l'autre molécule étant créé par une distorsion du nuage électronique.

Enfin, le terme dispersif décrit des diffusions des électrons de A et B vers les états excités sous l'effet de la perturbation.

Dans le cas général  $\lambda_A, \lambda_B$  non nuls, en appliquant une triple perturbation, on introduit les corrections de corrélation intra - moléculaire à l'énergie d'interaction. Ces corrections sont non négligeables dans des dimères fortement polaires comme celui de l'eau et de HF<sup>26</sup>.

Dans l'approche ci - dessus décrite, aucune hypothèse n'est faite sur la forme du potentiel d'interaction. En cela, la méthode Rayleigh - Schrödinger se distingue de celle basée sur un développement multipolaire<sup>8</sup> du potentiel valable seulement pour les grandes distances.

Le traitement Rayleigh - Schrödinger, à l'ordre deux, ne contient aucun terme relatif à l'échange entre les particules ; il ne contient que les termes attractifs électrostatiques, dispersifs et inductifs. Il s'avère donc inadapté à fournir des termes répulsifs à courte portée, indispensable à l'existence d'un minimum de l'énergie d'interaction. De nombreux calculs de perturbation<sup>27</sup> à des ordres élevés sur des systèmes simples ont été incapables de fournir des termes répulsifs convenables pour établir l'équilibre dans les complexes étudiés. Même si la théorie Rayleigh - Schrödinger fournissait pour des ordres élevés l'énergie répulsive nécessaire pour stabiliser le système, il demeurerait inadapté à cause des difficultés inhérentes au calcul des contributions d'ordre supérieur à deux<sup>9</sup>.

L'incapacité de la méthode Rayleigh - Schrödinger à bien décrire les interactions inter - moléculaires pour les courtes et moyennes distances s'explique par la construction des fonctions propres de  $H_0$ . En effet, celles - ci sont prises égales aux produits des fonctions propres de  $H_A$  et  $H_B$ . Elles ne satisfont donc pas totalement au principe de Pauli, car elles ne sont pas antisymétriques par rapport aux permutations des électrons appartenant à des monomères différents. Elles sont par contre antisymétriques pour les permutations intra - monomère.

### *b° Théories de perturbation d'échange.*

Afin de pallier à cet inconvénient, il faut imposer à la fonction d'onde finale du dimère une condition d'antisymétrie par rapport à tous les électrons du complexe. D'où le nom de théorie de perturbation à symétrie forcée. La manière de forcer la symétrie distingue les différentes variantes SAPT. De façon générale, les théories de perturbation d'échange introduisent dans le système d'équations issues du traitement Rayleigh - Schrödinger, des opérateurs  $G$ ,  $G'$ , et  $F$  comme suit :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \phi_0 + R_0 \left[ \langle \phi_0 | V | G \psi_{n-1} - V \rangle \right] F \psi_{n-1} \\ \Delta E_n &= \langle \phi_0 | V | G \psi_{n-1} \rangle \end{aligned} \quad (77)$$

avec  $G$ ,  $G'$  et  $F$  projecteurs i.e. :

$$G\psi = G' \psi = F\psi = \psi \quad (78)$$

Les différentes versions de théorie de perturbation d'échange se distinguent par le choix des projecteurs  $G$ ,  $G'$  et  $F$  d'une part, et celui de la fonction d'onde de départ  $\psi_0$  d'autre part :

- la méthode Rayleigh - Schrödinger correspond au choix :

$$F = G = G' = 1$$

$$\psi_0 = \phi_0$$

- le développement MSMA ne force la symétrie qu'une fois, sur la fonction d'onde de départ soit donc :

$$F = G = G' = 1$$

$$\psi_0 = A\phi_0$$

avec  $A$  antisymétriseur complet pour le complexe.

On parle alors de faible contrainte de symétrie.

- la variante SRS correspond à :

$$F = G = 1$$

$$G = A_0$$

$$\psi_0 = \phi_0$$

avec :

$$A_0\psi = \frac{A\psi}{\langle \phi_0 | A | \psi \rangle}$$

- la méthode EL - HAV impose une forte contrainte de symétrie car les projecteurs interviennent à chaque itération :

$$F = A$$

$$G = G' = A$$

$$\psi_0 = A\phi_0$$

- enfin, la méthode ISF correspond à :

$$F = A$$

$$G = G' = 1$$

$$\psi_0 = A\phi_0$$

Le tableau 1 résume les choix des diverses variantes pour les opérateurs de projection.

TRAITEMENT	$\psi_0$	F	G	G'
RS	$\Phi_0$	1	1	1
SRS	$\Phi_0$	1	$A_0$	1
MSMA	$\Phi_0$	1	$A_0$	$A_0$
MSMA	$A_0 \psi_0$	1	1	1
ISF	$A_0 \psi_0$	A	1	1
EL - HAV	$A_0 \psi_0$	A	$A_0$	$A_0$

**TABLEAU 1**

Les propriétés de convergence des différentes versions SAPT ne seront pas abordées dans ce travail ; les références 14 et 17 traitent spécifiquement de cet aspect.

Pour les avantages et les inconvénients respectifs des différentes versions SAPT, une excellente revue est effectuée dans la thèse de Olivier Hess<sup>9</sup> ; ce travail est celui sur lequel nous nous sommes essentiellement appuyés dans ce paragraphe.

Les théories de perturbation d'échange conduisent à l'expression suivante de l'énergie d'interaction :

$$E_{\text{int}} = \sum_n \sum_i \sum_j E_{\text{int}}^{(nij)} \quad (79)$$

avec :

$$E_{\text{int}}^{(nij)} = E_{\text{pol}}^{(nij)} + E_{\text{ech}}^{(nij)} + E_{\text{ech-disp}}^{(nij)} + E_{\text{ch-ind}}^{(nij)} \quad (80)$$

les indices n, i et j ont la même signification que dans l'équation (54). Les indices i et j décrivent les corrections de corrélation intra - moléculaire à l'énergie d'interaction.

Le premier terme de l'expression (80) représente l'énergie de polarisation. Pour n=1, i=j=0, il se confond avec l'énergie électrostatique Rayleigh - Schrödinger au premier ordre  $E_{RS}^{(1)}$ . Pour n=2, i=j=0, il est identique à l'énergie Rayleigh - Schrödinger  $E_{RS}^{(2)}$ .

Dans l'expression (80), on constate l'apparition de termes répulsifs d'échange, absents du traitement Rayleigh - Schrödinger et qui permettent de tenir compte des recouvrements entre les fonctions d'onde des monomères. Ces termes assurent l'existence d'une région d'équilibre du potentiel d'interaction et donc la stabilité du complexe. On constate également l'existence de termes d'échange - induction et d'échange - dispersion qui décrivent les influences réciproques des interactions d'échange et d'induction d'une part, d'échange et de dispersion d'autre part. Ces termes sont particulièrement importants aux courtes et moyennes distances, car les recouvrements ne sont pas alors négligeables.

### *c°) Mise en oeuvre pratique des méthodes perturbatives.*

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode SRS, telle qu'elle a été développée dans la référence 26. La dérivation des expressions mathématiques des différents termes énergétiques est effectuée dans l'annexe B. Nous avons également mis au point un programme en langage C permettant de calculer les contributions à l'énergie d'interaction jusqu'à l'ordre 2 ; plus exactement, ce programme est capable de calculer :

$$E_{\text{pol}}^{(100)}, E_{\text{pol}}^{(120)}, E_{\text{ind}}^{(200)}, E_{\text{disp}}^{(200)}, E_{\text{disp}}^{(210)}, E_{\text{disp}}^{(211)}, E_{\text{disp}}^{(220)}, E_{\text{ech}}^{(100)}, E_{\text{ech}}^{(110)}, E_{\text{ech}}^{(111)}$$

Il a été utilisé dans le chapitre V pour étudier les interactions dans les dimères du TCNE cubique et monoclinique. Il faut également préciser que ce type de programme n'est pas disponible dans les programmes quantiques usuels (GAUSSIAN, GAMESS, TURBOMOLE, etc...).

Ce programme est écrit de telle sorte que les seules données d'entrée nécessaires sont les intégrales bi et monoélectroniques sur les fonctions de base, la matrice de recouvrement des fonctions de base ainsi que les fonctions d'onde Hartree - Fock des monomères calculées dans la base du dimère. Ces données sont des données de sortie de n'importe quel programme ab - initio moléculaire.

Dans les expressions des composantes de l'énergie d'interaction, interviennent la matrice des recouvrements entre les orbitales moléculaires des monomères (pour l'énergie d'échange) ainsi que les intégrales bi et monoélectroniques sur les OM des monomères. Les deux premières quantités (matrice de recouvrement et intégrales monoélectroniques) s'obtiennent aisément par une transformation

linéaire des données d'entrée. Le problème dans ce cas est d'ordre  $N^2$  avec  $N$  nombre de fonctions de base. Pour les intégrales biélectroniques, il faut effectuer une série de transformations linéaires (c'est la transformation à quatre indices bien connue dans le calcul de l'énergie de corrélation Moller - Plesset), le problème est alors en  $N^5$ . Il faut donc utiliser des algorithmes particulièrement efficaces si l'on veut pouvoir calculer en des temps raisonnables l'énergie d'interaction d'un système quelconque. L'algorithme que nous avons utilisé dans la transformation des intégrales biélectroniques est celui dit de transformation directe (Direct Transformation). Le programme est organisé en modules indépendants, ce qui permet de lui rajouter aisément des routines pour les termes d'interaction que nous n'avons pas pris en compte.

## BIBLIOGRAPHIE.

1. C. C. J. Roothan, *Rev. Modern Phys.*, **23**, 69, (1951).
2. D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **24**, 328, (1928).
3. V. A. Fock, *Z. Phys.*, **15**, 126, (1930).
4. P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*, Springer Series in Solid - State science, Editors M. Cardona, P. Fulde, K. von Klitzing, H. J. Keisser, (1995).
5. C. Pisani, R. Dovesi, *Int. Journal of Quantum Chemistry*, **17**, 501, (1980).
6. C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree - Fock ab initio treatment of crystalline systems*, Springer Verlag Berlin, (1988).
7. C. Pisani, E. Apra, M. Causa, *Int. Journal of Quantum Chemistry*, **38**, 395, (1990).
8. G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, *Intermolecular forces : their origin and determination*, Oxford Science Publications, (1981).
9. O. Hess, Thèse Université Paris 6, (1989).
10. B. Jeziorski, M. van Hemert, *Mol. Physics*, **32**, 713, (1976).
11. F. S. Boys, D. Bernardi, *Mol. Physics*, **19**, 553, (1970).
12. J. P. Daudey, P. Claverie, J. P. Malrieu, *Int. Journal of Quantum Chemistry*, **8**, 1, (1978).
13. K. Morokuma, K. Kitaura, *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, edited by P. G. Politzer, D. G. Truplier, Plenum Press, New York (1981).
14. B. Jeziorski, K. Szalewicz, G. Chalasinski, *Int. J. of Quant. Chem.*, **14**, 271, (1978).
15. J. N. Murrel, G. Shaw, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1768, (1967).
16. I. J. Musher, A. T. Amos, *Phys. Rev.*, **164**, 31, (1967).
17. B. Jeziorski, W. Kolos in *Molecular interactions*, edited by H. Ratajczak and W. J. Orville - Thomas, Wiley New - York, Vol 3, (1982).
18. R. E. Eisenchaft, F. London, *Z. Physics*, **60**, 491, (1930).
19. A. van der Avoird, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 24, (1967).
20. A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3649, (1967).
21. A. van der Avoird, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 411, (1967).
22. J. O. Hirschfelder, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 325, (1965).
23. J. O. Hirschfelder, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 363, (1967).
24. P. O. Lôwdin, *Int. J. of Quant. Chem.*, **2**, 867, (1968).
25. R. Moszinsky, B. Jeziorski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, *J. Chem. Phys.*, **99**, 8856, (1993).
26. S. Rybak, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, Vol **95-9**, 6576, (1991).
27. J. P. Malrieu, *Int. J. Quant. Chemistry*, **5**, 435, (1971).
28. R. Gilmore, *Lie Groups, Lie Algebras and ...*, edited by J. Wiley & Sons, (1974).
29. A. L. Fetter, J. D. Walecka, *Quantum theory of many particle systems*, edited by L. I. Schiff, Mc Graw Hill, (1971).
30. R. Moszinsky, B. Jeziorski, A. Ratkiewicz, *J. Chem. Phys.*, **100**, 1312, (1994).
31. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188, (1976).
32. G. Gilat, L. J. Raubenheimer, *Phys. Rev.*, **144**, 390, (1966).

## CHAPITRE II

### THEORIE DE LA DIFFUSION COMPTON

#### CALCUL DE LA DENSITE D'IMPULSION DANS LES SYSTEMES

#### MOLECULAIRES ET CRISTALLINS.

<b>II.1° THEORIE DE LA DIFFUSION COMPTON.....</b>	<b>27</b>
<b>II.1.1°) Effet Compton.....</b>	<b>27</b>
<b>II.1.2°) Approximation impulsion.....</b>	<b>30</b>
<b>II.2° CALCUL THEORIQUE DE LA DENSITE D'IMPULSION.....</b>	<b>32</b>
<b>II.2.1°) Densité d'impulsion dans les systèmes moléculaire et atomique.....</b>	<b>34</b>
<b>II.2.2°) Densité d'impulsion dans les cristaux.....</b>	<b>40</b>
<b>II.2.3°) Programmes de calculs de la densité d'impulsion et des quantités associées.....</b>	<b>41</b>
<b>II.3° CONCLUSION.....</b>	<b>44</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>45</b>



## II.1° THEORIE DE LA DIFFUSION COMPTON

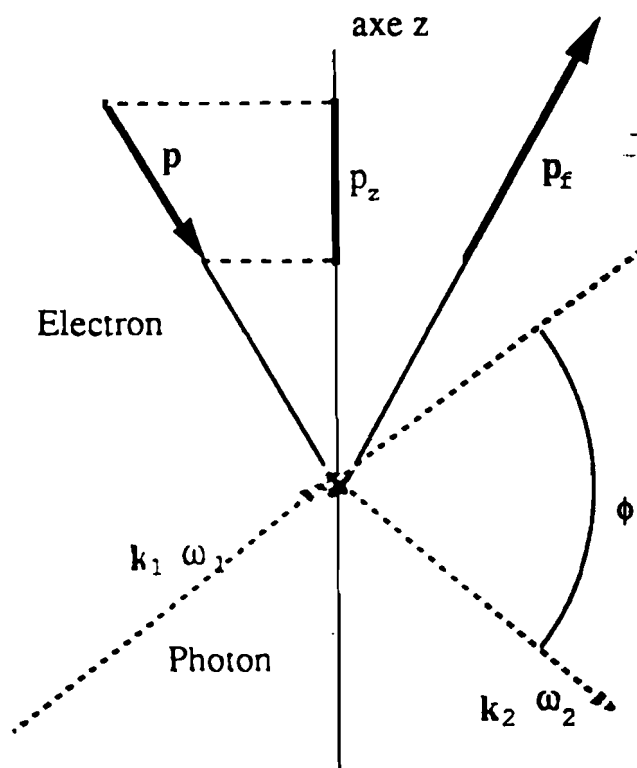
### II.1.1° Effet Compton

La diffusion Compton résulte d'une interaction inélastique entre un photon incident et un électron dans la cible. C'est donc un processus incohérent.

Si l'on considère un électron quasi-libre avec une impulsion initiale  $\vec{p}$ , l'interaction avec un photon incident de vecteur d'onde  $\vec{k}_1$  et d'énergie  $\hbar\omega_1$  donne lieu à un nouveau photon  $(\vec{k}_f, \omega_f)$  et à un électron d'impulsion  $\vec{p}_f$ .

L'énergie transférée à l'électron vaut  $\Delta E = \hbar\omega = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$ , le vecteur de diffusion s'écrit :

$$\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 \quad (1)$$



**FIGURE 1**  
Processus de diffusion Compton d'un électron libre

Les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie permettent d'écrire :

$$\vec{p}_f = \vec{p} + \hbar\vec{K} \quad (2)$$

$$\hbar\omega = \frac{p_f^2 - p^2}{2m} \quad (3)$$

avec  $m$  masse de l'électron, et  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  constante de Planck.

Si on appelle  $\phi$  l'angle de diffusion, l'axe  $z$  étant pris le long du vecteur de diffusion, alors :

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{h}{2mc} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 2 \cos \phi \right) + \frac{p_z}{mc} \sqrt{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 - 2\lambda_1\lambda_2 \cos \phi} \quad (4)$$

avec  $c$  vitesse de la lumière et  $p_z = \frac{\vec{p} \cdot \vec{K}}{|\vec{K}|}$  projection de l'impulsion initiale de l'électron dans la direction du vecteur de diffusion.

La relation (4) est obtenue à partir des relations (2) et (3) ainsi que de l'expression :

$$\omega = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \quad (5)$$

Lorsqu'on utilise des rayons X comme rayonnement incident (20 keV), la perte d'énergie est faible devant l'énergie incidente i.e. :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \approx 6.10^{-2} \text{ d'où } \lambda_2 - \lambda_1 \ll \lambda_1 \quad (6)$$

Par conséquent, la relation (4) au premier ordre se transforme en :

$$\Delta \lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\phi}{2} + \frac{2\lambda_1}{mc} p_z \sin \frac{\phi}{2} = \Delta \lambda_C + \Delta \lambda_D \quad (7)$$

L'expression (7) comprend deux termes :

- un premier terme qui représente le déplacement Compton de l'électron au repos :

$$\Delta \lambda_C = \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\phi}{2} \quad (8)$$

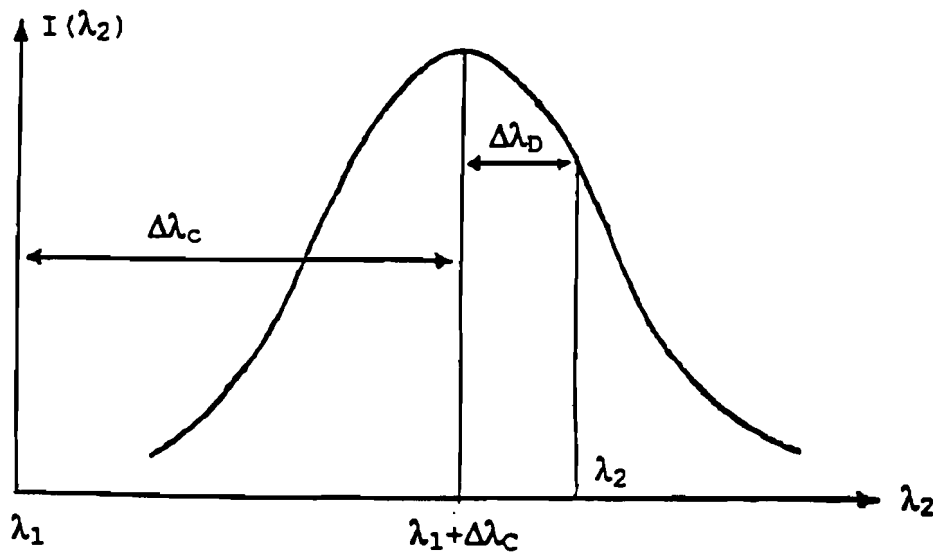
Cette formule a été établie par A. H. Compton. Elle décrit un déplacement en longueur d'onde du photon lors de la diffusion inélastique comme une fonction de l'angle de diffusion.

$\frac{h}{mc} = 0,02426 \text{ \AA}$  est la longueur d'onde de Compton.

- le second terme dépend de l'impulsion initiale de l'électron. Il est lié au mouvement de l'électron et décrit un élargissement Doppler (J. W. H. Dumond). Si on appelle  $n(\vec{p})$  la probabilité pour un électron d'avoir une impulsion  $\vec{p}$ , alors le terme de Dumond est proportionnel à la probabilité pour un électron d'avoir une composante  $p_z$  de l'impulsion suivant la direction du vecteur de diffusion i.e. le profil Compton :

$$J(q) = \int n(\vec{p}) \delta(p_z - q) dp_x dp_y \quad (9)$$

Sur la figure 2, sont représentées les contributions  $\Delta\lambda_C$  et  $\Delta\lambda_D$  ainsi que l'intensité mesurée  $I(\lambda_2)$  lors de l'analyse spectrale du rayonnement diffusé à  $\lambda_1$  et  $\phi$  fixes. La relation entre  $\Delta\lambda_D$  et  $p_z$  permet d'écrire que l'intensité du rayonnement diffusé  $I(\lambda_2)$  est proportionnelle au profil Compton de l'électron.



**FIGURE 2**  
Intensité diffusée  $I(\lambda_2)$

## II.1.2°) Approximation impulsion

On peut donc décrire le processus de diffusion Compton avec le modèle de Dumond. Le calcul de la section efficace de diffusion dans l'approximation impulsion<sup>1</sup> montre également que cette quantité est proportionnelle au profil Compton.

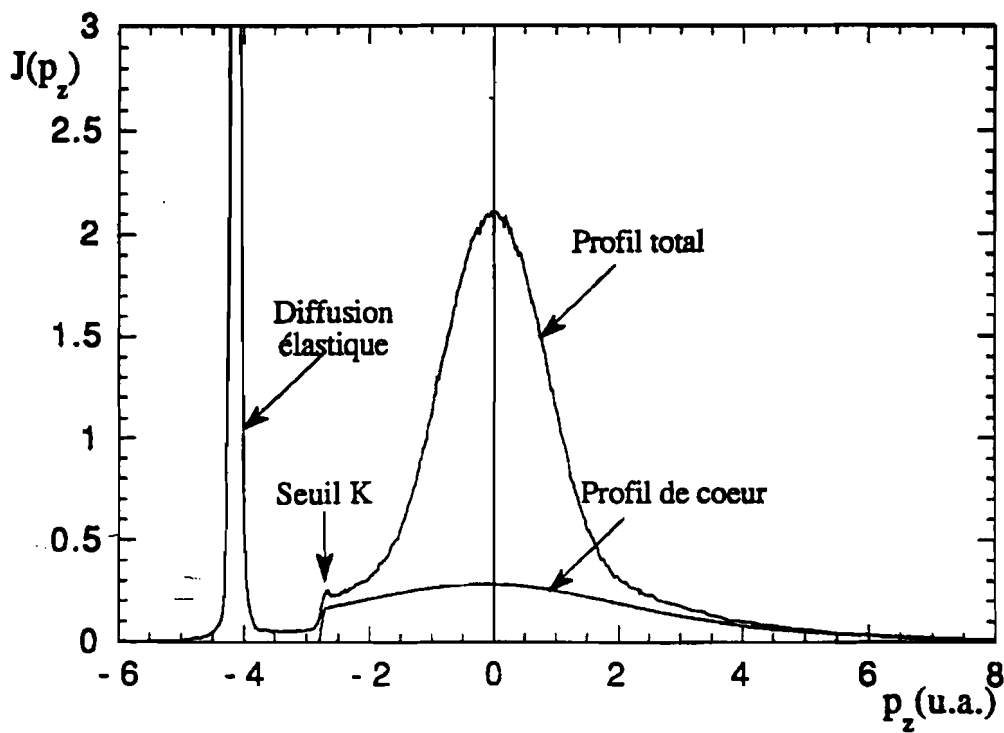
L'approximation impulsion consiste à dire que l'électron final évolue dans le même potentiel que l'électron initial. On suppose donc que l'électron ne voit pas le réarrangement électronique qui fait suite à son départ.

Cette hypothèse est valable lorsque l'énergie transférée est très grande devant l'énergie de liaison de l'électron. Elle est plausible pour les électrons appartenant aux couches externes.

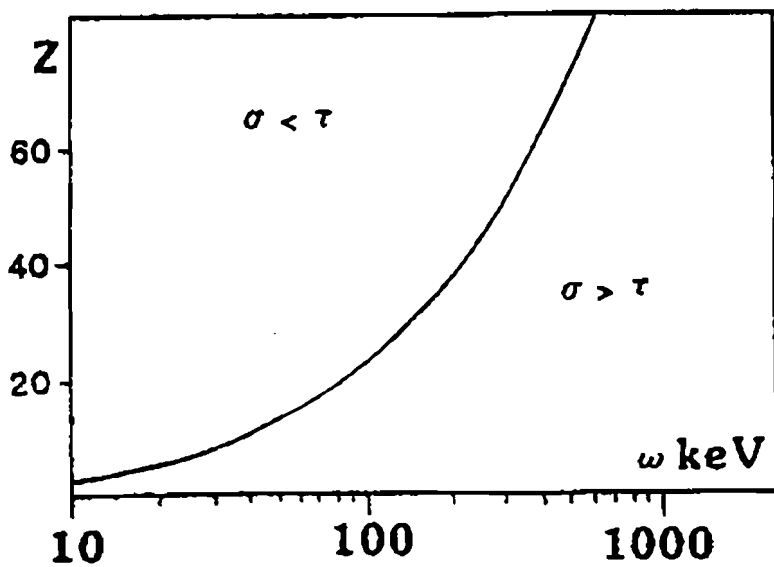
L'approximation impulsion est valable lorsque l'énergie transférée est au moins deux fois supérieure à l'énergie de liaison<sup>2</sup>. Cooper<sup>3</sup> la tient pour plausible lorsque le numéro atomique des diffuseurs est tel que  $Z < \frac{\omega_1}{2}$  avec  $\omega_1$  en keV. Elle est par conséquent valable surtout pour les électrons de valence dont le profil est concentré aux petites valeurs de l'impulsion. Pour les électrons de coeur, elle devient peu fiable notamment dans les éléments lourds. Le profil Compton n'est donc pas symétrique et est limité dans les régions de faible perte énergétique (figure 3).

La diffusion Compton est en compétition avec l'absorption photoélectrique. Sur la figure 4, sont représentées les sections efficaces de la diffusion Compton et de l'absorption photoélectrique en fonction du numéro atomique et de l'énergie du photon incident. Pour  $Z > 15$ , la diffusion nécessite des photons énergétiques (rayons  $\gamma$ ), les rayons X étant limités aux éléments plus légers.

Afin de s'affranchir des erreurs systématiques, l'analyse de la structure électronique est faite avec les anisotropies de profils Compton, i.e. la différence entre des profils de valence mesurés dans deux directions. Ces anisotropies peuvent être comparées avec celles résultant d'un calcul théorique et servent notamment à tester les fonctions d'onde calculées.



**FIGURE 3**  
 Profil Compton du  $C_{60}$  (référence 4)



**FIGURE 4**  
 Sections efficaces de l'effet photoélectrique  $\tau$  et de la diffusion Compton  $\sigma$ .  $Z$  est le numéro atomique et  $\omega$  l'énergie du photon incident (référence 5).

## II.2°/ CALCUL THEORIQUE DE LA DENSITE D'IMPULSION

Dans le paragraphe précédent, il apparaît que la section efficace différentielle de diffusion est proportionnelle au profil Compton. Le profil Compton s'obtient à partir de la densité d'impulsion du système électronique. Le problème théorique du calcul du profil Compton se ramène donc à celui de la densité d'impulsion.

Considérons un système à N électrons décrit par une fonction d'onde dans l'espace réel  $\Psi(\vec{R}, \sigma)$  avec  $\vec{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ,  $\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$  respectivement coordonnées d'espace et de spin des électrons. Alors la fonction d'onde dans l'espace des impulsions est obtenue par la transformée de Fourier - Dirac, i.e. :

$$\tilde{\Psi}(\vec{P}, \sigma) = (2\pi)^{\frac{3N}{2}} \int e^{-i\vec{P} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{R}, \sigma) d\vec{R} \quad (10)$$

avec  $d\vec{R} = d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$  et  $\vec{P} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$  impulsions des particules.

La densité d'impulsion s'écrit :

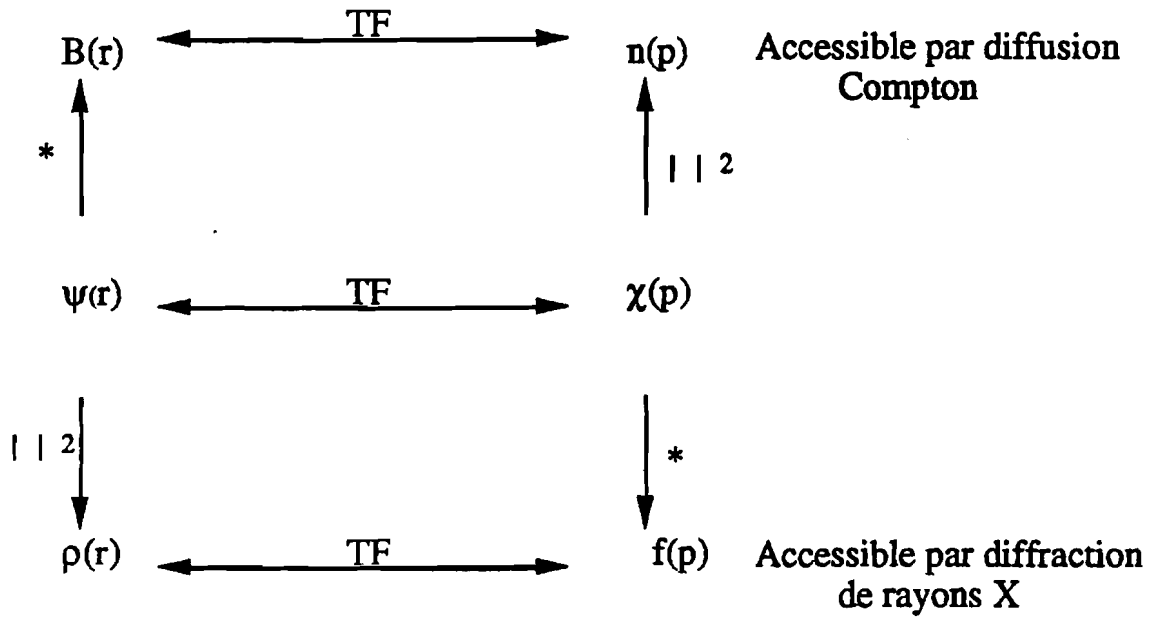
$$n(\vec{p}) = N \int |\tilde{\Psi}(\vec{P}, \sigma)|^2 d\sigma d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \quad (11)$$

Pour obtenir la densité d'impulsion, il faut donc calculer la transformée de Fourier-Dirac  $\tilde{\Psi}(\vec{P}, \sigma)$  de la fonction d'onde dans l'espace réel  $\Psi(\vec{R}, \sigma)$ , prendre le carré de son module, intégrer sur les impulsions de N-1 électrons, et prendre la trace sur les coordonnées de spin. Dans l'approximation à électrons indépendants, la fonction d'onde  $\Psi(\vec{R}, \sigma)$  est écrite comme un déterminant de Slater des spin - orbitales du système électronique, ou encore comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater dans le cas des méthodes multiconfigurationnelles. Dans l'espace des impulsions, la fonction d'onde  $\tilde{\Psi}(\vec{P}, \sigma)$  s'écrit également comme une combinaison linéaire des déterminants de Slater formés à partir de la transformée de Fourier - Dirac des spin - orbitales.

La densité de charge  $\rho(\vec{r})$  s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{R}, \sigma)|^2 d\sigma d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (12)$$

La densité de charge est accessible par diffraction de rayons X. Les relations entre les densités de charge et d'impulsion sont décrites sur la figure 5.



**FIGURE 5**

Relations entre différentes grandeurs dans les espaces réel et d'impulsion.

Dans cette figure,  $||^2$  le module au carré, TF est la transformée de Fourier et \* le produit de convolution.  $B(\vec{r})$  et  $F(\vec{p})$  sont des fonctions d'autocorrélation qui s'écrivent comme suit :

$$\begin{aligned}
 B(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} n(\vec{p}) d\vec{p} \\
 F(\vec{p}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} \rho(\vec{r}) d\vec{r}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Il est donc en principe indifférent de déterminer la densité d'impulsion ou la densité de charge. Cependant, ces deux quantités donnent des renseignements complémentaires sur la structure électronique. En effet, les électrons de valence les plus diffus sont caractérisés par un profil Compton étroit et de grande amplitude, les électrons de coeur par un profil large de faible amplitude (figure 3). Le profil Compton sera donc particulièrement sensible aux électrons de valence pour les petites valeurs de l'impulsion. Les électrons internes créent des pics plus accentués dans la densité de charge.

Les densités de charge et d'impulsion s'expriment également en fonction des matrices densité à une particule dans les espaces réel et d'impulsion. Les matrices densité s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \gamma(\vec{r}, \vec{r}') &= N \int \Psi^*(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma) d\sigma d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\
 \tilde{\gamma}(\vec{p}, \vec{p}') &= N \int \tilde{\Psi}^*(\vec{p}', \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \sigma) \tilde{\Psi}(\vec{p}, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \sigma) d\sigma d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

D'où :

$$\tilde{\gamma}(\vec{p}, \vec{p}') = (2\pi)^{-3} \int \gamma(\vec{r}, \vec{r}') \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r} + i\vec{p}' \cdot \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (15)$$

On a donc les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \gamma(\vec{r}, \vec{r}) \\ n(\vec{p}) &= \tilde{\gamma}(\vec{p}, \vec{p}) = (2\pi)^{-3} \int \gamma(\vec{r}, \vec{r}') \exp(-i\vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')) d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (16)$$

A partir de la densité d'impulsion, les quantités suivantes sont définies :

- le profil Compton directionnel :

$$J(\vec{q}) = \int n(\vec{p}) \delta(\vec{p} \cdot \hat{q} - q) d\vec{p} \quad (17)$$

avec  $\vec{q}$  vecteur de diffusion,  $q = |\vec{q}|$ , et  $\hat{q} = \frac{\vec{q}}{q}$ .

- la densité d'impulsion isotrope :

$$\overline{n(p)} = \frac{1}{4\pi} \int_p^{\infty} n(\vec{p}) d\Omega_{\vec{p}} \quad (18)$$

avec  $d\Omega_{\vec{p}}$  élément d'angle solide dans l'espace des impulsions.

- le profil Compton isotrope qui s'exprime en fonction de la densité d'impulsion isotrope comme suit :

$$J(q) = \int_q^{\infty} p \overline{n(p)} dp \quad (19)$$

### **II.2.1°) Densité d'impulsion dans les systèmes moléculaire et atomique**

a°) On se met d'abord dans l'approximation à électrons indépendants. La fonction d'onde électronique s'écrit comme un déterminant de Slater des spin - orbitales ou comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Par souci de simplification, nous considérerons un seul déterminant de Slater.

On désigne par  $\chi(\vec{r}) = [\chi_1(\vec{r}), \dots, \chi_m(\vec{r})]$  l'ensemble des m spin - orbitales moléculaires. Chaque OM s'écrit comme une combinaison linéaire de fonctions de base  $\phi(\vec{r}) = [\phi_1(\vec{r}), \dots, \phi_m(\vec{r})]$  centrées sur les atomes du système, les coefficients de la combinaison linéaire formant une matrice carrée d'ordre m. On a donc :



$$\gamma(\bar{r}, \bar{r}') = \chi(\bar{r})N\chi^+(\bar{r}') = \phi(\bar{r})CNC^+\phi^+(\bar{r}') = \phi(\bar{r})D\phi^+(\bar{r}') \quad (20)$$

où N est la matrice diagonale d'occupation qui définit avec la matrice hermitique C la matrice de population D.

Par conséquent, l'expression (16) de la densité d'impulsion s'écrit :

$$n(\bar{p}) = \tilde{\phi}(\bar{p})D\tilde{\phi}^+(\bar{p}) \quad (21)$$

avec :

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\bar{p}) &= [\tilde{\phi}_1(\bar{p}), \dots, \tilde{\phi}_m(\bar{p})] \\ \tilde{\phi}_i(\bar{p}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{-i\bar{p}\cdot\bar{r}} \phi_i(\bar{r} - \bar{A}_i) d\bar{r} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\bar{p}\cdot\bar{A}_i} \int e^{-i\bar{p}\cdot\bar{r}} \phi_i(\bar{r}) d\bar{r} \end{aligned} \quad (22)$$

$\bar{A}_i$  est la position du centre de  $\phi_i(\bar{r})$ .

La densité d'impulsion est donc entièrement déterminée par la donnée de la matrice de population et des transformées de Fourier des fonctions de base. La matrice D est obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger du système moléculaire.

b°) Dans le cas général où la corrélation est prise en compte, il existe des spin - orbitales naturelles  $\chi(\bar{r}) = [\chi_1(\bar{r}), \dots, \chi_\infty(\bar{r})]$  telles que :

$$\begin{aligned} \gamma(\bar{r}, \bar{r}') &= \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i \chi_i(\bar{r}) \chi_i^*(\bar{r}') \\ 0 &\leq \lambda_i \leq 1 \\ \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i &= N \end{aligned} \quad (23)$$

La matrice densité prend encore la forme :

$$\gamma(\bar{r}, \bar{r}') = \phi(\bar{r})D\phi^+(\bar{r}') \quad (24)$$

avec D matrice de population qui n'est pas idempotente en général.

Par conséquent, le développement ci - après est applicable à tous les niveaux de représentation d'un système quantique, à condition de se fixer une base de calcul.

La densité d'impulsion peut encore s'écrire :

$$n(\bar{p}) = \sum_{i,j} \tilde{\phi}_i(\bar{p}) D_{ij} \tilde{\phi}_j^*(\bar{p}) = \sum_i n_{ii}(\bar{p}) + \sum_{i<j} n_{ij}(\bar{p}) \quad (25)$$

avec :  $n_{ii}(\vec{p}) = D_{ii}|\bar{\phi}_i(\vec{p})|^2$  et  $n_{ij}(\vec{p}) = \bar{\phi}_i(\vec{p})D_{ij}\bar{\phi}_j^*(\vec{p}) + \bar{\phi}_j(\vec{p})D_{ji}\bar{\phi}_i^*(\vec{p})$ .

Dans les calculs de fonction d'onde dans l'espace réel, on choisit généralement comme fonctions de base des gaussiennes cartésiennes centrées sur les différents atomes et donc l'expression générale est :

$$\phi_{k_1 k_2 k_3}(\alpha, \vec{r} - \vec{A}) = N_{k_1 k_2 k_3} x_{1A}^{k_1} x_{2A}^{k_2} x_{3A}^{k_3} e^{-\alpha r_A^2} = \prod_{i=1}^3 N_{k_i} x_{iA}^{k_i} e^{-\alpha x_{iA}^2} = \prod_{i=1}^3 \phi_{k_i}(\alpha, x_{iA}) \quad (26)$$

avec :

$$N_{k_i}(\alpha) = \frac{(2\alpha)^{k_i + 1/2}}{\sqrt{\Gamma(k_i + 1/2)}} \quad (27)$$

$$r_A^2 = x_{1A}^2 + x_{2A}^2 + x_{3A}^2$$

les  $k_i$  sont des entiers positifs.

La densité d'impulsion peut s'exprimer à l'aide de formules analytiques lorsque les fonctions de base sont des gaussiennes. Dans ce qui suit, nous présentons la dérivation de ces formules telle qu'elle a été décrite dans la référence 6.

La transformée de Fourier d'une gaussienne cartésienne a pour expression générale :

$$\bar{\phi}_{k_1 k_2 k_3}(\alpha, \vec{p}) = e^{-i\vec{p} \cdot \vec{A}} e^{-p^2/4\alpha} \prod_{i=1}^3 (-i)^{k_i} K_{k_i}(p_i/2\sqrt{\alpha}) \quad (28)$$

avec :

$$K_k(z) = \frac{H_k(z)}{2^{k+1/2} \alpha^{(k+1)/2}} \quad (29)$$

où  $H_n(x)$  est un polynôme d'Hermitte d'ordre n.

Par conséquent, les composantes diagonales et non diagonales  $n_{kl}(\vec{p})$  contiennent un produit de six polynômes d'Hermitte et s'écrivent :

$$n_{kl}(\vec{p}) = 2 \exp\left[-\left(\frac{1}{\alpha_k} + \frac{1}{\alpha_l}\right) p^2/4\right] \left[ \prod_{i=1}^3 B_{k_i} H_{k_i}\left(\frac{p_i}{2\sqrt{\alpha_k}}\right) H_{l_i}\left(\frac{p_i}{2\sqrt{\alpha_l}}\right) \right] \text{Re}\left\{ D_{kl} \exp[-i\vec{p} \cdot (\vec{A}_k - \vec{A}_l)] \prod_{i=1}^3 (-i)^{k_i - l_i} \right\} \quad (30)$$

avec :

$$B_{kl}^i = \frac{N_{k_i}(\alpha_k) N_{l_i}(\alpha_l)}{2^{k_i+l_i+1} \alpha_k^{(k_i+1)/2} \alpha_l^{(l_i+1)/2}} \quad (31).$$

La densité d'impulsion peut être développée en harmoniques sphériques :

$$n(\vec{p}) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \tilde{n}_{LM}(\vec{p}) Y_{LM}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \quad (32)$$

avec  $Y_{LM}(\hat{\theta}, \hat{\phi})$  harmoniques sphériques normalisées,  $\hat{\theta}, \hat{\phi}$  sont les variables angulaires dans l'espace des impulsions. Cela peut être effectué en utilisant les relations (33) - (37) :

$$\begin{aligned} p_x &= p \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_{1-1}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) - Y_{11}(\hat{\theta}, \hat{\phi})] \\ p_y &= p \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_{1-1}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) + Y_{11}(\hat{\theta}, \hat{\phi})] \\ p_z &= p \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \end{aligned} \quad (33)$$

$$Y_{l_1 m_1}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L C_{L l_1 l_2}^{M m_1 m_2} Y_{LM}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \quad (34)$$

Dans l'expression (34), les coefficients  $C_{L l_1 l_2}^{M m_1 m_2}$  sont appelés coefficients de Gaunt et sont reliés aux symboles 3 - j par la relation (35) :

$$C_{L l_1 l_2}^{M m_1 m_2} = (-1)^M \left[ \frac{(2L+1)(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} L l_1 l_2 \\ -M m_1 m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L l_1 l_2 \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \quad (35)$$

$$\prod_{i=1}^3 B_{kl}^i H_{k_i} \left( \frac{p_i}{2\sqrt{\alpha_k}} \right) H_{l_i} \left( \frac{p_i}{2\sqrt{\alpha_l}} \right) = p^m \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L F_{LM}^k Y_{LM}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \quad (36)$$

$$m = \sum_{i=1}^3 (k_i + l_i)$$

$$e^{-\vec{p} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l j_l(pr) Y_{lm}^*(\hat{\theta}, \hat{\phi}) Y_{lm}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \quad (37)$$

avec  $j_l$  fonction de Bessel sphérique.

On obtient alors :

$$n_{kl}''(\bar{p}) = (-1)^{\nu} 8\pi p^m D_{kl} \exp\left[-\left(\frac{1}{\alpha_k} + \frac{1}{\alpha_l}\right) p^2/4\right] \operatorname{Re}\left\{\sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \sum_{L'=0}^{\infty} \sum_{M'=-L'}^{L'} \sum_{L''=0}^{\infty} \sum_{M''=-L''}^{L''} (-1)^{M''} (-i)^{L''-\mu} j_{L''}(pA_{ij}) Y_{L''M''}(\theta_{A_{ij}}, \phi_{A_{ij}}) F_{L'M'}^{kl} C_{LL'L''}^{MM'-M''} Y_{LM}(\hat{\theta}, \hat{\phi})\right\} \quad (38)$$

avec :

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 \\ \nu &= \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \\ k_j - l_j &= 2\nu_j - \mu_j \begin{cases} \mu_j = 0 \text{ pour } k_j - l_j \text{ pair} \\ \mu_j = 1 \text{ pour } k_j - l_j \text{ impair} \end{cases} \end{aligned} \quad (39)$$

et  $\bar{A}_i - \bar{A}_j = (A_{ij}, \theta_{A_{ij}}, \phi_{A_{ij}})$  en coordonnées polaires.

$$n_{kl}^l(\bar{p}) = (-1)^{\nu+\mu/2} D_{kl} p^m \exp\left[-\left(\frac{1}{\alpha_k} + \frac{1}{\alpha_l}\right) p^2/4\right] \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L F_{LM}^{kl} Y_{LM}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \quad (40)$$

$$n_{kk}^l(\bar{p}) = D_{kk} p^m \exp\left[-p^2/4\alpha_k\right] \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L F_{LM}^{kk} Y_{LM}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \quad (41)$$

$n_{kl}''(\bar{p}), n_{kl}^l(\bar{p}), n_{kk}^l(\bar{p})$  désignent respectivement les éléments non diagonaux à deux centres, les éléments non diagonaux à un centre et les éléments diagonaux à un centre.

L'intérêt du développement (32) est qu'il permet de calculer aisément la densité d'impulsion isotrope définie par la relation (18). En effet, on a :

$$\overline{n(p)} = \frac{1}{4\pi} \int_p^{\infty} n(\bar{p}) d\Omega_{\bar{p}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \bar{n}_{00}(p) \quad (42)$$

Dans le cas des gaussiennes cartésiennes, les contributions diagonales et non diagonales se réduisent alors aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \overline{n_{kl}''(p)} &= (-1)^{\nu} 2 p^m \exp\left[-\left(\frac{1}{\alpha_k} + \frac{1}{\alpha_l}\right) p^2/4\right] \operatorname{Re}\left\{D_{kl} \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L (-i)^{L-\mu} j_L(pA_{ij}) F_{LM}^{kl} Y_{LM}(\theta_{A_{ij}}, \phi_{A_{ij}})\right\} \\ \overline{n_{kl}^l(p)} &= (-1)^{\nu+\mu/2} \pi^{-1/2} D_{kl} p^m F_{00}^{kl} \exp\left[-\left(\frac{1}{\alpha_k} + \frac{1}{\alpha_l}\right) p^2/4\right] \\ \overline{n_{kk}^l(p)} &= (4\pi)^{-1/2} D_{kk} p^m F_{00}^{kk} \exp\left[-p^2/2\alpha_k\right] \end{aligned} \quad (43)$$

Quid du profil Compton?

La densité d'impulsion lorsqu'on utilise des gaussiennes cartésiennes comme fonctions de base s'écrit comme la somme de contributions ayant la forme générale :

$$e^{-ap^2} p_1^{k_1} p_2^{k_2} p_3^{k_3} \frac{\cos(\vec{p} \cdot \vec{A})}{\sin(\vec{p} \cdot \vec{A})} \quad (44)$$

avec  $\vec{A}$  vecteur internucléaire.

La contribution d'un tel terme au profil Compton s'écrit :

$$J(\vec{q}) = \int e^{-ap^2} p_1^{k_1} p_2^{k_2} p_3^{k_3} \frac{\cos(\vec{p} \cdot \vec{A})}{\sin(\vec{p} \cdot \vec{A})} \delta(\vec{p} \cdot \hat{q} - q) d\vec{p} \quad (45)$$

Pour calculer cette intégrale, on effectue le changement de variables suivant :

$$\begin{aligned} \vec{A} &= A_q \hat{q} + \vec{A}_\perp \\ \vec{p} &= q\hat{q} + \vec{p}_\perp = q\hat{q} + p' \vec{e}' + p'' \vec{e}'' \end{aligned} \quad (46)$$

avec  $\vec{e}', \vec{e}'', \hat{q}$  vecteurs unitaires orthonormés et  $\vec{e}' = \frac{\vec{A}_\perp}{|\vec{A}_\perp|}$ . A l'aide des relations (46) on obtient

$$\begin{aligned} \cos(\vec{p} \cdot \vec{A}) &= \cos(qA_q) \cos(p'A_\perp) - \sin(qA_q) \sin(p'A_\perp) \\ \sin(\vec{p} \cdot \vec{A}) &= \sin(qA_q) \cos(p'A_\perp) + \cos(qA_q) \sin(p'A_\perp) \\ \prod_{i=1}^3 p_i^{k_i} &= \prod_{i=1}^3 (p' c'_i + p'' c''_i + q c^q_i) \end{aligned} \quad (47)$$

avec :  $c^q_i = \hat{q} \cdot \vec{e}_i$ ,  $c'_i = \vec{e}' \cdot \vec{e}_i$ ,  $c''_i = \vec{e}'' \cdot \vec{e}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Finalement, il faut calculer des termes du type

$$e^{-aq^2} q^l \int e^{-a(p'^2 + p''^2)} p'^m p''n \frac{\cos(p'A_\perp)}{\sin(p'A_\perp)} dp' dp'' \quad (48)$$

ce qui implique les deux intégrales :

$$I'_m = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(p'^2 + p'^{n^2})} p'^m \frac{\cos}{\sin} (p'A_{\perp}) dp' \quad (49)$$

$$I''_n = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ap'^2} p''^n dp''$$

Ces intégrales ont pour expressions analytiques :

$$I''_n = 0 \text{ pour } n \text{ impair ; (50)}$$

$$I''_n = \frac{\Gamma(n + \frac{1}{2})}{a^{\frac{n+1}{2}}} \text{ pour } n \text{ pair ; (51)}$$

$$I'_m = \frac{\text{Re}}{\text{Im}} (i^m) \sqrt{\pi} \frac{1}{2^m a^{\frac{m+1}{2}}} e^{-\frac{A_{\perp}}{4a}} H_m \left( \frac{A_{\perp}}{2\sqrt{a}} \right) \quad (52)$$

### II.2.2°) Densité d'impulsion dans les cristaux

Dans un cristal, chaque orbitale cristalline  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$  est une combinaison linéaire des fonctions de Bloch  $\Phi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r})$  construites à partir d'orbitales atomiques  $\phi_{\mu}$  centrées sur les atomes en  $\vec{R}_{\vec{\mu}} = \vec{d}_{\mu} + \vec{l}$  ;  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $\vec{l}$  est un vecteur du réseau direct,  $\vec{d}_{\mu}$  est la position d'un atome dans la maille élémentaire.

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}(\vec{k}) \Phi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (53)$$

$$\Phi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{NS_{\mu\mu}(\vec{k})}} \sum_{\vec{l}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{l}) \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{\mu}}) \quad (54)$$

avec N nombre de mailles élémentaires,  $S_{\mu\nu}(\vec{k})$  matrice de recouvrement des orbitales atomiques dans l'espace réciproque ; elle est reliée à la matrice de recouvrement dans l'espace direct  $S_{\mu\nu}(\vec{l}) = \langle \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu}) | \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{\nu}}) \rangle$  par la relation :

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{l}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{l}) S_{\mu\nu}(\vec{l}) \quad (55)$$

Dans l'espace des impulsions, une orbitale cristalline s'écrit :

$$\zeta(\bar{k}, \bar{p}) = \sum_{\mu} c_{\mu}(\bar{k}) \xi_{\mu}(\bar{k}, \bar{p}) \quad (56)$$

avec :

$$\xi_{\mu}(\bar{k}, \bar{p}) = \frac{1}{\sqrt{NS_{\mu\mu}(\bar{k})}} \sum_{\vec{r}} \exp[i(\bar{k} - \bar{p}) \cdot \vec{r}] \exp(-i\bar{p} \cdot \vec{d}_{\mu}) \chi_{\mu}(\bar{p}) \quad (57)$$

$$\chi_{\mu}(\bar{p}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int e^{-i\bar{p} \cdot \vec{r}} \phi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r}$$

respectivement représentations des fonctions de Bloch et des orbitales atomiques dans l'espace des moments.

Gillet, Becker & Loupias (référence 7) ont montré que la densité d'impulsion pour chaque orbitale cristalline s'écrit comme suit :

$$n(\bar{p}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}(\bar{p}) \sigma_{\mu\nu}(\bar{p}) \eta(\bar{p}) \quad (58)$$

avec :

- $\eta(\bar{p}) = 1$  si  $\bar{p}$  est à l'intérieur de la surface de Fermi et  $\eta(\bar{p}) = 0$  dans le cas contraire.
- $P_{\mu\nu}(\bar{p}) = \frac{c_{\mu}(\bar{p})c_{\nu}(\bar{p})}{\sqrt{S_{\mu\mu}(\bar{p})S_{\nu\nu}(\bar{p})}}$  est la matrice de population dans l'espace réciproque.
- $\sigma_{\mu\nu}(\bar{p}) = \exp(-i\bar{p} \cdot \vec{d}_{\mu\nu}) \chi_{\mu}^*(\bar{p}) \chi_{\nu}(\bar{p})$  avec  $\vec{d}_{\mu\nu} = \vec{d}_{\nu} - \vec{d}_{\mu}$ .

La densité d'impulsion totale, dans le cas de plusieurs bandes s'écrit alors simplement comme la somme des contributions de chaque orbitale cristalline.

Dans le cas où les orbitales atomiques sont développées suivant des gaussiennes cartésiennes,  $\sigma_{\mu\nu}(\bar{p})$  se calcule comme dans les systèmes moléculaires. La différence entre les calculs cristallin et moléculaire provient de la matrice de population qui dans le premier cas dépend de la valeur de l'impulsion.

### II.2.3°) Programmes de calculs de la densité d'impulsion et des quantités associées

A partir des expressions précédemment décrites, nous avons mis au point deux programmes FORTRAN de calcul des densités électroniques :

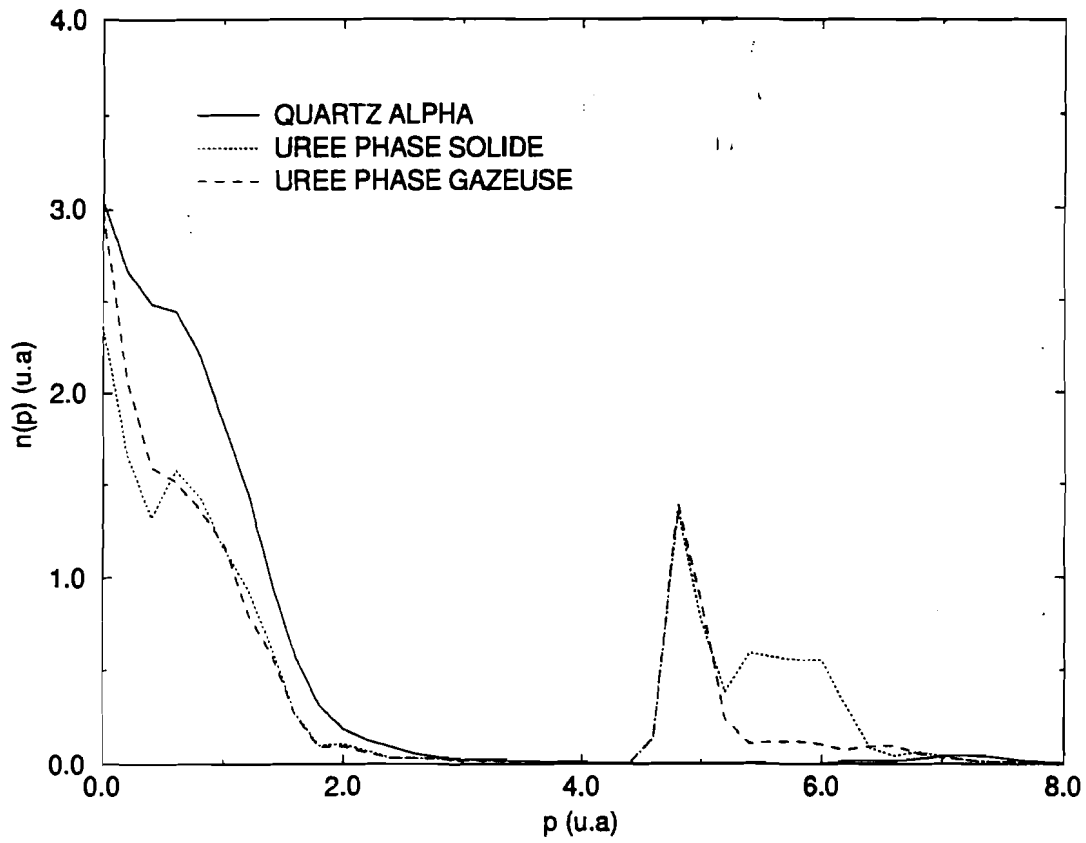
- le premier programme est applicable aux systèmes moléculaires. Il forme la matrice de population à partir d'une fonction d'onde développée en gaussiennes cartésiennes et calcule analytiquement la densité d'impulsion suivant une direction ou dans un plan, la densité d'impulsion isotrope ainsi que le profil Compton directionnel. Il est également capable de déterminer la projection de la densité d'impulsion dans un plan, grandeur mesurée dans les expériences d'annihilation de

positions. Le profil Compton isotrope est déterminé à partir de la densité d'impulsion isotrope par une procédure d'intégration numérique. Cette partie du travail a été effectuée avec une participation de Oliver Beckers.

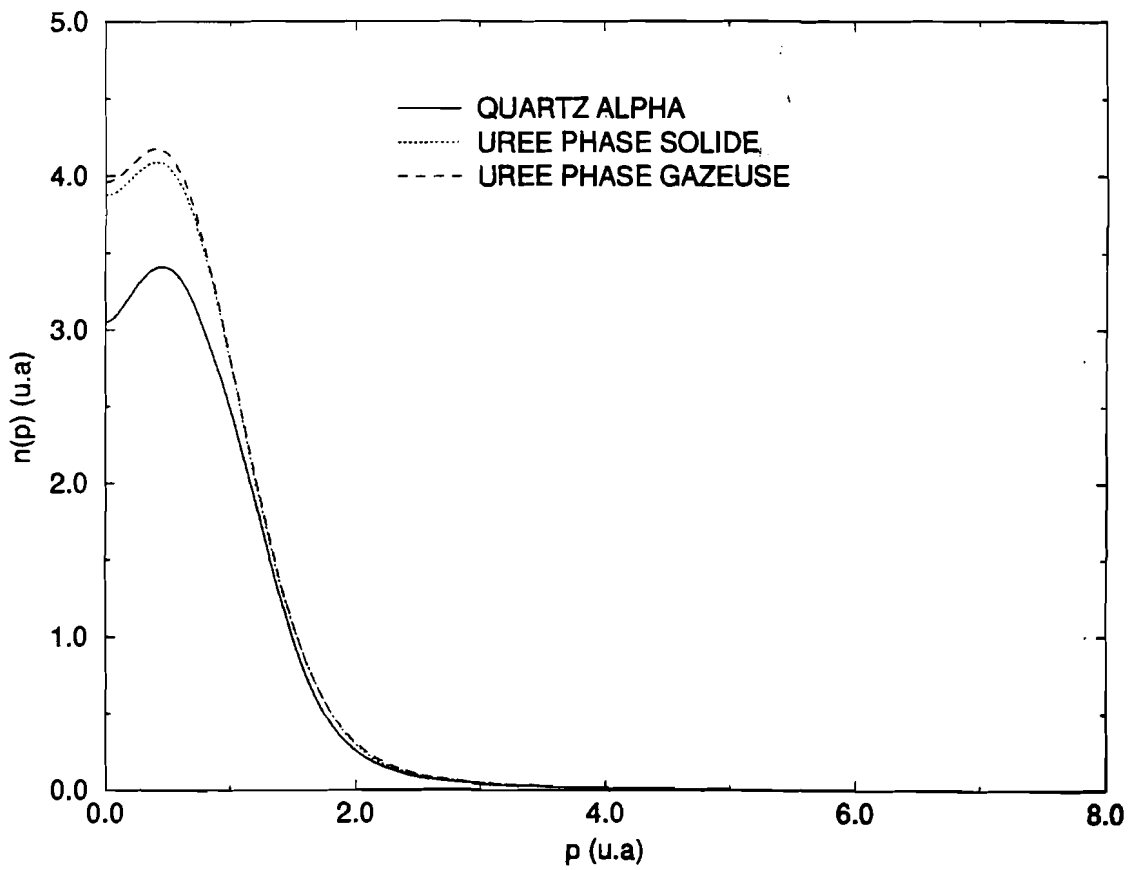
- le second programme s'applique aux solides cristallins ; il est également basé sur la formation de la matrice de population dans l'espace réciproque. Il remplace avantageusement la procédure erronée de calcul de densité d'impulsion dans la version 92 du programme CRYSTAL. En effet, des tests effectués par nous sur l'urée et le quartz ont révélé que CRYSTAL fournissait des densités d'impulsion erronées (figure 6). Ces erreurs ne sont pas liées à la qualité de la fonction d'onde. Plusieurs tests ont été effectués avec des bases diverses et variées, des maillages de qualités différentes de la zone de Brillouin ainsi qu'avec des paramètres de maille divers. Tous ces tests montrent une inadéquation de la procédure de calcul de la densité d'impulsion dans le programme CRYSTAL. Le programme que nous avons mis au point est interfacé avec CRYSTAL et s'insère facilement dans l'ensemble de ses routines de CRYSTAL ; en effet, les variables utilisées dans notre procédure sont les mêmes que celles du programme CRYSTAL. Les résultats que nous avons obtenu sur le quartz et l'urée sont présentés sur la figure 7. Ils sont manifestement de meilleure qualité. Leur validité a été mise en évidence en comparant les résultats obtenus dans un calcul du solide avec une maille très grande avec ceux issus d'un calcul moléculaire. De nombreux tests ont ainsi été menés et ont confirmé la qualité de nos résultats.

Il faut également préciser que CRYSTAL utilise deux routines différentes de calcul de densité d'impulsion. Ainsi, la procédure erronée n'est pas celle qui est utilisée dans la détermination des profils Compton. Précisons enfin qu'il semblerait que la procédure mise en accusation a été modifiée dans la nouvelle version du programme CRYSTAL (*C. Roetti, communication privée*).





**FIGURE 6**  
 Densités d'impulsion dans la direction 100 calculées par CRYSTAL



**FIGURE 7**  
 Densités d'impulsion dans la direction 100 calculées par notre programme

## II.3°/ CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré que la diffusion Compton est une sonde adaptée à l'étude des électrons de valence. Utilisée conjointement avec la diffraction de rayons X, elle permet de comprendre la structure électronique des molécules et solides.

Nous avons également décrit la méthode analytique de passage de l'espace réel à l'espace des impulsions aussi bien dans les systèmes moléculaires que cristallins. Cette méthode, basée sur la formation de la matrice de population nous a permis de mettre au point deux programmes informatiques de calcul de la densité d'impulsion et des quantités s'y afférant. Ces programmes se sont révélés performants, notamment celui applicable aux systèmes cristallins qui remplace avantageusement la procédure erronée existant dans le programme CRYSTAL. Ce programme s'insère parfaitement dans la structure générale de CRYSTAL et ne nécessite pour cela aucune manipulation particulière.

## **BIBLIOGRAPHIE**

1. M. J. Cooper, *Rep. on Progr. in Physics*, **48**, 415, (1985).
2. B. J. Bloch, L. B. Mendelsohn, *Phys. Rev. A* **9**, 129, (1974).
3. M. J. Cooper, *Contemporary Physics*, (mars 1977).
4. J. Moscovici, Thèse Université Paris VI, (1994).
5. G. Loupiau, J. Chomilier, *Z. Phys.*, **D2**, 297, (1986).
6. P. Kaijser, V. H. Smith, JR., *Adv. Quantum. Chem.*, **10**, 37-76, (1977).
7. J. M. Gillet, P. J. Becker, G. Loupiau, *Acta Cryst.*, **A51**, 405-413, (1995).

## CHAPITRE III

### DENSITES ELECTRONIQUES DANS LES FULLERENES $C_{60}$ et $C_{70}$ COMPARAISON AVEC LE GRAPHITE.

<b>III.1° INTRODUCTION - MOTIVATION DE L'ETUDE.....</b>	<b>47</b>
<b>III.2° FULLERENES <math>C_{60}</math> ET <math>C_{70}</math>.....</b>	<b>47</b>
<b>III.2.1° Historique.....</b>	<b>47</b>
<b>III.2.2° Mécanisme de formation des fullérènes. ....</b>	<b>48</b>
<b>III.2.3° Structure moléculaire et électronique.....</b>	<b>50</b>
a°) Géométries.....	50
b°) Structure électronique.....	52
<b>III.2.4° Calcul des fonctions d'onde Hartree-Fock.....</b>	<b>56</b>
<b>III.2.5° Densités électroniques - Anisotropies de profils Compton. ....</b>	<b>58</b>
<b>III.3° GRAPHITE.....</b>	<b>65</b>
<b>III.3.1° Calcul de la fonction d'onde - Modèle du graphite. ....</b>	<b>65</b>
<b>III.3.2° Anisotropies de profils Compton -Comparaison avec l'expérience et d'autres résultats théoriques.....</b>	<b>66</b>
<b>III.4° COMPARAISON DES DENSITES ELECTRONIQUES DANS LE GRAPHITE ET DANS LES FULLERENES <math>C_{60}</math> ET <math>C_{70}</math>.....</b>	<b>68</b>
<b>III.5° CONCLUSION.....</b>	<b>73</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>75</b>

### III.1°/ INTRODUCTION - MOTIVATION DE L'ETUDE.

La synthèse en 1990 de cristaux contenant du carbone-60 et du carbone-70 a suscité de nombreuses recherches sur les propriétés physiques et chimiques de ces composés.

Dans ce cadre, ont été mesurés à LURE-DCI les profils Compton du  $C_{60}$  et du graphite<sup>1</sup> ; la comparaison des profils de ces deux formes carbonées se justifiant par le mécanisme proposé pour la formation des fullérènes (courbure progressive de plans graphitiques). Il a alors été observé par Moscovici & Loupiaz<sup>1</sup> une délocalisation plus grande des électrons de valence dans le  $C_{60}$  par rapport au graphite ; résultat étonnant a priori, le  $C_{60}$  étant un cristal moléculaire et le graphite un semi-métal. Dans un cristal moléculaire, les molécules gardent leur identité ( en première approximation), image incompatible avec celle d'électrons délocalisés au sein de la maille cristalline. Par conséquent, l'hypothèse la plus plausible est celle d'un effet moléculaire ; pour la tester, des calculs de bandes sur l'état solide à l'échelle de la DFT avec un paramètre de maille très grand ont été effectués<sup>1</sup> et ont confirmé la précédente hypothèse.

Afin d'expliquer de façon plus précise l'origine de ce mécanisme moléculaire, nous avons mené dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock, des calculs ab-initio sur la molécule de  $C_{60}$  et sur le graphite modélisé par un plan fini ; afin de savoir si ce phénomène était reproduit pour d'autres fullérènes, nous avons également calculé la molécule de  $C_{70}$  qui est l'autre forme la plus répandue de molécules de ce type après le  $C_{60}$ . Les calculs sur le  $C_{60}$  ont été effectués avec la participation de Oliver Beckers.

### III.2°/ FULLERENES $C_{60}$ ET $C_{70}$ .

#### III.2.1°) Historique.

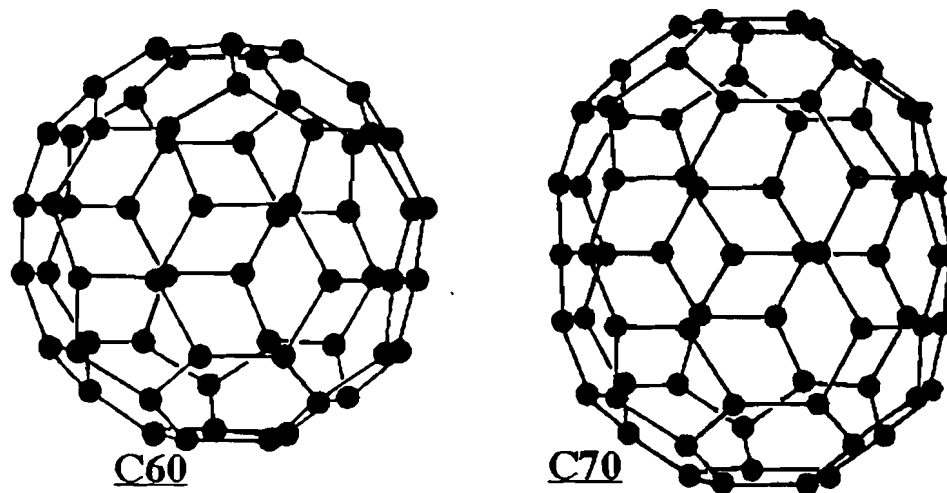
Le  $C_{60}$  a été découvert en 1985 à la Rice University par Richard Smalley et ses collaborateurs<sup>2</sup>, lors d'expériences conçues pour étudier les composés résultant de la pulvérisation de matériaux par un faisceau laser.

Le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$  constituent les formes les plus abondantes de clusters carbonés générés lors du refroidissement par un jet de gaz inerte d'un plasma de vapeur de carbone produit à la surface du graphite par irradiation laser. Des mesures de spectroscopie de masse ont permis de détecter des clusters de 30 à 100 atomes, les plus stables étant à nombre pair d'atomes<sup>3</sup>. Il a alors été proposé pour ces composés des structures homéomorphes à des sphères et l'appellation de fullérènes, en référence à Buckminster Fuller, architecte de son état et concepteur de dômes géodésiques.

En 1989, Krastchmer & al<sup>4</sup> ont proposé un nouveau procédé pour obtenir du  $C_{60}$  en grande quantité, basé sur l'extraction de fullérènes contenus dans de la suie produite par la sublimation du graphite. Un peu plus tard, des études de diffraction  $X^4$  ont montré que la forme solide du  $C_{60}$  était composée de molécules sphériques dans un réseau de Bravais cubique à faces centrées à la température ambiante (avec un paramètre de maille de 14,17Å, distance entre molécules voisines 10Å). Le spectre RMN<sup>5</sup> révèle l'identité des atomes de carbone dans le  $C_{60}$  (une seule raie dans le spectre) ;

quand au  $C_{70}$ , son spectre laisse apparaître cinq raies correspondant à cinq types d'atomes indépendants<sup>6</sup>.

Il a été proposé pour le  $C_{70}$  une structure ellipsoïdale et pour le  $C_{60}$  une structure sphérique (figure 1).



**FIGURE 1**

Représentations géométriques du  $C_{60}$  et du  $C_{70}$ .

### III.2.2°) Mécanisme de formation des fullérènes.

L'irradiation laser du graphite provoque la rupture des liaisons carbone-carbone et la formation d'un plasma de vapeur de carbone (la température peut atteindre environ  $10000^{\circ}C^9$ ). Lors du refroidissement de ce plasma, les atomes de carbone se réarrangent pour former des structures de plus en plus complexes : par exemple formation de chaînes linéaires qui s'agrègent via des radicaux carbonés pour donner des plans graphitiques<sup>7</sup>. Cependant, les réseaux ainsi formés sont caractérisés par l'existence de liaisons pendantes à la périphérie qui leur confèrent une haute réactivité chimique et par conséquent un caractère fortement instable ; ainsi, un réseau de 60 atomes de carbone posséderait au moins vingt liaisons pendantes (figure 2).

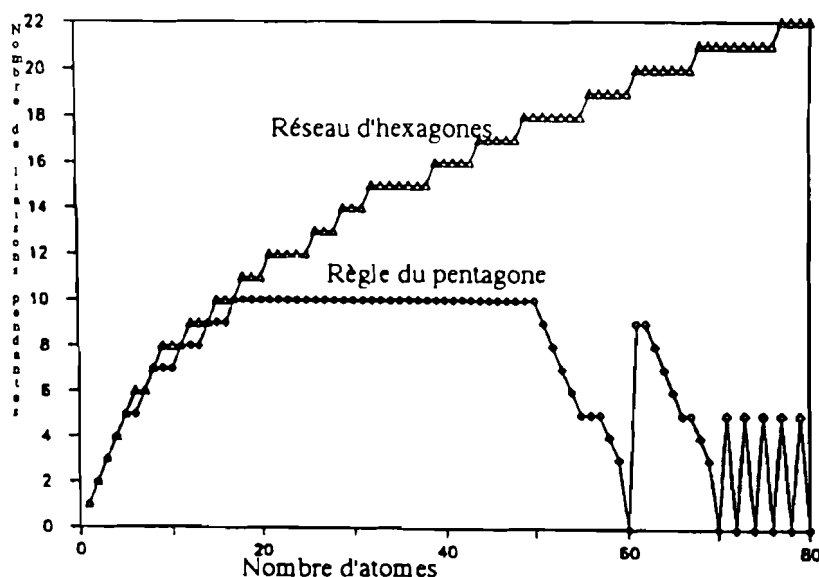
Lüthi et Almlöf<sup>8</sup> ont comparé les énergies par atome de carbone (énergie totale SCF divisée par le nombre d'atomes) du  $C_{60}$  et de deux réseaux graphitiques ouverts respectivement de 54 et 24 atomes de carbone ; les énergies par atome sont respectivement de  $-37,795ua$  pour  $C_{24}$ ,  $-37,807ua$  pour  $C_{54}$ , et  $-37,819ua$  pour le  $C_{60}$ . Ainsi que le montrent leurs résultats, le  $C_{60}$  est plus stable que les réseaux considérés ; le  $C_{70}$  manifeste des caractéristiques identiques, avec une énergie par atome de carbone ( $-37,832ua$  à l'échelle Hartree-Fock) plus grande que dans le cas du  $C_{60}$ , ce qui suggère une plus grande stabilité du  $C_{70}$ . Ce résultat est confirmé par le calcul des chaleurs de formation par atome de carbone<sup>9</sup> et suggère que la prédominance du  $C_{60}$  sur le  $C_{70}$  (chaleur de formation du  $C_{60}$  :  $519,8kcal/mol$  soit par atome  $8,66kcal/mol$  ; chaleur de formation du  $C_{70}$  :  $582,6kcal/mol$ , soit  $8,32kcal/mol/atome$ ) est imputable à des effets de cinétique de réaction plutôt que thermodynamiques.

Cependant, lorsque les liaisons pendantes sont éliminées par l'adjonction d'atomes d'hydrogène à la périphérie (comme nous l'avons fait pour notre modèle du graphite  $C_{54}H_{18}$ ), l'énergie par atome de carbone vaut alors  $-37,901\text{ua}$  ; les hydrogènes stabilisent le système, le plan graphitique devient plus stable que les fullérènes.

Deux mécanismes de réarrangements structuraux sont donc plausibles :

- le système peut retourner à l'état initial, i.e. les plans graphitiques se réarrangent pour former du graphite qui est le composé le plus répandu de ce type ;
- les plans graphitiques acquièrent une certaine courbure afin de former des structures fermées sans liaisons pendantes et chimiquement inertes.

Le mécanisme final est probablement très fortement dépendant des conditions énergétiques sous lesquelles les réactions s'effectuent. Dans le cas où la seconde hypothèse se réalise, on considère généralement<sup>10</sup> que les plans graphitiques originellement composés d'hexagones se réarrangent pour incorporer dans leur structure des pentagones, ceci afin de réduire les contraintes stériques de courbure. Ce réarrangement structural s'effectue également de telle sorte que deux pentagones ne soient pas adjacents (c'est la règle du pentagone) ; en effet, un système de deux pentagones côte à côte posséderait 8 électrons  $\pi$  ce qui amènerait à la formation de cycles antiaromatiques locaux moins stables que des cycles aromatiques (règle de Hückel). De plus, l'incorporation de pentagones diminue le nombre de liaisons pendantes, comme le montre la figure 2. Le rayon de courbure doit être aussi grand que possible afin que les liaisons  $\sigma$  formant le squelette de la molécule soient le plus proches possible de la géométrie idéale  $sp^2$  (on considère un carbone de coordinence trois) et le recouvrement entre orbitales  $\pi$  le plus grand possible<sup>10</sup>.



**FIGURE 2**

Comparaison du nombre de liaisons pendantes dans des plans graphitiques contenant des hexagones et obéissant à la règle du pentagone en fonction du nombre d'atomes (référence 7).

### III.2.3°) Structure moléculaire et électronique.

#### a°) Géométries.

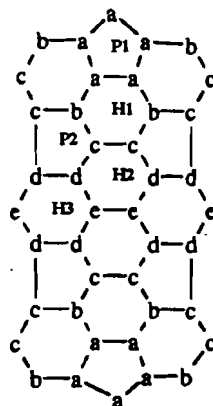
Le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$  se présentent sous la forme de cages fermées (figure 1), chaque atome de carbone est entouré de trois voisins, l'ensemble constituant une structure alternée d'hexagones et de pentagones (12 pentagones dans les deux molécules, 25 hexagones dans le  $C_{70}$ , 20 hexagones dans le  $C_{60}$ ).

Les atomes de  $C_{60}$  sont situés sur la surface d'une sphère de diamètre 7Å, ceux du  $C_{70}$  sur celle d'un ellipsoïde d'axes  $a=b=4\text{Å}$ ,  $c=3,6\text{Å}$ . La symétrie ponctuelle du  $C_{60}$  est icosaédrique (groupe  $I_h$  : 6 axes d'ordre 5, 10 axes d'ordre 3, 15 axes d'ordre 2 ; les axes d'ordre 5 sont perpendiculaires aux plans pentagonaux, les axes d'ordre 3 aux plans hexagonaux ; les axes d'ordre 2 sont les bissectrices aux liaisons pentagone-pentagone). Le  $C_{70}$  appartient au groupe  $D_{5h}$  : 20 opérations de symétrie, axes d'ordre 5, 2 et plan miroir.

Les pentagones dans le  $C_{60}$  sont réguliers et équivalents par symétrie ; ils sont formés de liaisons simples C-C ( $\approx 1,43\text{Å}$ ). Ils sont reliés deux à deux par des liaisons doubles ( $\approx 1,39\text{Å}$ ) et sont adjacents à cinq hexagones formés par une alternance de liaisons simples et doubles (figure 4).

Dans le  $C_{70}$ , seuls les deux pentagones placés perpendiculairement au grand axe (équivalents par symétrie miroir) sont réguliers ; ils sont formés de liaisons simples C-C ( $\approx 1,45\text{Å}$ ). Les dix autres pentagones sont symétriquement équivalents et sont composés de liaisons simples et intermédiaires (i.e. comprises entre 1,37Å longueur de la double liaison et 1,45Å). Les hexagones sont irréguliers, il y a trois hexagones indépendants : le premier est formé de trois doubles liaisons et de trois simples liaisons, le second d'une double, trois simples et deux liaisons intermédiaires, le troisième enfin de six liaisons intermédiaires. Il y a huit liaisons de longueurs différentes dans le  $C_{70}$ .

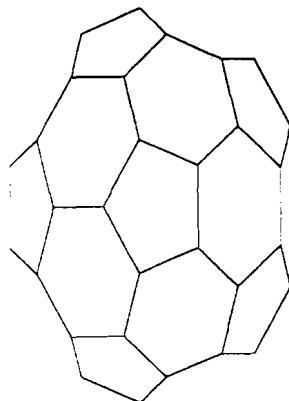
Dans le tableau 1 sont présentées les longueurs de liaison ainsi que les angles de liaison dans le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$  ; la figure 3 montre les atomes non équivalents dans le  $C_{70}$  et leurs dispositions dans la molécule.



**FIGURE 3**

Projection de 3/10 de la structure du  $C_{70}$  sur un plan.  
(H = hexagone ; P = pentagone)





**FIGURE 4**  
Disposition des hexagones et des pentagones dans le  $C_{60}$

	Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)
$C_{60}$			
Hex. - hex.	1,370 (1,393 <sup>a</sup> ) (1,388 <sup>b</sup> )	Hexagones	120,0
Hex. - pent.	1,448 (1,444 <sup>a</sup> ) (1,432 <sup>b</sup> )	Pentagones	108,0
$C_{70}$			
a-a	1,450 (1,443 <sup>a</sup> )	a-a-a	108,0 (108,0 <sup>a</sup> )
a-b	1,377 (1,395 <sup>a</sup> )	a-a-b	119,65 (119,7 <sup>a</sup> )
b-c	1,445 (1,440 <sup>a</sup> )	a-b-c	120,26 (120,3 <sup>a</sup> )
c-c	1,364 (1,386 <sup>a</sup> )	b-c-c	120,08 (120,0 <sup>a</sup> )
c-d	1,455 (1,451 <sup>a</sup> )	b-c-d	108,41 (108,5 <sup>a</sup> )
d-d	1,417 (1,415 <sup>a</sup> )	c-b-c	106,92 (107,0 <sup>a</sup> )
d-e	1,407 (1,414 <sup>a</sup> )	c-c-d	119,93 (119,3 <sup>a</sup> )
e-e	1,473 (1,452 <sup>a</sup> )	c-d-d	108,12 (108,1 <sup>a</sup> )
		c-d-e	121,42 (122,0 <sup>a</sup> )
		d-d-e	121,38 (121,0 <sup>a</sup> )
		d-e-d	116,08 (116,7 <sup>a</sup> )
		d-e-e	118,48 (118,6 <sup>a</sup> )

**TABLEAU 1**  
Longueurs et angles de liaison dans les fullérènes  
(calcul Hartree - Fock (présent calcul) ; a - référence 9 ; b - valeurs expérimentales obtenues par diffraction  $X^{21}$ ).

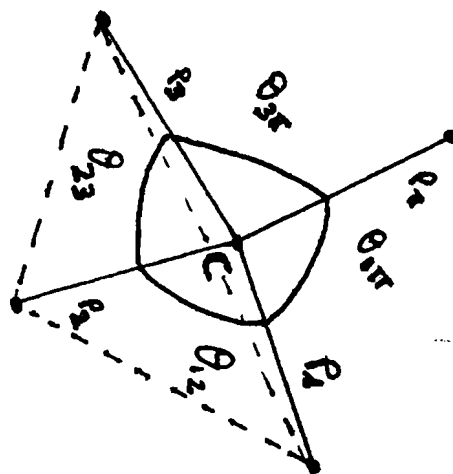
## *b<sup>o</sup>) Structure électronique.*

### **\*Hybridation des atomes de carbone**

Les structures planes comme le graphite sont caractérisées par des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  entre les atomes de carbone dans un état d'hybridation  $sp^2$  ; l'autre forme carbonée la plus connue est le diamant dans lequel les atomes de carbone d'hybridation  $sp^3$  forment un réseau tétraédrique. Dans le cas du graphite par exemple les liaisons  $\sigma$  entre atomes voisins résultent de la combinaison des orbitales  $2s$  de chaque atome de carbone avec les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  contenues dans le plan de symétrie  $xy$  ; le quatrième électron de valence occupe l'orbitale  $p_z$  perpendiculaire au plan. L'orbitale  $2s$  étant 'plus proche' du noyau que l'orbitale  $p_z$ , les électrons  $\sigma$  ressentent une charge nucléaire effective (car écrantée par les électrons  $1s$ ) plus grande que les électrons  $\pi$  (règles de Slater). Dans les structures quasi sphériques comme les fullérènes, l'existence d'une courbure entraîne la disparition de la séparation nette entre orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  ; les 'orbitales  $\pi$ ' acquièrent un certain caractère  $s$  (i.e. l'orbitale  $p_z$  se combine avec l'orbitale  $2s$ ), ce qui a pour effet d'accroître la charge effective ressentie par les électrons dans ces orbitales par rapport au cas du graphite. Il en résulte une augmentation de l'affinité électronique des fullérènes renforcée par la présence au sein des fullérènes de pentagones qui sont des structures similaires au cyclopentadienyle  $C_5H_5$ . En effet,  $C_5H_5$  est un composé antiaromatique possédant un nombre impair d'électrons  $\pi$  (cinq) ce qui lui confère la tendance à capter un électron supplémentaire afin de former un anion stable à couches fermées.

Etant donné l'importance de l'hybridation dans les propriétés électroniques des fullérènes (comme nous le verrons plus loin, cette hybridation joue un rôle essentiel dans le mécanisme explicatif de la plus grande délocalisation des électrons de valence dans les fullérènes par rapport au graphite), nous nous proposons de calculer approximativement les proportions et les orientations des hybrides pour les atomes indépendants du  $C_{60}$  et du  $C_{70}$  ; la méthode utilisée a été déjà employée auparavant<sup>11,12</sup> pour discuter la chimie des fullérènes sous le nom de ' $\pi$ -orbital axis vectors - POAV'.

Soient  $t_1, t_2, t_3$  les orbitales hybrides de type  $\sigma$  et  $p_1, p_2, p_3$  des fonctions de type  $p$  orientées le long des axes reliant un atome de carbone à ses plus proches voisins (figure 5) ; les fonctions de type  $p$  sont des combinaisons linéaires des orbitales  $p_x, p_y$  et  $p_z$  et ont la même orientation que les hybrides. On note  $t_x$  l'hybride  $\pi$  et  $p_x$  la fonction de type  $p$  définissant l'orientation de ladite hybride.



**FIGURE 5**  
Orientation des orbitales hybrides

On peut alors écrire :

$$t_1 = N_1(s + \lambda_1 p_1)$$

$$t_2 = N_2(s + \lambda_2 p_2)$$

$$t_3 = N_3(s + \lambda_3 p_3)$$

$$t_\pi = N_\pi(s + \lambda_\pi p_\pi)$$

Dans ces expressions, les  $N_i$  ( $i=1, 2, 3, \pi$ ) sont des coefficients de normalisation et les  $\lambda_i$  sont reliés au caractère s des hybrides  $s^m p$  par la relation :

$$m_i = \left( \frac{1}{\lambda_i} \right)^2$$

On connaît les orientations des hybrides  $\sigma$  caractérisées par les angles  $\theta_{ij}$  ( $i, j=1, 2, 3$ ) qu'elles font entre elles, on recherche donc les paramètres  $\lambda_i$  ainsi que l'orientation de l'hybride  $\pi$  en fonction de ces angles.

En utilisant les relations d'orthogonalité entre les orbitales  $\sigma$ , on obtient les équations suivantes:

$$\begin{aligned} 1 + \lambda_1 \lambda_2 \cos \theta_{12} &= 0 \\ 1 + \lambda_2 \lambda_3 \cos \theta_{23} &= 0 \\ 1 + \lambda_1 \lambda_3 \cos \theta_{13} &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

qui permettent d'écrire les  $\lambda_i$  :

$$\begin{aligned}\lambda_1^2 &= \frac{-\cos\theta_{23}}{\cos\theta_{12} \cos\theta_{31}} \\ \lambda_2^2 &= \frac{-\cos\theta_{31}}{\cos\theta_{12} \cos\theta_{23}} \\ \lambda_3^2 &= \frac{-\cos\theta_{12}}{\cos\theta_{23} \cos\theta_{31}}\end{aligned}\quad (2)$$

La normalisation des  $t_i$  exige que :

$$N_i^2 = \frac{1}{1 + \lambda_i^2} \quad (i = 1, 2, 3, \pi)$$

Celle de l'orbitale  $s$  entraîne :

$$N_1^2 + N_2^2 + N_3^2 + N_\pi^2 = 1 \Leftrightarrow S(\lambda_\sigma) + \frac{1}{1 + \lambda_\pi^2} = 1$$

avec :

$$S(\lambda_\sigma) = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{1 + \lambda_i^2}$$

Ces relations permettent d'obtenir l'expression de  $\lambda_\pi$  :

$$\begin{aligned}\lambda_\pi^2 &= \frac{S(\lambda_\sigma)}{1 - S(\lambda_\sigma)} \\ m_\pi &= \frac{1}{\lambda_\pi^2} = S^{-1}(\lambda_\sigma) - 1\end{aligned}$$

Les relations d'orthogonalité entre les orbitales  $\sigma$  et l'orbitale  $\pi$  entraînent :

$$\begin{aligned}1 + \lambda_1 \lambda_\pi \cos\theta_{1\pi} &= 0 \\ 1 + \lambda_2 \lambda_\pi \cos\theta_{2\pi} &= 0 \\ 1 + \lambda_3 \lambda_\pi \cos\theta_{3\pi} &= 0\end{aligned}\quad (3)$$

En combinant (1), (2) et (3) on obtient :

$$\begin{aligned}\cos\theta_{12}\cos\theta_{3\pi} &= \cos\theta_{31}\cos\theta_{2\pi} \\ \cos\theta_{23}\cos\theta_{1\pi} &= \cos\theta_{12}\cos\theta_{3\pi} \\ \cos\theta_{31}\cos\theta_{2\pi} &= \cos\theta_{23}\cos\theta_{1\pi}\end{aligned}$$

Si  $X_i\vec{I} + Y_i\vec{J} + Z_i\vec{K}$  sont des vecteurs unitaires le long des  $\mathbf{p}_i$  ( $i=1,2,3$ ), alors on obtient un système homogène d'équations définissant les composantes de  $\mathbf{p}_\pi$  :

$$\begin{aligned}(X_3\cos\theta_{12} - X_2\cos\theta_{31})X_\pi + (Y_3\cos\theta_{12} - Y_2\cos\theta_{31})Y_\pi + (Z_3\cos\theta_{12} - Z_2\cos\theta_{31})Z_\pi &= 0 \\ (X_1\cos\theta_{23} - X_3\cos\theta_{12})X_\pi + (Y_1\cos\theta_{23} - Y_3\cos\theta_{12})Y_\pi + (Z_1\cos\theta_{23} - Z_3\cos\theta_{12})Z_\pi &= 0 \\ (X_2\cos\theta_{13} - X_1\cos\theta_{23})X_\pi + (Y_2\cos\theta_{31} - Y_1\cos\theta_{23})Y_\pi + (Z_2\cos\theta_{31} - Z_1\cos\theta_{23})Z_\pi &= 0\end{aligned}$$

Nous avons appliqué cette méthode aux atomes indépendants du  $C_{60}$  et du  $C_{70}$  ; les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_\pi$	Angle <sup>a</sup> (°)
$C_{60}$	0,31	0,31	0,81	0,088	4,22
$C_{70}$					
Atome a	0,31	0,31	0,79	0,094	0,47
Atome b	0,29	0,29	0,87	0,091	12,33
Atome c	0,32	0,31	0,79	0,085	-
Atome d	0,31	0,87	0,31	0,063	-
Atome e	0,44	0,44	0,51	0,051	2,68

<sup>a</sup>Angle entre l'hybride  $\pi$  et la droite reliant le centre de la molécule à l'atome considéré.

**TABLEAU 2**  
Grandeurs caractéristiques de l'hybridation des atomes de carbone dans les fullérènes.

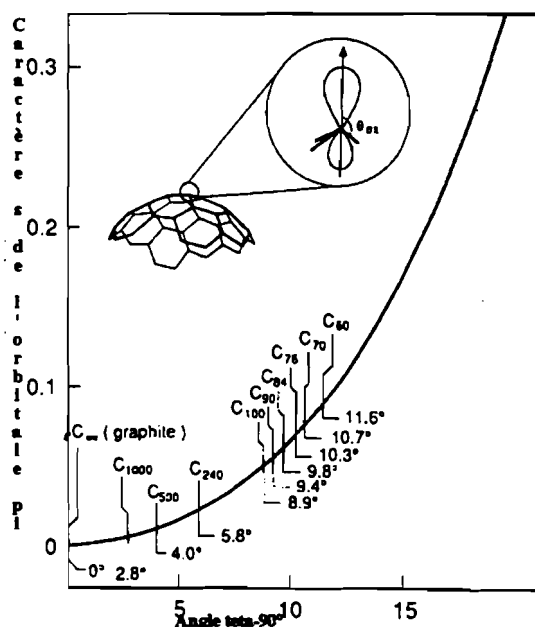
Haddon & al<sup>11</sup> ont analysé l'évolution du caractère de l'hybridation en fonction du nombre d'atomes placés sur la surface d'une sphère en utilisant la méthode précédente. La surface occupée par un atome de carbone dans le graphite étant de  $\frac{3\sqrt{3}}{4}l^2$  (avec  $l$  longueur de liaison carbone - carbone), si on considère que cette grandeur reste la même pour un sphéroïde  $C_n$ , alors on peut écrire :

$$4\pi r^2 = \frac{3\sqrt{3}}{4}nl^2 \Leftrightarrow r = \left(\frac{3^{3/4}}{4\pi^{1/2}}\right)l\sqrt{n}$$

$n$  étant le nombre d'atomes dans le sphéroïde,  $r$  le rayon de la sphère ; en utilisant la relation reliant la longueur  $l$  de la corde au rayon de la sphère, on obtient (figure 6) :

$$\theta_{\sigma\pi} - 90^\circ = \text{Arcsin} \left[ \left( \frac{2\pi^{1/2}}{3^{3/4}} \right) n^{-1/2} \right]$$

Si on effectue l'hypothèse supplémentaire  $\theta_{\sigma\pi} = \theta_{1\pi} = \theta_{2\pi} = \theta_{3\pi}$  alors on obtient le caractère  $s$  de l'hybridation comme une fonction de l'angle  $\theta_{\sigma\pi}$  et du nombre d'atomes dans le sphéroïde ; cette relation est représentée sur la figure 6 ; elle laisse apparaître une croissance du caractère  $s$  de l'orbitale  $\pi$  en raison inverse du nombre d'atomes suivant la loi  $n^{-1/2}$ .



**FIGURE 6**

Relation entre le caractère  $s$  de l'orbitale  $\pi$  et son orientation

### III.2.4°) Calcul des fonctions d'onde Hartree-Fock.

Trois jeux de base ont été utilisés dans le calcul Hartree-Fock des molécules de  $C_{60}$  et  $C_{70}$  :

- une base standard STO-3G augmentée d'une fonction de polarisation ;
- une base double - zêta polarisée de configuration (8s4p1d) contractée en (4s2p1d) suivant le schéma 5111/31/1 ;
- une seconde base double - zêta polarisée de Huzinaga - Dunning de configuration 9s5p1d[ 4s2p1d] { 6111/41/1} ; cette seconde base est la plus riche en gaussiennes et également plus diffuse (exposants des deux gaussiennes extérieures 0,15 et 0,11 contre 0,16 et 0,15 pour la première DZP).

L'utilisation de trois bases se justifie par la procédure utilisée dans le calcul de la fonction d'onde (procédure déjà utilisée par Scuseria<sup>13</sup> dans le calcul du  $C_{70}$ ) :

- dans un premier temps, optimisation des géométries des composés ; celle-ci a été effectuée en coordonnées cartésiennes (utilisation d'une matrice hessienne) sous les contraintes d'invariance du rayon de la sphère pour le  $C_{60}$  (le rayon est assujéti à être égal à la valeur expérimentale de 3,52Å) et de constance des longueurs des axes de l'ellipsoïde pour le  $C_{70}$  : l'optimisation porte donc sur les positions relatives des atomes (les longueurs des liaisons) sur la surface de l'ellipsoïde ou de la sphère. Pour ce faire, le premier jeu de base a été utilisé, car contenant moins de gaussiennes et nécessitant par conséquent le stockage d'une quantité moindre d'intégrales ce qui a pour effet d'accroître la rapidité du calcul.

- l'optimisation se poursuit avec le second jeu de base afin d'affiner les valeurs obtenues avec la STO-3G ; le nombre de cycles nécessaires pour parvenir à la convergence est faible (moins de 10 cycles). La géométrie ainsi obtenue est en excellent accord avec les résultats expérimentaux et ceux obtenus avec d'autres méthodes (Tableau 1).

- enfin, afin de décrire plus précisément les composés, la fonction d'onde finale est calculée avec le troisième jeu de base (plus riche et plus diffuse) et la géométrie optimisée.

Cette procédure a pour avantage principal d'utiliser moins de ressources CPU et disque dans l'étape de l'optimisation. Tous les calculs ont été effectués en utilisant pleinement la symétrie ponctuelle des fullérènes.

L'énergie de transition HOMO-LUMO obtenue par le présent calcul est de 7,37eV, contre 1,9eV pour un calcul de type DFT<sup>14</sup> et 1,40eV pour le modèle de Savina & al.<sup>15</sup> (la valeur expérimentale étant de 1,82 eV) ; il faut cependant effectuer les réserves suivantes :

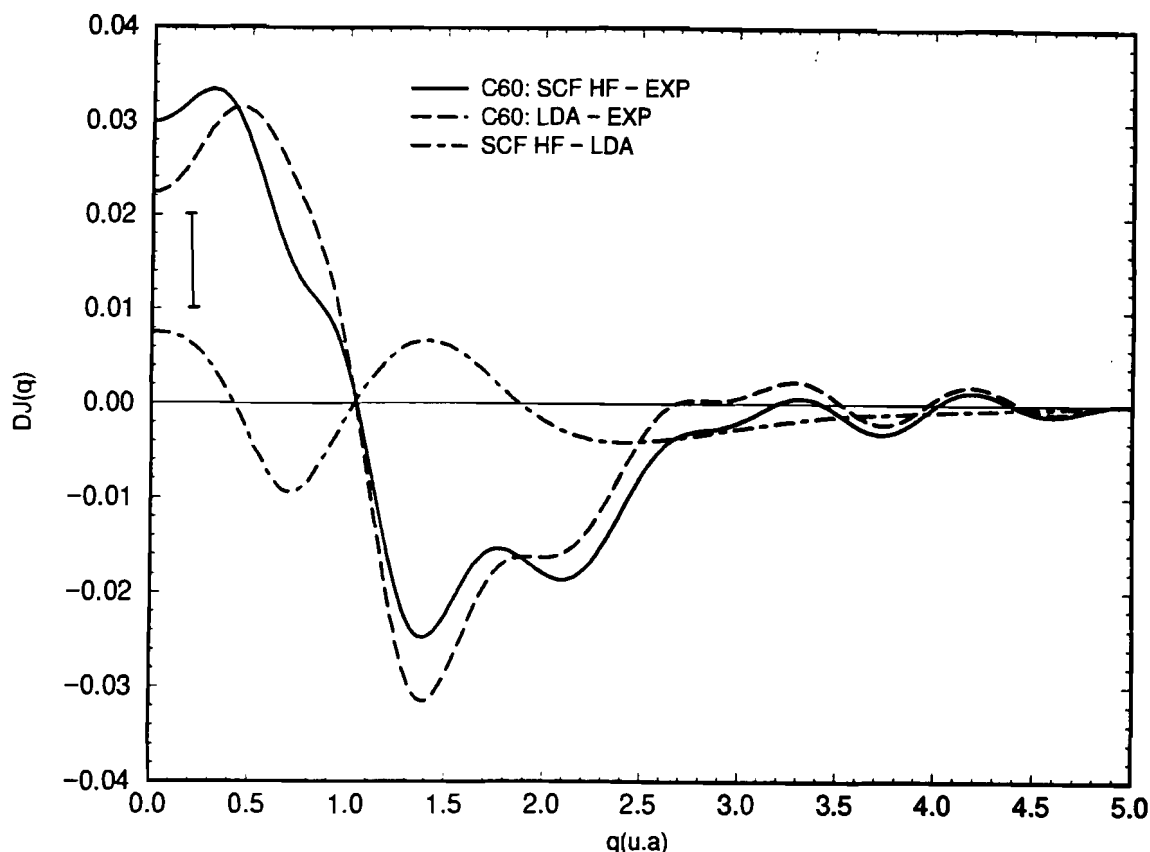
- la méthode Hartree - Fock est très peu fiable dans la détermination des propriétés optiques ; il n'est donc pas étonnant que les énergies de transition obtenues soit aussi peu représentatives de l'expérience.

- les valeurs propres obtenues par un calcul DFT n'ont rigoureusement pas de sens physique au contraire des valeurs propres Hartree-Fock ;

- dans le modèle de Savina & al, les électrons  $\pi$  sont traités comme des particules indépendantes se déplaçant sur la surface d'une sphère et soumis à un potentiel icosaédrique généré par des charges ponctuelles placées aux positions atomiques ; un affinement est effectué avec comme paramètres la charge effective ressentie par les électrons ainsi que l'énergie cinétique des électrons à travers l'introduction d'une masse effective pour l'électron.

La qualité de la fonction d'onde du  $C_{60}$  (pour la représentation des densités électroniques) peut être mise en évidence par la comparaison entre les profils Compton isotropes expérimental et celui généré par le présent calcul (figure 7). Cette comparaison n'a pu être faite pour le  $C_{70}$  car à notre connaissance, le profil isotrope de ce composé n'a jusque là ni été mesuré, ni été calculé. Cependant étant donné les structures voisines des deux fullérènes, le  $C_{60}$  constitue un excellent test pour les deux fonctions d'onde. On constate ainsi que la méthode Hartree-Fock surestime le profil isotrope pour les petites valeurs de l'impulsion. Précisons également que l'expérience a été effectuée sur la forme solide du  $C_{60}$  et contient par conséquent les effets de la symétrie de translation ainsi qu'éventuellement ceux de la corrélation électronique.

Sur la figure 7, nous avons également représenté le profil DFT sur le solide  $C_{60}$  de Rabii et Moscovici et Loupias<sup>1</sup> (avec la fonction d'onde de S. Erwin résultant d'un calcul pseudopotentiel plus ondes planes dans le cadre de l'approximation locale) avec les réserves émises dans le chapitre I. La similitude existant entre nos résultats ,ceux de la DFT et l'expérience montre que l'influence de la corrélation électronique est négligeable sur le profil Compton isotrope.



**FIGURE 7**

Différences des profils Compton isotropes du  $C_{60}$

LDA : calcul DFT (référence 1) ;

EXP : résultats expérimentaux (référence 1) ;

SCF HF : calcul Hartree-Fock ;

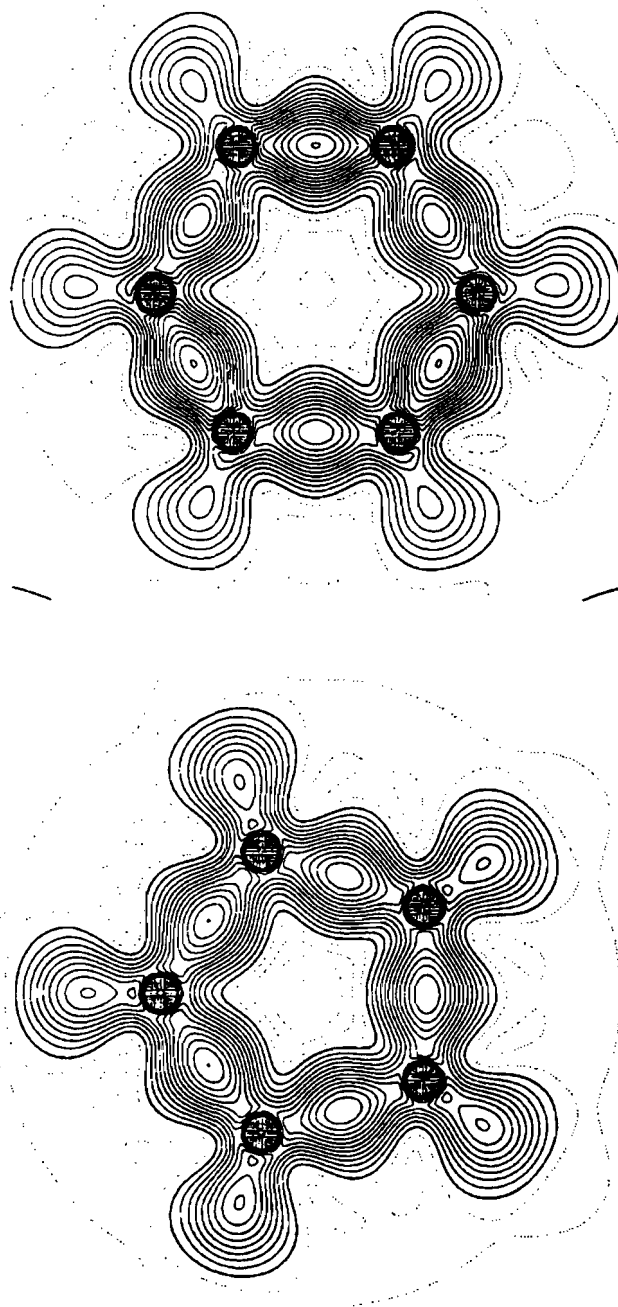
(les calculs théoriques sont convolués avec une gaussienne de largeur égale à la résolution expérimentale).

### III.2.5°) Densités électroniques - Anisotropies de profils Compton.

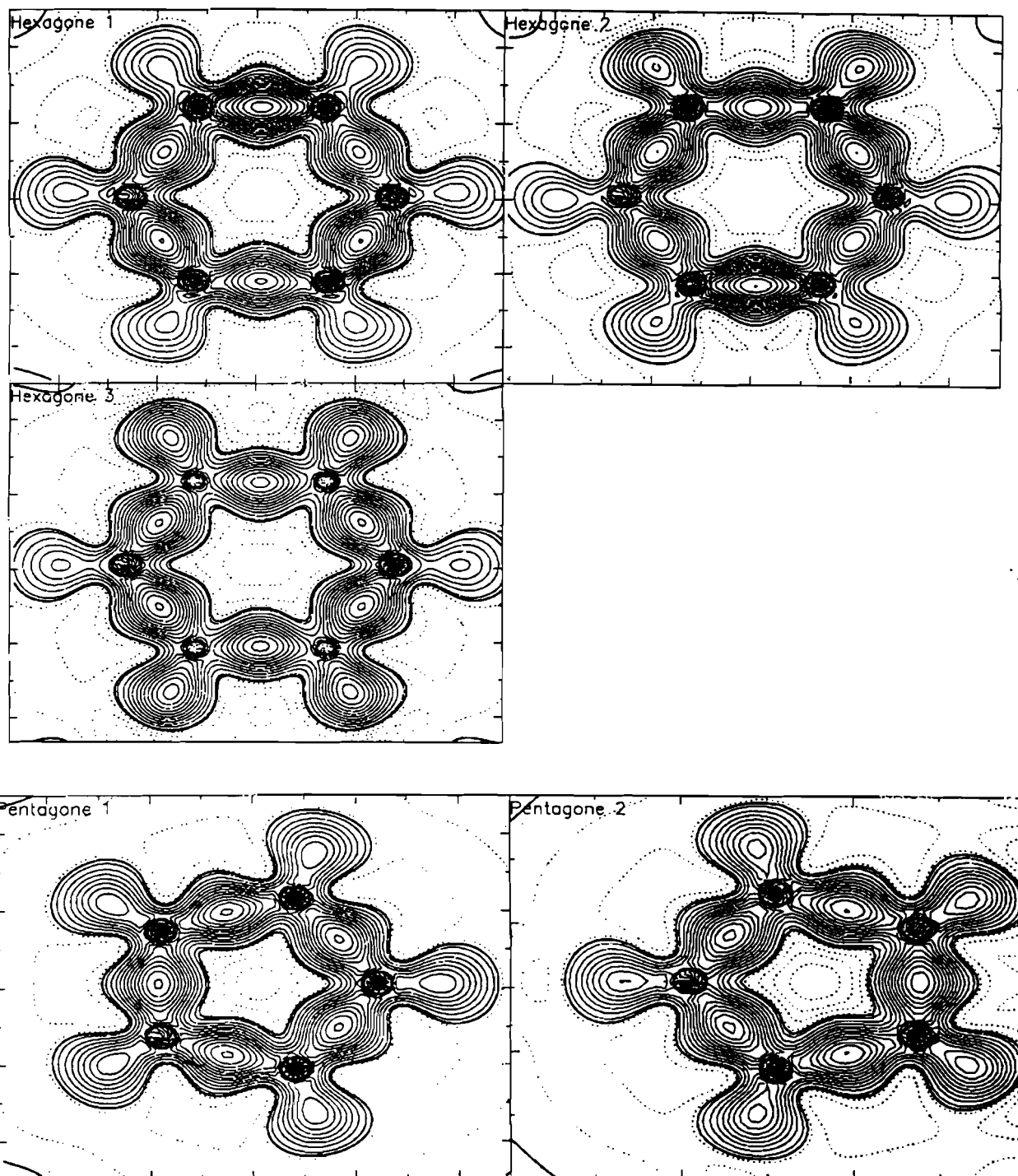
Sur les figures 8 et 9 sont représentées les densités de déformation (densité de la molécule moins densité de la promolécule considérée composée d'atomes de carbone  $s^2p^2$ ) dans les plans hexagonaux et pentagonaux symétriquement indépendants pour le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$ . Les contours sont à  $0,05 e/\text{Å}^3$ . L'alternance des liaisons est visible sur ces cartes, les régions de plus forte densité correspondant aux liaisons les plus courtes. Pour le  $C_{70}$ , les différences de symétrie entre les pentagones et entre les hexagones apparaissent relativement bien. La déplétion de charge dans les deux fullérènes est plus grande dans la région centrale des pentagones ( pour le  $C_{60}$  elle est de  $0,15 e/\text{Å}^3$  dans l'hexagone



et de  $0,20 e/\text{\AA}^3$  dans le pentagone ; dans le  $C_{70}$ , la déplétion est la même dans les deux pentagones ( $0,20 e/\text{\AA}^3$ ), un peu moins élevée ( $0,15 e/\text{\AA}^3$ ) dans les hexagones H1 et H3, l'hexagone H2 ayant la plus faible valeur ( $0,10 e/\text{\AA}^3$ )).



**FIGURE 8**  
 **$C_{60}$  : densités de déformation dans les plans hexagonaux et pentagonaux**  
**(contours à  $0,05 e/\text{\AA}^3$ ).**

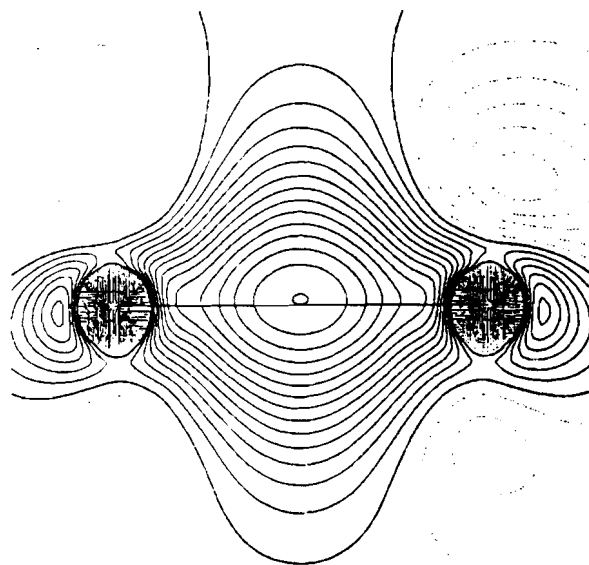


**FIGURE 9**

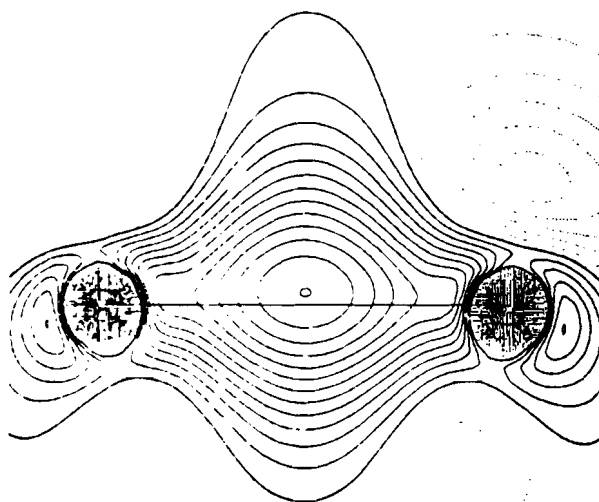
**$C_{70}$  : densités de déformation dans les plans hexagonaux et pentagonaux**  
 (voir figure 3 pour la représentation des hexagones et pentagones symétriquement indépendants).  
 (contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ ).

Sur les figures 10 et 11 sont représentées les densités de déformation dans des plans à travers les liaisons carbone - carbone et passant par les centres des molécules dans les deux fullérènes. Ces contours font apparaître une anisotropie de la densité de charge, la densité étant plus grande à l'extérieur de la surface contenant les noyaux de chaque molécule ; cette anisotropie est d'autant plus

marquée que la liaison est longue, les pics locaux étant situés en dehors de la sphère pour le  $C_{60}$ , de l'ellipsoïde pour le  $C_{70}$ .



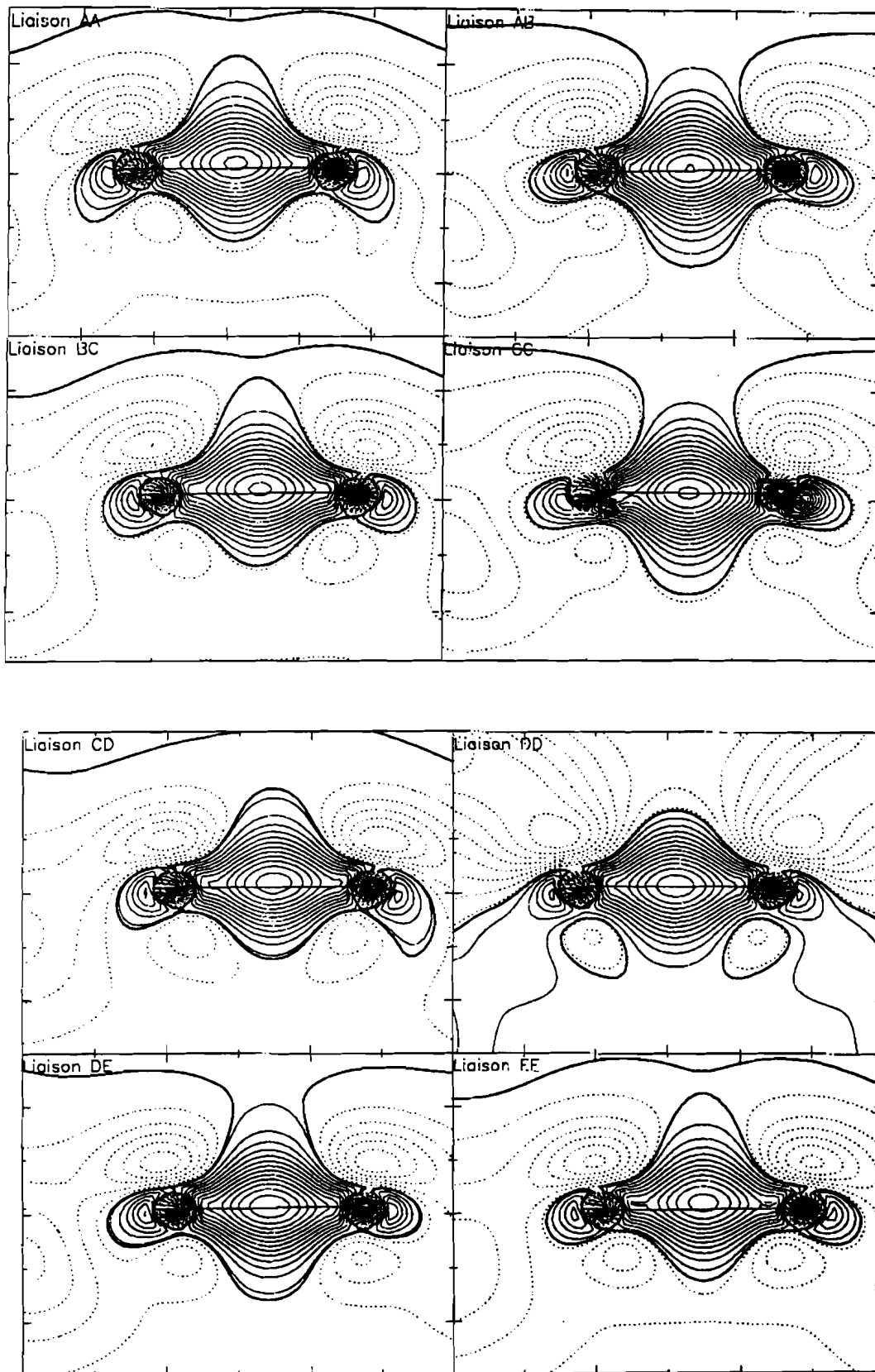
A travers la liaison double



A travers la liaison simple

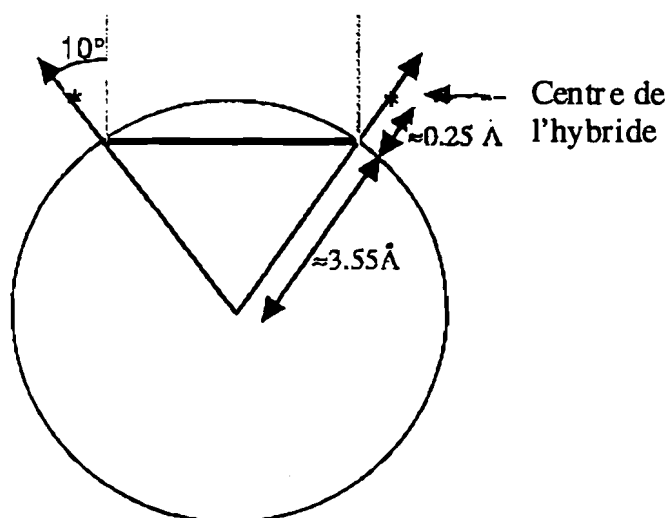
**FIGURE 10**

$C_{60}$  : densités de déformation dans des plans passant par les liaisons CC  
(direction extérieure à la sphère : de bas en haut).  
(contours à  $0,05 e/\text{\AA}^3$ ).



**FIGURE 11**  
 $C_{70}$  : densités de déformation dans des plans passant par les liaisons CC  
 (direction extérieure à la sphère : de bas en haut)  
 (contours à  $0,05e/\text{Å}^3$ ).

L'anisotropie observée peut s'expliquer par le modèle d'hybridation décrit précédemment (paragraphe III.2.3.b°)). Dans le tableau 2, sont présentées les orientations des hybrides  $\pi$  de chaque atome de carbone symétriquement indépendant pour les deux fullérènes ; pour le  $C_{60}$ , l'hybride fait un angle d'environ  $5^\circ$  avec l'axe reliant l'atome sur lequel il est localisé avec le centre de la molécule, pour le  $C_{70}$ , l'angle maximal est de  $10^\circ$ . L'angle entre les hybrides associés à deux atomes de carbone est donc d'autant plus grand que la liaison est faible (donc la longueur de liaison plus grande), réduisant ainsi le caractère  $\pi$  de ladite liaison, en accord avec l'alternance observée. De plus, comme on peut le constater sur la figure 12, la distance séparant les hybrides centrées sur des atomes différents est plus faible à l'intérieur de la surface, accroissant ainsi les interactions électron-électron dans le volume intérieur. Les électrons  $\pi$  confinés à l'intérieur de la surface réduisent la répulsion coulombienne par un transfert d'une partie de la charge vers l'extérieur où la distance moyenne entre électrons  $\pi$  est plus faible ; on peut cependant suspecter une forte corrélation électronique résiduelle à l'intérieur de la surface.



**FIGURE 12**  
Orientations de l'orbitale hybride  $\pi$  dans le  $C_{60}$ .

Sur les figures 13 et 14 sont représentées les anisotropies de profils Compton et de densités d'impulsion pour le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$ . Les directions utilisées sont les suivantes :

pour le  $C_{60}$  :

- direction E5 : suivant l'axe d'ordre 5 ;
- direction E3 : suivant l'axe d'ordre 3 ;
- direction E2 : suivant l'axe d'ordre 2 ;

- direction  $E_c$  : droite reliant le centre de la molécule à un atome.

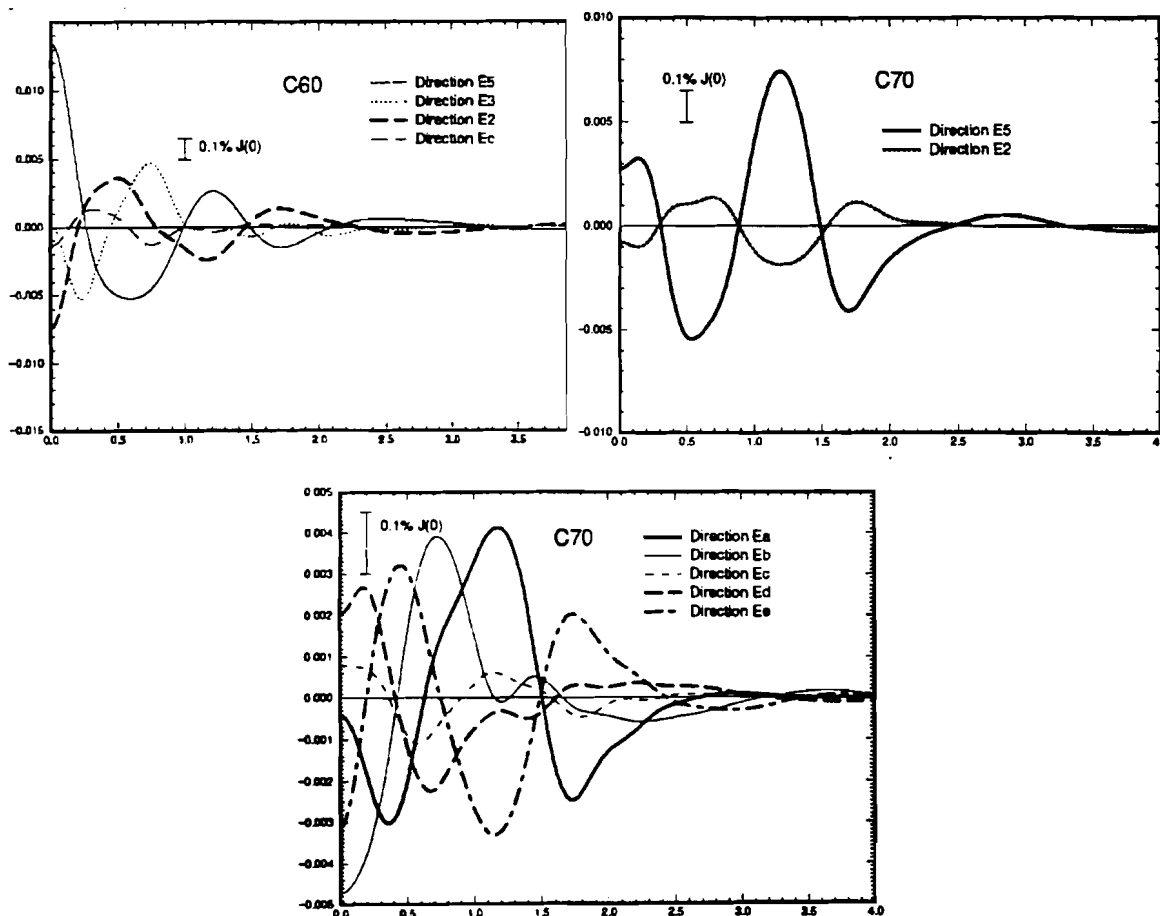
pour le  $C_{70}$  :

- direction  $E_\alpha$  ( $\alpha = a, b, c, d, e$ ) : droite passant par l'origine et l'atome de type  $\alpha$  ;

- direction  $E_5$  : suivant l'axe d'ordre 5 ;

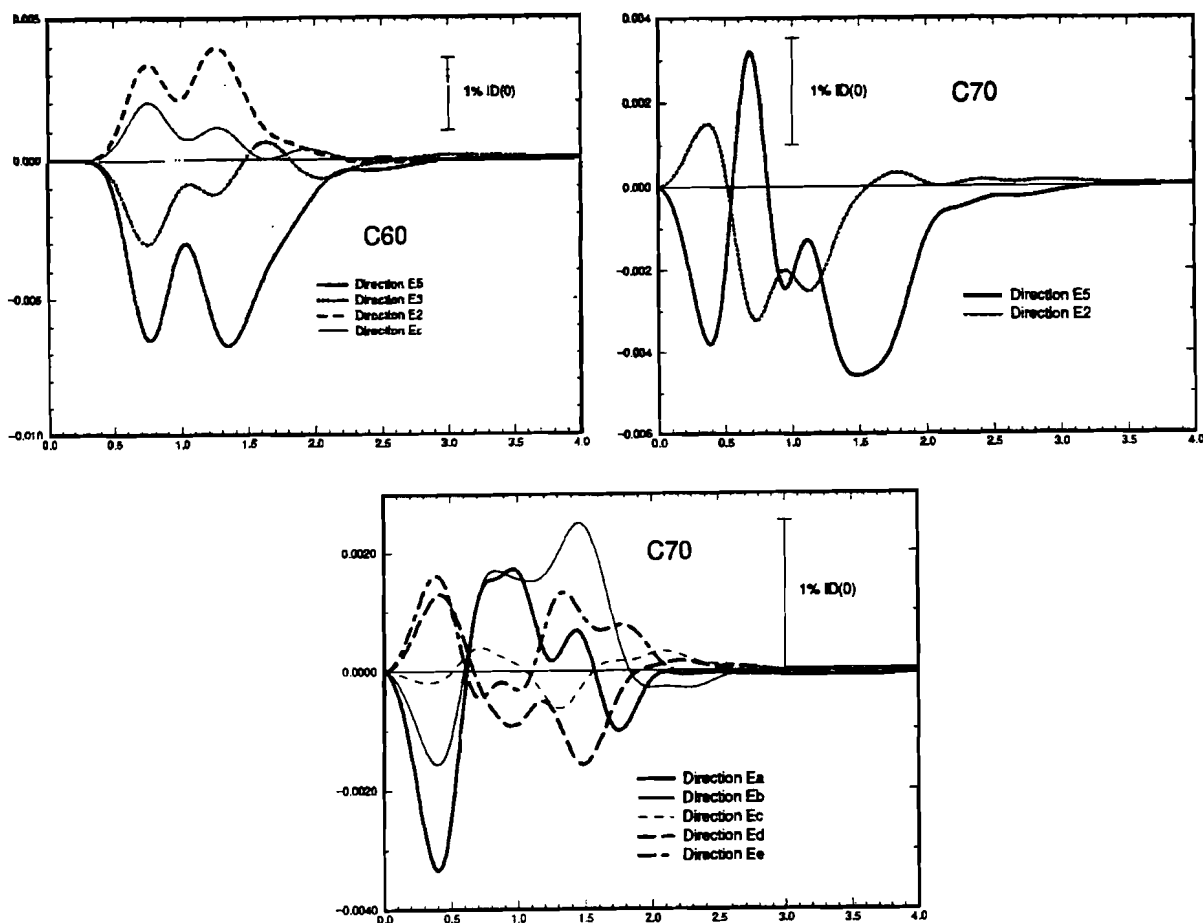
- direction  $E_2$  : suivant l'axe d'ordre 2 ;

Les anisotropies Compton sont très faibles, rendant difficile leur mesure expérimentale (moins de 1% du profil isotrope à  $p=0$ ). On remarque que l'anisotropie la plus forte concerne l'axe d'ordre 5 présent dans les deux fullérènes. Dans le  $C_{60}$ , un autre axe fortement anisotrope est l'axe d'ordre 2 perpendiculaire (passant par le centre de la molécule) à la double liaison reliant deux pentagones ; cela est particulièrement visible sur la figure 14 où les anisotropies de densités directionnelles dans ces deux directions sont en opposition de phase. La raison en est que, comme l'ont montré les densités de charge, les liaisons doubles sont riches en électrons, les pentagones étant déficients en densité de charge. Comme conséquence de ce fait, dans le solide, l'arrangement cristallin est tel que les liaisons doubles d'une molécule sont situées en face des pentagones des molécules voisines<sup>16</sup>.



**FIGURE 13**

Anisotropies théoriques Compton du  $C_{60}$  et du  $C_{70}$   
( pour la description des directions voir texte).



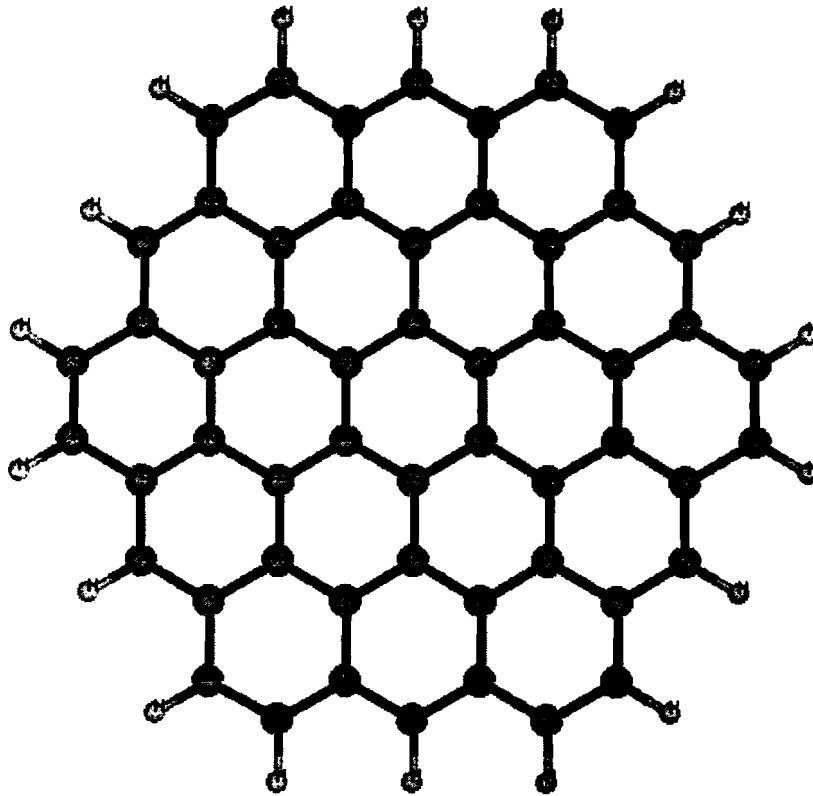
**FIGURE 14**  
Anisotropies de densités d'impulsion du  $C_{60}$  et du  $C_{70}$ .

### III.3°/ GRAPHITE.

#### III.3.1°) Calcul de la fonction d'onde - Modèle du graphite.

Le graphite est un composé lamellaire cristallisant dans le système hexagonal avec un paramètre de maille  $a=2,45\text{\AA}$ ,  $c=6,67\text{\AA}$ . Chaque atome de carbone est relié à trois voisins dans le même plan  $xy$  distants de  $1,415\text{\AA}$  et situés à  $120^\circ$  par des liaisons  $\sigma$  formés par les orbitales  $s$  et les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  sur chaque atome. Le quatrième électron de valence du carbone occupe une orbitale  $p_z$  perpendiculaire au plan graphitique et est engagé dans des liaisons  $\pi$ . L'hybridation de chaque atome de carbone est donc du type  $sp^2$ . Les niveaux énergétiques dans un tel système sont essentiellement déterminés par les recouvrements entre orbitales atomiques dans un même plan ; la modélisation par un plan s'avère par conséquent une bonne approximation pour les composés lamellaires tels que le graphite et le nitrure de bore<sup>17,18</sup>.

Dans ce travail, nous avons choisi comme modèle du graphite un plan fini (figure 15) de 54 atomes de carbone répartis suivant la symétrie ponctuelle  $D_{6h}$ , les liaisons pendantes à la périphérie étant saturées par l'adjonction d'atomes d'hydrogène, soit donc la formule  $C_{54}H_{18}$ .



**FIGURE 15**  
Structure géométrique de  $C_{54}H_{18}$ .

La fonction d'onde a été calculée en utilisant pour le carbone la même base étendue double zêta + polarisation que celle utilisée pour le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$ , et une base double zêta polarisée standard pour l'hydrogène. La géométrie utilisée n'a pas été optimisée, la longueur de liaison entre atomes de carbone ayant été prise égale à la valeur expérimentale de  $1,415\text{\AA}$ .

Notre modèle du graphite ne prend pas en compte l'ordre à longue distance dans un plan. Les interactions entre les différents plans sont également négligés.

### III.3.2°) Anisotropies de profils Compton -Comparaison avec l'expérience et d'autres résultats théoriques.

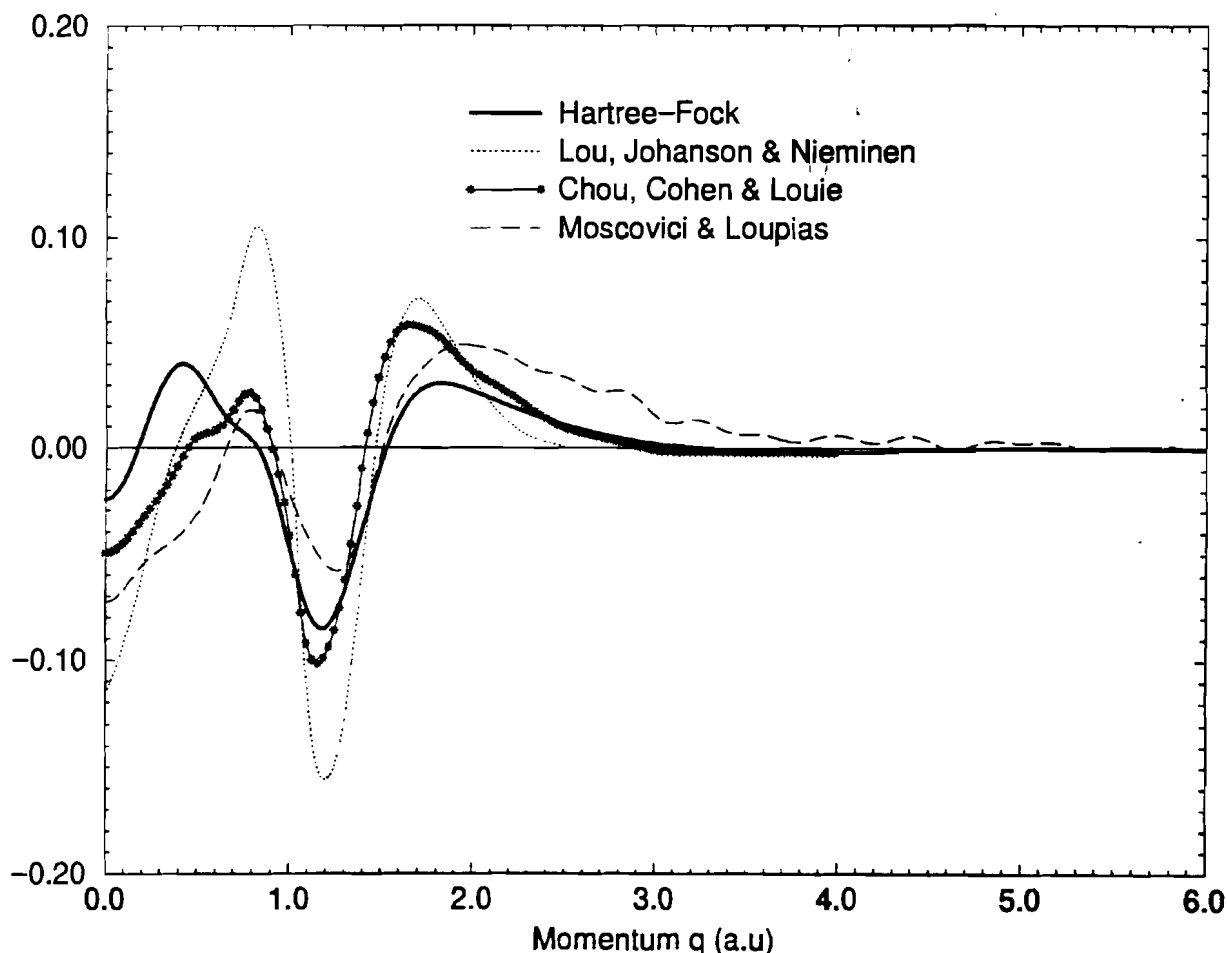
Afin de tester la qualité de la fonction d'onde obtenue, nous avons comparé les profils Compton de notre modèle du graphite avec d'autres résultats aussi bien expérimentaux que théoriques :

- le calcul DFT de Rabii, Moscovici et Loupiaz<sup>1</sup> sur le solide ;
- le calcul LDA + pseudopotentiel du solide de Lou, Johansson et Nieminen<sup>19</sup> ; la fonction d'onde a été développée suivant des ondes planes.
- le calcul LDA + pseudopotentiel de Chou, Cohen et Louie<sup>20</sup> ; ces auteurs ont utilisé une base mixte ondes planes + orbitales atomiques pour représenter la fonction d'onde.
- les résultats expérimentaux de Moscovici et Loupiaz<sup>1</sup> ; les mesures de profils ont été effectuées sur un échantillon constitué de cristallites orientés suivant l'axe c mais désordonnés dans le plan. Par conséquent, le profil dans le plan est isotrope.



On a soustrait au calcul Hartree-Fock des profils sur  $C_{54}H_{18}$  le profil Compton isotrope des 18 hydrogènes.

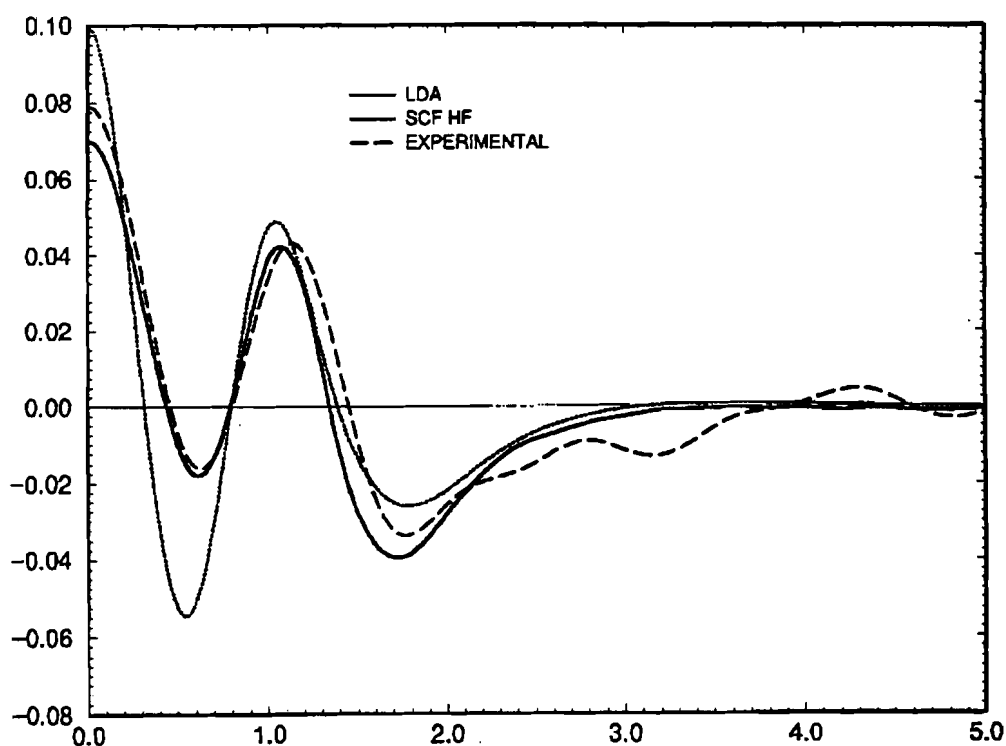
Sur la figure 16 sont représentées les anisotropies des profils Compton (différence entre le profil Compton suivant l'axe c et le profil isotrope dans le plan ; les profils sont normalisés à quatre électrons de valence). On peut constater que le calcul Hartree-Fock sur un plan fini donne un bon accord avec l'expérience. Le désaccord le plus net avec l'expérience concerne les petites valeurs de l'impulsion, le pic d'anisotropie Compton en ces points est légèrement décalé par rapport à l'expérience. Cependant, les amplitudes des pics Hartree - Fock sont comparables à celles des pics expérimentaux. Le résultat le plus proche de l'expérience est celui de Chou & al. Le calcul LDA de Lou & al reproduit bien la position des pics, mais en surestime largement les amplitudes. En définitive, le modèle par un plan fini permet d'obtenir une qualité de résultats comparable à celle de l'expérience.



**FIGURE 16**  
Anisotropies Compton du graphite.

### III.4°/ COMPARAISON DES DENSITES ELECTRONIQUES DANS LE GRAPHITE ET DANS LES FULLERENES C<sub>60</sub> ET C<sub>70</sub>.

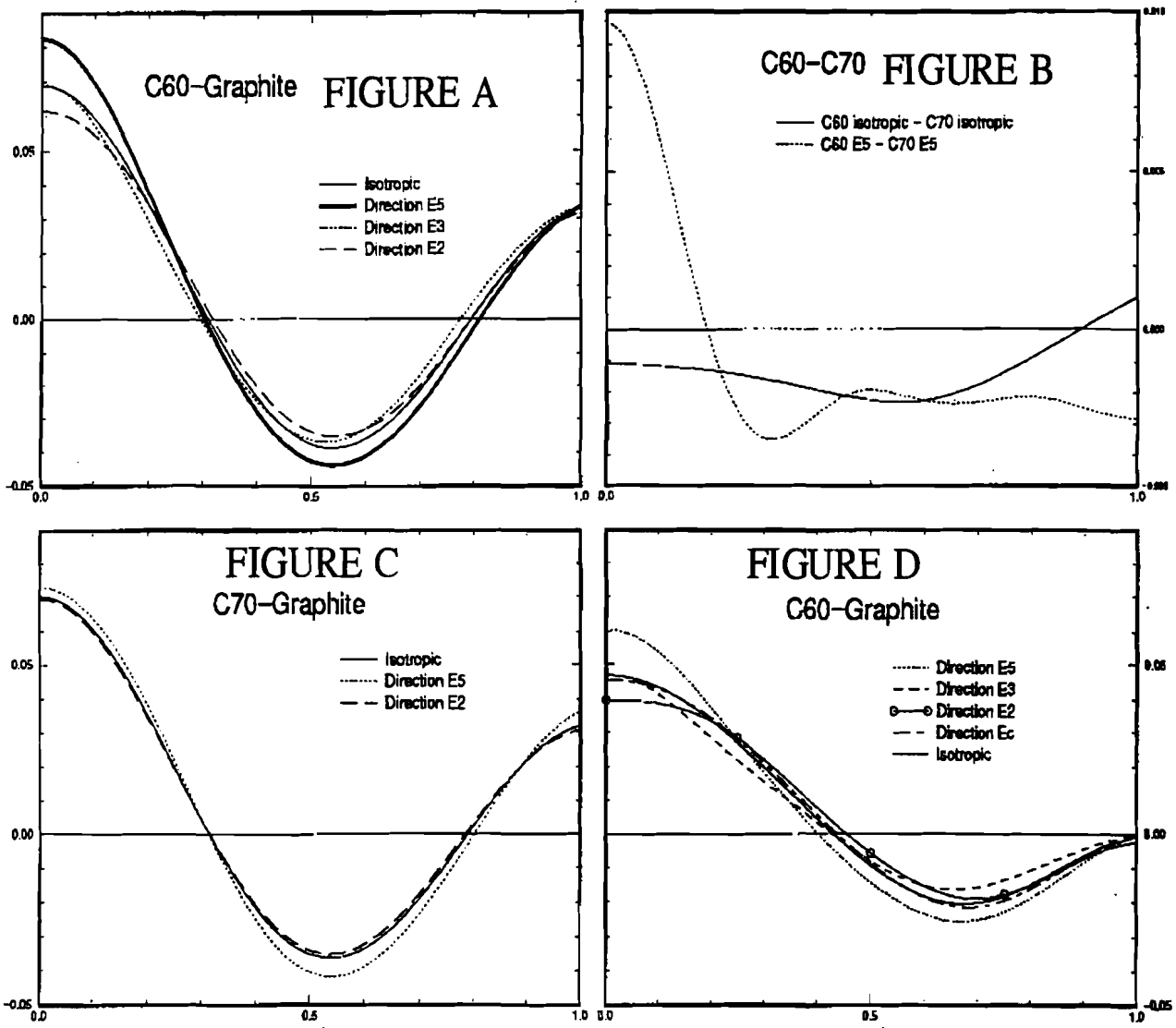
Sur la figure 17 sont représentées les différences expérimentale, théorique Hartree-Fock, théorique DFT entre le profil Compton isotrope du C<sub>60</sub> et le profil Compton suivant l'axe c du graphite ; les profils théoriques ont été convolués avec une gaussienne dont la largeur est égale à la résolution expérimentale, soit 0,15ua, et normalisés à quatre électrons de valence. On constate que les calculs DFT et H.F. sont en bon accord avec l'expérience en ce qui concerne la position des pics, les amplitudes étant plus grandes pour le calcul H.F. sur toute l'échelle des impulsions. La différence Hartree-Fock concerne le plan fini de graphite (auquel on a soustrait l'influence des hydrogènes), le calcul DFT a été effectué sur les formes solides des deux composés.



**FIGURE 17**

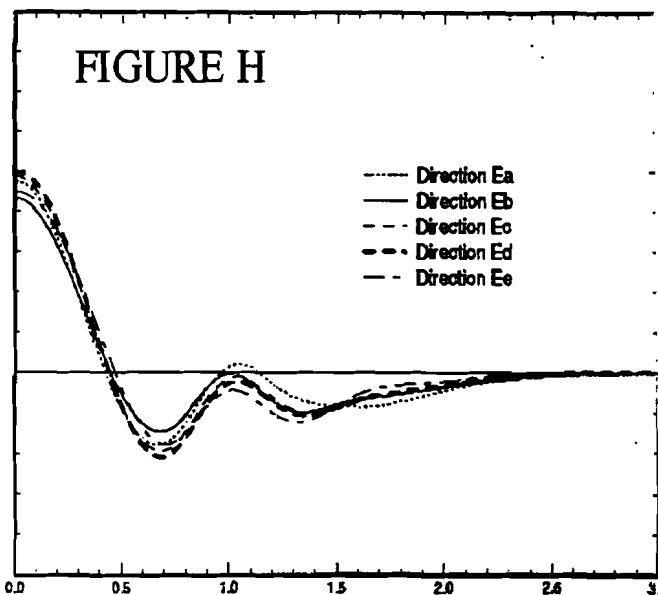
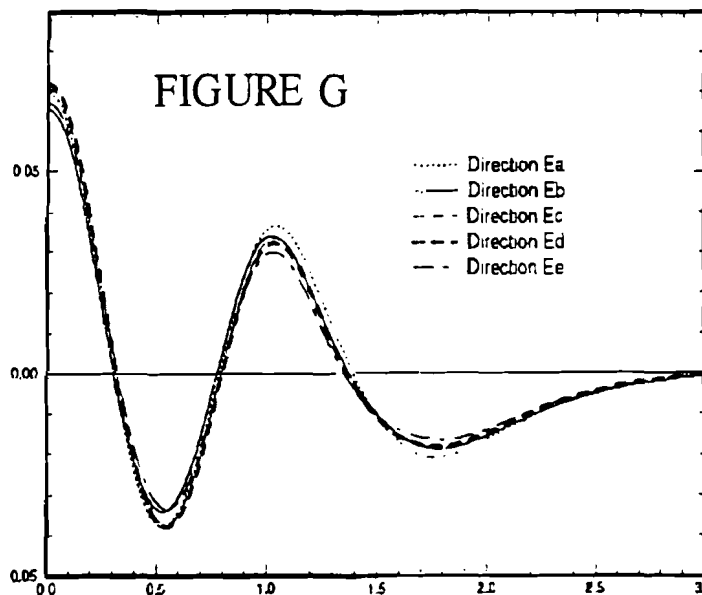
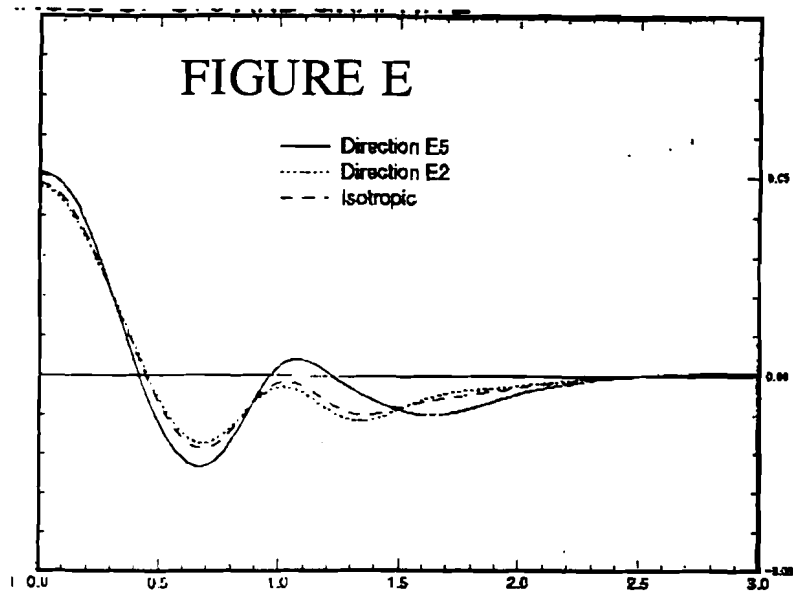
**Différence entre le profil Compton isotrope du C<sub>60</sub> et le profil directionnel (parallèle à l'axe c) du graphite.**

Aux petites valeurs de l'impulsion, on constate que le profil isotrope du C<sub>60</sub> est plus étroit que celui du graphite, ce qui correspond à une plus grande localisation des électrons de valence du C<sub>60</sub> dans l'espace des impulsions, donc à une plus grande délocalisation dans l'espace réel. Cette remarque s'applique également pour le C<sub>70</sub> ainsi que pour les différences entre les profils directionnels des fullérènes et ceux (isotrope et parallèle à l'axe c) du graphite (figure 18) ; il en est de même lorsqu'on observe les mêmes quantités pour les densités d'impulsion directionnelles et isotropes (figure 19) (les profils Compton aussi bien que les densités directionnelles sont normalisés à quatre électrons de valence, non convolués ; pour la description des directions voir paragraphe III.2.5°)).

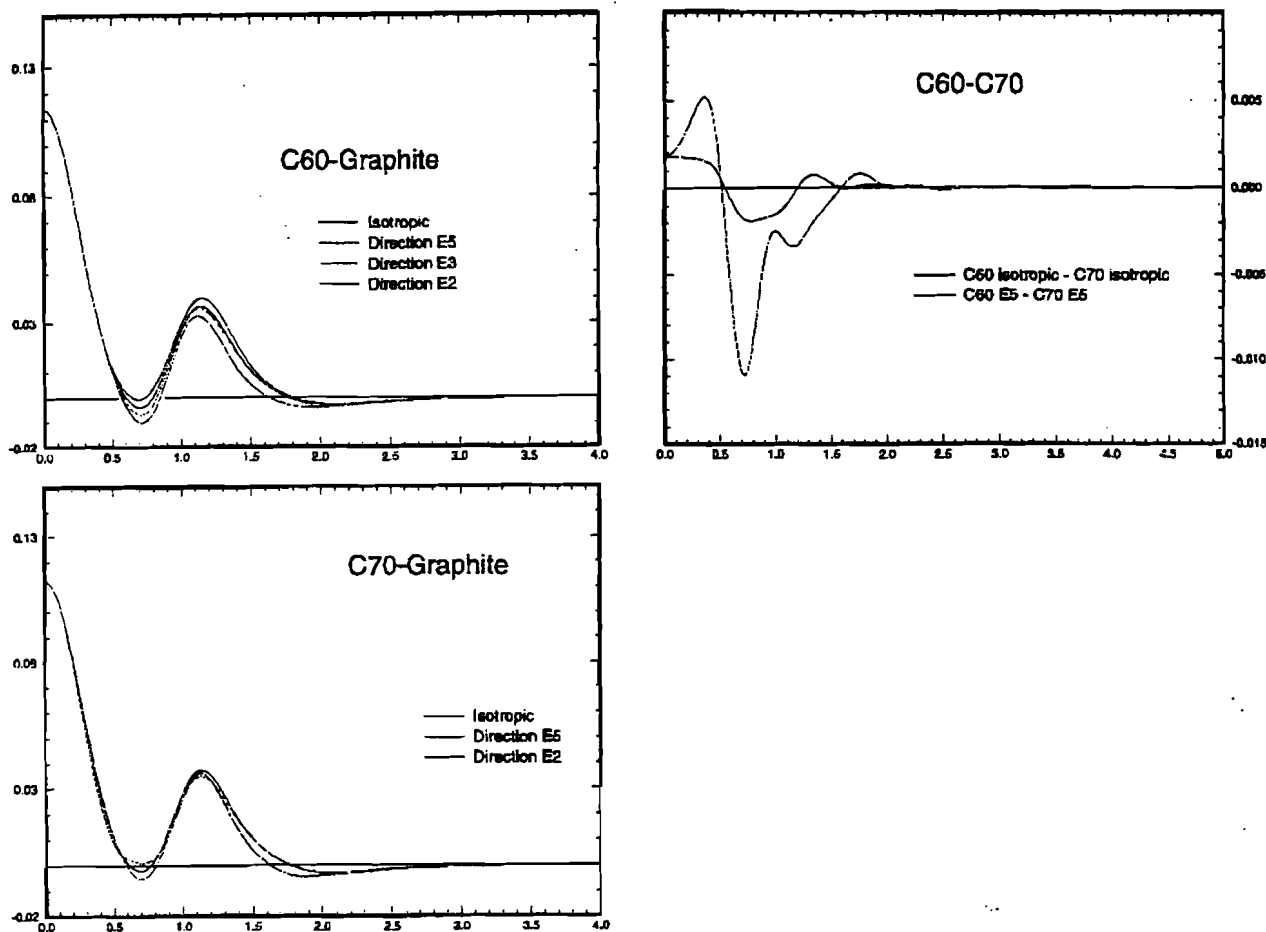


**FIGURE 18a**

A : Profils Compton du  $C_{60}$  - profil Compton du graphite // axe c ;  
 B : Profils Compton du  $C_{60}$  - profils Compton du  $C_{70}$  ;  
 C : Profils Compton du  $C_{70}$  - profil Compton du graphite // axe c ;  
 D : Profils Compton du  $C_{60}$  - profil Compton isotrope du graphite ;  
 (les directions  $E\alpha$  sont définies en III.2.5°)



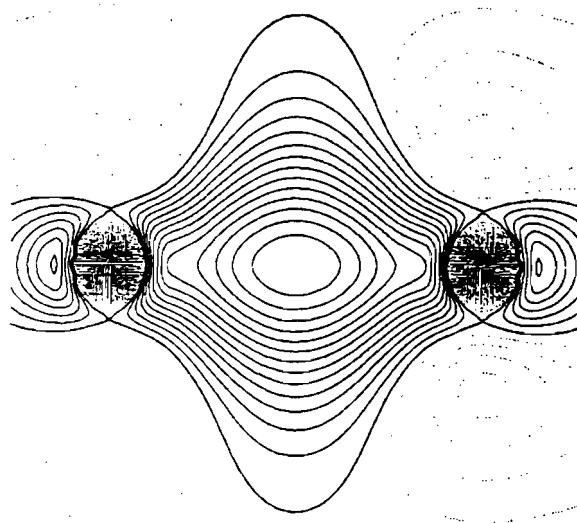
**FIGURE 18b**  
**E, G, H : Profils Compton du  $C_{10}$  - profil Compton isotrope du graphite ;**  
*(les directions  $E\alpha$  sont définies en III.2.5°)*



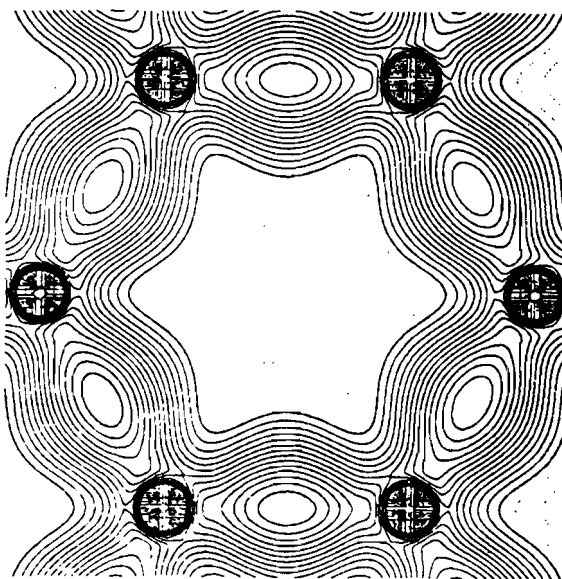
**FIGURE 19**  
**Différences de densités d'impulsion ( $C_{60}$ - $C_{70}$ ) et (Fullérènes-Graphite // axe c).**  
*(les directions  $E\alpha$  sont définies en III.2.5°)*

L'accord obtenu entre le calcul moléculaire et l'expérience prouve que cet effet de délocalisation provient bien des répartitions électroniques à l'échelle moléculaire ; les résultats obtenus dans le cas du  $C_{70}$  montrent que cet effet est probablement commun aux autres fullérènes.

Cette plus grande délocalisation des électrons de valence dans les fullérènes provient sans doute des états d'hybridation des atomes de carbone, qui sont différents de l'hybridation  $sp^2$  dans le graphite. Nous avons déjà fait remarquer que cette hybridation dans les fullérènes (voir paragraphe III.2.5°) avait pour effet de déplacer la surface des centres de charges électroniques qui ne correspond plus alors avec la surface de localisation des noyaux ; il en résultait une anisotropie de la répartition électronique à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère (ou de l'ellipsoïde dans le cas du  $C_{70}$ ) ; dans le cas du graphite, par contre, le centre de charges coïncide avec le plan de symétrie (figure 20). L'orientation des hybrides sur chaque atome (plus proches à l'intérieur qu'à l'extérieur de la surface) a pour effet d'augmenter la distance moyenne entre les électrons  $\pi$  dans les fullérènes par rapport au graphite.



**Plan  $\pi$**



**Plan  $\sigma$**

**FIGURE 20**  
**Densités de déformation dans les plans  $\pi$  et  $\sigma$  du graphite.**  
*(Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )*

L'état d'hybridation intermédiaire (entre  $sp^2$  et  $sp^3$ ) du carbone dans les fullérènes a également pour conséquence d'introduire dans les 'états  $\pi$ ' un caractère s partiel qui apporte une contribution non nulle à la densité de vitesses pour les petites valeurs de l'impulsion, accroissant par ce fait les valeurs des profils pour les petites impulsions ; on pourrait en conclure que conformément à la figure 6, la délocalisation devrait évoluer de façon inversement proportionnelle à la taille du sphéroïde  $C_n$  (on ne peut cependant étendre cette conclusion aux molécules réelles, car comme le montre la figure 18aB,

la délocalisation est légèrement plus grande pour le  $C_{70}$  que pour le  $C_{60}$  alors que le caractère  $s$  moyen des carbones dans le premier composé est plus faible que dans le second).

Les différences observées sont donc essentiellement dues à la re-hybridation des atomes de carbone lors de la courbure des plans graphitiques, qui a pour effet d'introduire une anisotropie de la répartition électronique par rapport à la surface initiale des noyaux, et qui se manifeste dans l'espace des vitesses par une grande probabilité de présence aux petites valeurs de l'impulsion.

En conclusion, l'hybridation et la courbure ont pour effets d'expulser les électrons à l'extérieur de la sphère pour le  $C_{60}$  ou de l'ellipsoïde pour le  $C_{70}$ . La corrélation électronique reste cependant plus forte dans le volume intérieur par rapport à celle existant dans le graphite ; en effet, la distance moyenne entre les électrons  $\pi$  à l'intérieur de la sphère (ou de l'ellipsoïde) est plus faible que dans le graphite. Il est donc nécessaire de prendre en compte la corrélation électronique. Les expériences de diffusion Compton n'ont pas révélé l'existence de cette forte corrélation. Cela montre la nécessité d'expériences Compton à grande résolution afin de détecter l'influence des interactions électroniques sur les densités.

### III.5°/ CONCLUSION.

Nous avons montré que l'effet principal du passage de la structure graphite à la structure fullérènes peut être décrit au niveau moléculaire. Nous avons également montré que la description d'un solide tel que le graphite par un cluster était tout à fait convenable. L'avantage de notre méthode est la possibilité qu'elle offre d'étudier différentes formes carbonées de façon cohérente, avec le même degré de précision. Bien entendu, une étude systématique pourrait être entreprise de toutes les variétés existantes de carbone dont certaines ont été mises en évidence récemment comme inclusions naturelles des saphirs du Vietnam<sup>23</sup>.

Les effets observés par diffusion Compton du  $C_{60}$  et du graphite (plus grande délocalisation des électrons de valence) sont explicables par l'évolution locale de l'hybridation des atomes de carbone suite aux contraintes structurales. Ces effets sont également observables dans d'autres fullérènes comme l'ont montré nos calculs sur le  $C_{70}$ . La structure en cages fermées des fullérènes induit une forte corrélation électronique dans le volume intérieur. Les seules méthodes existantes, capables de prendre en compte les effets de la corrélation électronique sur des systèmes aussi gros que les fullérènes sont celles issues de la Density Functional Theory. Malheureusement, les valeurs et les fonctions propres DFT obtenues par la méthode de Kohn - Sham<sup>24</sup> n'ont pas de signification physique (comme l'ont d'ailleurs indiqué Kohn et Sham) ; seules la densité de charge et l'énergie totales en ont. Dans l'espace des impulsions, la DFT est sujette à caution, car il n'existe pas de méthode transparente permettant de passer de l'espace réel à l'espace des impulsions. La procédure généralement utilisée est celle qui consiste à former à partir des orbitales de Kohn - Sham un déterminant de Slater, la densité d'impulsion étant alors déterminée par la démarche décrite dans le chapitre II. Cependant, d'après le principe variationnel, la meilleure approximation mono - déterminantale à la fonction d'onde d'un système est celle de Hartree - Fock. Il en résulte que l'énergie totale calculée à l'aide d'un déterminant de Kohn - Sham sera supérieure à l'énergie Hartree - Fock. Par conséquent, par application du théo-

rème du viriel, l'énergie cinétique Kohn - Sham sera inférieure à l'énergie cinétique Hartree - Fock. Or l'énergie cinétique est reliée à la densité d'impulsion. La densité d'impulsion DFT sera donc en principe moins bonne que celle issue d'un calcul Hartree - Fock. Le fait que l'énergie calculée à l'aide d'un déterminant de Slater des orbitales Kohn - Sham soit plus grande que l'énergie Hartree - Fock signifie également que cette procédure fait perdre de l'information, notamment celle concernant la corrélation électronique. Les profils Compton calculés à l'aide des orbitales de Kohn - Sham ne peuvent donc en principe bénéficier de l'étiquette 'calcul avec corrélation'.

Certaines corrections au profil Compton issu d'un calcul DFT ont été mises au point notamment celles de Lamb - Platzmann<sup>25</sup> et de Daniel - Vosko<sup>26</sup>. Elles sont malheureusement valables pour le gaz d'électrons et ne sont pas applicables en principe à des systèmes inhomogènes. Pour être complet, mentionnons que des méthodes de calcul direct de la densité d'impulsion, basées sur l'utilisation conjointe des fonctions de distribution dans l'espace des phases et du théorème de Hohnenberg - Kohn<sup>24</sup> ont été mises au point<sup>27</sup>. Elles demeurent cependant à l'heure actuelle d'une précision limitée.



## BIBLIOGRAPHIE

1. Jacques Moscovici, Thèse Université Paris VI, (1994).
2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162, (1985).
3. S. Maruyama, L. R. Anderson, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3686, (1990).
4. W. Krätshmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, **347**, 354, (1990).
5. P. A. Heiney et al, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2911, (1991).
6. R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423, (1990).
7. Guillermo Gonzalez-Moraga, *Cluster Chemistry*, Ed. Springer-Verlag, (1993).
8. H. P. Lüthi, J. Amlöf, *Chem. Phys. Lett.*, **135**, 357, (1987).
9. M. Froimowitz, *J. of Comp. Chemistry*, **9**, 1129, (1991).
10. T. G. Shmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. AM. Chem. Soc.*, **110**, 1113, (1988).
11. R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 165, (1986).
12. R. C. Haddon, *J. AM. Chem. Soc.*, **108**, 2837, (1986).
13. G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 451, (1991).
14. S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 2637, (1991).
15. M. R. Savina, L. L. Lohr, A. H. Francis, *Chem. Phys. Lett.*, **2,3**, 200, (1993).
16. W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides & al, *Lett. to Nature*, **353**, 147, (1991).
17. R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, *Int. J. of Quant. Chem.*, **17**, 517, (1980).
18. G. S. Painter, D. E. Ellis, *Phys. Rev. B*, **1**, 4747, (1990).
19. L. Yongming, B. Johansson, R. M. Nieminen, *J. Phys. : Condens. Matter*, **3**, 1699, (1991).
20. M. Y. Chou, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. B.*, **10**, 6619, (1986).
21. J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science*, **252**, 312, (1991).
22. S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Chem. Phys.*, **160**, 451, (1992).
23. Nguyen Dao, *Conférence au jardin des plantes, Museum d'histoire naturelle*.
24. R. G. Parr, W. Yang in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
25. L. Lam, P. M. Platzman, *Phys. Rev. B*, **9**, 5122, (1974).
26. Daniel, S. H. Vosko, *Phys. Rev.*, **120**, 2041, (1960).
27. R. G. Parr, K. Rupnik, S. K. Gosh, *Phys. Rev. Letters*, **56**, 1555, (1986).

## CHAPITRE IV

### LE TETRACYANOETHYLENE ET SES COMPOSES D'INSERTION.

<b>IV.1° INTRODUCTION.....</b>	<b>77</b>
<b>IV.2° GEOMETRIES ET STRUCTURES CRISTALLINES.....</b>	<b>79</b>
<b>IV.2.1° Structures moléculaire et cristallines .....</b>	<b>79</b>
<b>IV.2.2° Calcul des fonctions d'onde.....</b>	<b>82</b>
<b>IV.2.3° Structure de bandes et densités d'états - Spectre énergétique discret .....</b>	<b>85</b>
a° La molécule isolée .....	86
b° Le cristal moléculaire.....	88
c° Les composés d'insertion.....	91
<b>IV.3° DENSITES ELECTRONIQUES.....</b>	<b>97</b>
<b>IV.3.1° Densités de charge.....</b>	<b>97</b>
a° La molécule isolée .....	97
b° Le cristal moléculaire.....	100
c° Les composés d'insertion.....	102
<b>IV.3.2° Densités d'impulsion.....</b>	<b>104</b>
a° Anisotropies Compton de la molécule isolée .....	104
b° Profils Compton du cristal cubique de TCNE.....	105
c° Profils Compton des composés d'insertion.....	107
<b>IV.3.3° Modélisation des composés d'insertion par des clusters. Effets du transfert de charge et des interactions coulombiennes.....</b>	<b>112</b>
a° Clusters $(K^*)_2TCNE^-$ et $(Na^*)_2TCNE^-$ .....	113
b° Effets des interactions coulombiennes et du transfert de charge .....	117
<b>IV.4° CONCLUSION - COMPARAISON AVEC LES COMPOSES D'INSERTION DU C60.....</b>	<b>123</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>125</b>

## IV.1°/ INTRODUCTION

Le tetracyanoéthylène (figure 1) (TCNE :  $(\text{CN})_2\text{C} = \text{C}(\text{CN})_2$ ) est une molécule organique, très symétrique (groupe ponctuel  $D_{2h}$ ), présentant une grande diversité de liaisons chimiques (triple liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$ , double liaison  $\text{C}=\text{C}$  et simple liaison  $\text{C}-\text{C}$ ). La présence de quatre groupements cyanure  $\text{CN}$  fortement électro-négatifs lui confèrent une grande réactivité chimique, d'où sa tendance à former des complexes de transfert de charge avec d'autres molécules organiques (benzène, indène, cyclophanes etc ...) <sup>1-5</sup> ainsi que des sels métalliques avec des alcalins <sup>6-8</sup>.

Le TCNE cristallise sous deux formes, cubique et monoclinique, découvertes respectivement par Little & al<sup>9</sup> et Bekoe & Trueblood<sup>10</sup> ; une analyse de la distribution électronique de valence du TCNE cubique par diffusion X et neutrons a été effectuée en 1973 par Becker & al<sup>11</sup>.

Le TCNE fait l'objet d'une transition de phase de la forme cubique à la forme monoclinique à la pression atmosphérique par chauffage à 318 K ; celle-ci a été étudiée par de nombreuses techniques expérimentales (résonance quadrupolaire nucléaire, diffusion Raman, diffusion neutronique, mesures diélectriques etc...) <sup>12-15</sup>. Les vibrations du réseau (cubique et monoclinique) ont été étudiées expérimentalement et théoriquement par Chaplot & al et d'autres auteurs <sup>16-18</sup>.

Cependant, aucun calcul de structure de bandes n'a encore été effectué sur le TCNE.

Ce chapitre est dédié à l'étude de la structure électronique du tetracyanoéthylène et des composés d'insertion qu'il peut former avec les alcalins. En effet, dès le début des années 60, S. I. Weissman<sup>19</sup> fut le premier à établir l'existence de métaux formés par l'association du tetracyanoéthylène avec d'autres composés. Un peu plus tard, Webster & al<sup>7</sup> synthétisent des sels métalliques formés par le TCNE et divers composés tels le potassium, le sodium, le lithium, l'oxygène, le cuivre, le magnésium, le calcium, le césium etc.... Webster & al ont obtenu ces composés sous forme cristalline et ont également étudié leur stabilité dans les conditions ambiantes. Ils n'en ont malheureusement pas déterminé les structures. Depuis, de nombreux complexes à transfert de charge avec comme accepteur d'électrons le TCNE ont été étudiés : complexes benzène-TCNE <sup>1,2,5</sup>, indène-TCNE<sup>3</sup>, TCEO<sup>20-21</sup> etc....

La maille cubique du TCNE possède une cavité dans laquelle peuvent être insérés des atomes ou des molécules complexes. La taille de la cavité est telle qu'un grand nombre de composés sont susceptibles de s'y loger, permettant ainsi de concevoir et si possible de cristalliser des complexes organiques ayant une grande variété de propriétés : semi-conducteur, métaux etc..., d'autant plus que le TCNE possède une importante réactivité chimique. Nombre de composés organiques possèdent comme le TCNE des mailles de taille respectable avec des sites inoccupés. L'insertion dans ces cavités d'atomes ou de molécules a conduit à la synthèse de composés aux propriétés intéressantes. On peut citer l'exemple récent du  $\text{C}_{60}$  qui forme avec le potassium un supraconducteur  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  et un isolant  $\text{K}_6\text{C}_{60}$  <sup>22-25</sup> ; ou celui plus ancien du graphite et ses composés d'insertion avec les alcalins <sup>25-29</sup>.

L'idée d'insérer des atomes dans la maille cubique du TCNE a déjà été évoquée par Little & al<sup>9</sup> qui ont spéculé sur la possibilité d'inclusion de petits ions ou d'atomes de gaz rare. Cependant, sa réalisation pratique n'a jamais eu lieu. Dans notre laboratoire à l'Ecole Centrale, un projet dans ce sens

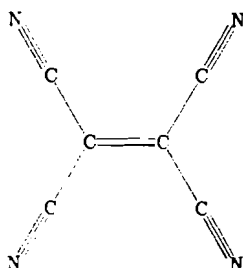
est en cours d'exécution. Dans ce travail, nous avons tenté de tester théoriquement l'existence de certains composés d'insertion du tetracyanoéthylène.

Dans ce chapitre, nous tenterons d'étudier les aspects énergétiques et les densités électroniques du TCNE en partant de la structure la plus simple (la molécule) vers les composés d'insertion avec un détour par la forme cubique du TCNE. Une étude de bandes de la forme cubique du TCNE ainsi que de ces composés d'insertion sera effectuée.

## IV.2°/ GEOMETRIES ET STRUCTURES CRISTALLINES

### IV.2.1°) Structures moléculaire et cristallines

La géométrie de la molécule de TCNE a été déterminée expérimentalement par diffraction électronique en phase gazeuse<sup>30</sup>. Elle est caractérisée par une haute symétrie (groupe ponctuel  $D_{2h}$ ) et plusieurs types de liaisons : simple C-C, double C=C, triple C≡N, de longueurs respectives 1,435 Å, 1,357 Å et 1,162 Å. Les angles et les longueurs de liaisons sont décrits dans le tableau 1, la molécule de TCNE est représentée sur la figure 1.



**FIGURE 1**

Schéma de la molécule de tetracyanoéthylène.

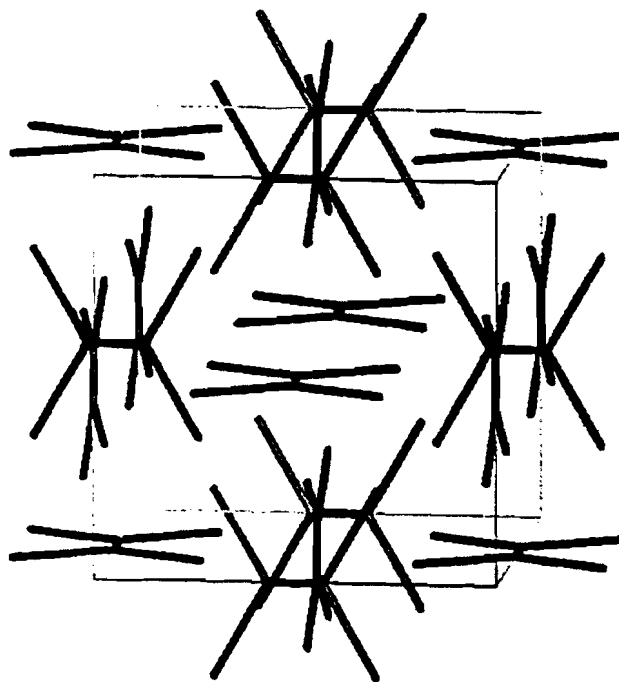
	cubique	gaz	
	Neutrons	Diffraction électronique	Optimisation de géométrie par Hartree-Fock
Symétrie ponctuelle	$D_{2h}$	$D_{2h}$	$D_{2h}$
C-C (Å)	1,431	1,435	1,439
C=C (Å)	1,355	1,357	1,336
C≡N (Å)	1,160	1,162	1,131
C-C-C (°)	116,11 (dans le plan)	117,8	116,32
C-C≡N (°)	177,93 (dans le plan)	180	179,11

**TABLEAU 1**

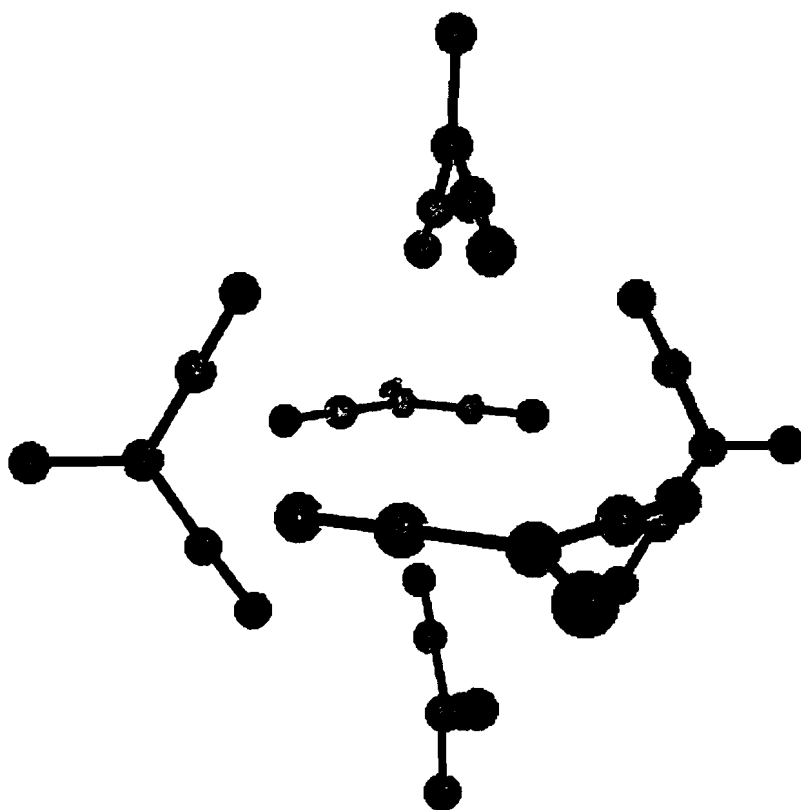
Données géométriques sur la molécule de TCNE dans le solide et dans la phase gazeuse.

Le cristal cubique de TCNE a été étudié par diffusion neutronique par Little & al<sup>9</sup>. Le groupe d'espace est  $Im\bar{3}$ , la maille conventionnelle est cubique centrée ; les molécules sont situées aux centres des faces, perpendiculaires les unes aux autres, les liaisons C=C pointant vers le centre de la maille (figure 2b). Il résulte de cette disposition une cavité centrée en (0,0,0) entourée d'une cage formée de six groupements  $N\equiv C-C-C\equiv N$ . L'environnement cristallin entraîne une légère distorsion géométrique de la molécule de TCNE ; les angles C-C-C et C-C≡N diminuent, passant respectivement de 117,8° et 180° dans la phase gazeuse à 116,11° et 177,93° dans le solide. La distance N...N dans le groupement

$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  s'en trouve réduite de 0,11 Å par rapport à l'état gazeux. Dans le tableau 2, sont présentées les données cristallographiques sur le TCNE cubique.



*a°) Maille conventionnelle.*



*b°) Représentation de la cavité d'insertion.*

**FIGURE 2**  
Représentation du cristal cubique de TCNE.

Phase	Groupe d'espace	Paramètres		Nbre de molécules / maille	Volume molaire (Å <sup>3</sup> )	Densité observée (g/cm <sup>3</sup> )
		a (Å)	β			
cubique	Im3	9,736	90°	3	154	1,375

**TABLEAU 2**  
Données cristallographiques sur TCNE

Les composés d'insertion sont construits en plaçant l'atome alcalin (en l'occurrence le potassium ou le sodium) sur le site inoccupé en (0,0,0). Les atomes les plus proches du site (0,0,0) sont les atomes d'azote du groupement  $N\equiv C-C-C\equiv N$ . La distance entre les atomes d'azote diamétralement opposés (7,14 Å) et appartenant à la cage formée par les six molécules étant de l'ordre de quatre fois le rayon de Van der Waals de l'azote, il est peu probable que l'inclusion des alcalins modifie la symétrie du cristal. Par conséquent, le groupe d'espace a été maintenu inchangé (Im3) ainsi que l'orientation des molécules dans le cristal. La formule chimique du motif est  $X(TCNE)_3$  avec  $X=K$  (insertion de potassium) ou  $X=Na$  (insertion de sodium).

### IV.2.2°) Calcul des fonctions d'onde

Le tetracyanoéthylène a été calculé à l'approximation Hartree-Fock en utilisant les programmes TURBOMOLE<sup>31</sup> pour la molécule isolée et CRYSTAL<sup>32</sup> pour le cristal moléculaire et les composés d'insertion. Les fonctions d'onde cristalline et moléculaire ont été calculées à l'aide des bases atomiques suivantes :

- double - zêta polarisées de Huzinaga - Dunning pour les atomes de carbone et d'azote dans le cas de la molécule isolée ;

- 6-31G\* pour les atomes de carbone et d'azote dans le cas du calcul cristallin ;

- 6-311G\* pour l'atome de sodium et 6-31G\* modifiée par Dovesi & al<sup>33</sup> pour le potassium ; les exposants et les coefficients de contraction de ces deux bases sont représentés dans le tableau 3.

Type de l'orbitale	Na			K		
	Exposants	Coefficients(s,p,d)		Exposants	Coefficients(s,p,d)	
s	9993.20	0.001938		172 500.	0.00022	
	1499.89	0.014807		24320.	0.00192	
	341.951	0.072705		5140.	0.01109	
	94.6796	0.252629		1343.9	0.04992	
	29.7345	0.493242		404.5	0.1702	
	10.0063	0.313169		139.4	0.3679	
				54.39	0.4036	
			22.71	0.1459		
sp	150.963	-0.00354	0.005002	402.0	-0.00603	0.00841
	35.5878	-0.04396	0.035511	93.5	-0.0805	0.0602
	11.1683	-0.10975	0.142825	30.75	-0.1094	0.2117
	3.90201	0.187398	0.338620	11.92	0.258	0.3726
	1.38177	0.646699	0.451579	5.167	0.684	0.4022
	0.466382	0.306058	0.273271	1.582	0.399	0.186
sp	0.497966	-0.24850	-0.02302	17.35	-0.0074	-0.0321
	0.084353	-0.13170	0.950359	7.55	-0.129	-0.062
	0.066350	1.23352	0.059858	2.939	-0.6834	0.1691
				1.19	1.08	1.500
			0.674	1.03	1.060	
sp	0.025954	1.0	1.0	0.389	1.0	1.0
sp				0.216	1.0	1.0
d	0.175		1.0	0.400		1.0

**TABLEAU 3**  
**Exposants et coefficients de contraction des gaussiennes**



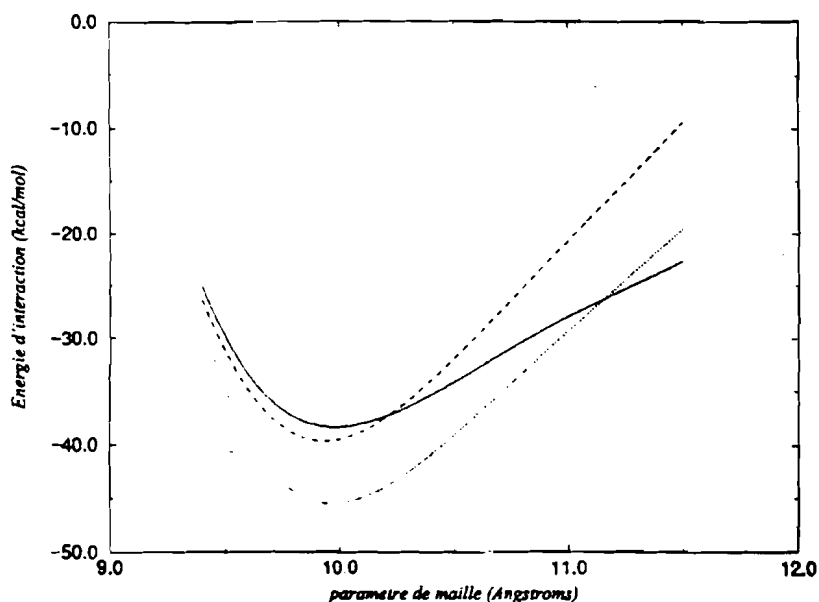
L'optimisation des géométries moléculaire et cristallines s'est faite comme suit :

- dans le cas de la molécule isolée, les atomes ont été astreints à se déplacer dans le plan moléculaire, la symétrie ponctuelle  $D_{2h}$  étant maintenue fixe. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1. On constate que l'optimisation de géométrie permet de récupérer une partie de la distorsion géométrique dans l'environnement cristallin.

- dans le cas du solide moléculaire et des composés d'insertion, le seul degré de liberté est le paramètre de maille ; la géométrie des molécules dans la maille est celle issue du calcul d'optimisation de la molécule isolée.

Sur la figure 3, sont représentées les énergies d'interaction (différence entre l'énergie totale de l'état solide et celui de l'état gazeux) en fonction du paramètre de maille pour le cristal moléculaire et les composés d'insertion. Elles ont été calculées en une dizaine de points puis fittées avec un polynôme de degré 3. La matrice de Fock a été diagonalisée en 29 points dans la partie irréductible de la zone de Brillouin pour chaque valeur du paramètre de maille. La méthode de contreponds décrite au chapitre I (Boys et Bernardi référence 34) a été appliquée pour s'affranchir des erreurs de superposition de bases.

L'effet de distorsion géométrique due à l'environnement cristallin est très faible par rapport à l'énergie d'interaction dans le solide. En effet, la différence entre les énergies des géométries optimisée et expérimentale est d'environ un huitième de l'énergie de cohésion dans le cristal cubique.



**FIGURE 3**

Energies d'interaction : Cristal moléculaire de TCNE (traits continus), composés d'insertion  $K(TCNE)_3$  (pointillés), et  $Na(TCNE)_3$  (tirets).

Au vu de la figure 3, les composés d'insertion sont stables à l'approximation Hartree-Fock, les énergies d'interaction de  $K(TCNE)_3$  et  $Na(TCNE)_3$  présentant chacune un minimum négatif.

Le calcul du cristal moléculaire donne un paramètre de maille à l'équilibre de 9,98 Å, soit un écart (raisonnable) de 2% par rapport à la valeur expérimentale. L'insertion des alcalins contracte la maille ; la contraction est plus faible pour  $K(TCNE)_3$  (le paramètre de maille vaut 9,96 Å) que pour

$\text{Na}(\text{TCNE})_3$  (le paramètre de maille vaut 9,93 Å). Les puits de potentiel sont peu profonds car l'énergie de dispersion n'a pas été prise en compte. Le comportement des énergies de cohésion des composés d'insertion à grande distance est physiquement irréaliste : elles deviennent supérieures à l'énergie d'interaction du solide moléculaire, décrivant alors un système (TCNE+alcalin sans interaction) plus stable que le composé d'insertion. Ce problème bien connu est inhérent à la méthode Hartree-Fock ; celle-ci est en effet mal adaptée à la description des phénomènes de dissociation.

#### IV.2.3°) Structure de bandes et densités d'états - Spectre énergétique discret

Les fonctions d'onde à la géométrie d'équilibre ont permis de déterminer la structure de bandes des formes solides ainsi que les niveaux énergétiques de la molécule isolée. Les structures de bandes du cristal moléculaire et des composés d'insertion ont été calculées aux points **H**, **Γ**, **P**, **N** et le long des directions **Δ**, **Λ**, **D**, **G** et **Σ** de la zone de Brillouin (figure 7). Les densités partielles d'états, les densités de charge des niveaux occupés et la densité de probabilité de présence dans les orbitales virtuelles ont également été déterminées à partir des fonctions d'onde.

Les densités partielles de charge des niveaux occupés ( $\rho_p = 2 * |\Phi_{\text{niveau}}|^2$ ) et les densités de probabilité de présence d'une particule dans les niveaux virtuels ( $P_p = |\Phi_{\text{niveau}}|^2$ ) permettent d'accéder à la localisation spatiale des orbitales moléculaires ou cristallines et à leurs symétries.

Les densités partielles d'état sont obtenues par un partitionnement de Mulliken de la densité totale. En effet, si  $\rho_t(\epsilon)$  désigne la densité totale d'états, la densité orbitalaire d'états  $\rho_\mu(\epsilon)$  et la densité atomique d'états  $\rho_A(\epsilon)$  peuvent être définies comme suit<sup>32</sup> :

$$\rho_t(\epsilon) = \sum_A \rho_A(\epsilon)$$

$$\rho_A(\epsilon) = \sum_{\mu \in A} \rho_\mu(\epsilon)$$

$$\rho_\mu(\epsilon) = \frac{2}{V_B} \sum_j \sum_v \sum_{\bar{g}} \int_{ZB} d\bar{k} S_{\mu\nu}(\bar{k}) a_{\mu j}(\bar{k}) a_{\nu j}^*(\bar{k}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{g}} \delta[\epsilon - \epsilon_j(\bar{k})]$$

où  $\bar{k}$  est le vecteur d'onde,  $\bar{g}$  un vecteur du réseau direct,  $V_B$  le volume de la zone de Brillouin,  $S(\bar{k})$  la matrice de recouvrement et  $a_{\mu\nu}$  les coefficients de la fonction d'onde ;  $j$  désigne la bande et les lettres grecques les orbitales atomiques.

La densité atomique d'états permet d'obtenir les contributions des atomes de la maille à la densité totale. En restreignant les valeurs de  $j$ ,  $\rho_A(\epsilon)$  représente la contribution de l'atome  $A$  à la densité d'états d'un groupe de bandes. La densité atomique d'états permet également d'accéder aux taux de covalence et d'ionocité de l'interaction entre les atomes. Dans le cas des composés d'insertion, le caractère covalent de l'interaction entre les molécules d'une part et l'atome inséré d'autre part se manifestera par des contributions non nulles de l'alcalin à  $\rho_A(\epsilon)$ . Dans l'annexe C, à l'aide d'un modèle de covalence perturbative<sup>35</sup>, est discutée l'influence de la covalence et de l'ionocité sur les contributions atomiques à la densité d'états.

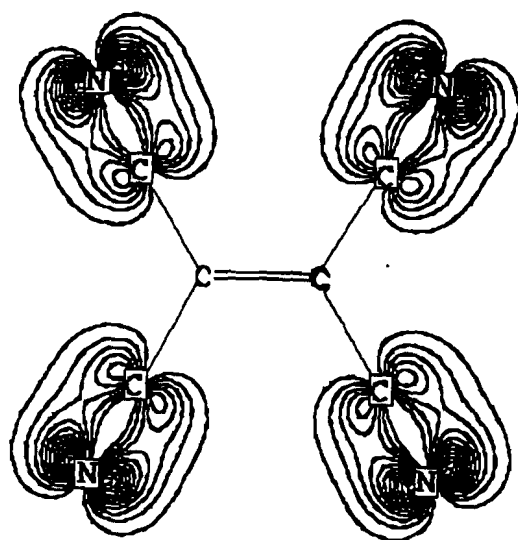
### a°) La molécule isolée

La molécule isolée de tetracyanoéthylène a pour configuration de valence  $(5A_g)(1B_{1g})(1B_{2g})(4B_{3g})(1A_u)(4B_{1u})(4B_{2u})(2B_{3u})$ . Les deux derniers niveaux occupés (HOMO) sont de symétries respectives  $B_{3g}$  et  $B_{3u}$  (Energie de  $B_{3u}$  > Energie de  $B_{3g}$ ) séparés par un gap de 2,1 eV. Le niveau virtuel le plus bas en énergie (LUMO) appartient à la représentation irréductible  $B_{1g}$ . Il est situé à 10,3 eV du niveau  $B_{3u}$  et à 12,4 eV du niveau  $B_{3g}$ . L'énergie de la LUMO est négative, la transition dipolaire HOMO-LUMO est permise.

Les densités partielles de charge des deux dernières orbitales occupées et la densité de probabilité de présence dans la LUMO sont représentées sur les figures 4, 5 et 6. Il en ressort que l'orbitale liante  $B_{3g}$  est issue du recouvrement entre les hybrides atomiques centrées sur les atomes de carbone et d'azote, situées dans le plan et perpendiculaires à la triple liaison  $C\equiv N$ . Le recouvrement entre les orbitales atomiques hybrides centrées sur les atomes de  $C\equiv N$  et perpendiculaires au plan moléculaire se combinent avec l'orbitale  $\pi$  de la double liaison éthylénique pour former le niveau anti-liant  $B_{3u}$ . La LUMO est anti-liante et localisée sur les atomes de la double liaison éthylénique et les azotes, la densité de probabilité de présence étant plus élevée sur les carbones ; cela reflète la déplétion de charge constatée sur ces atomes à travers l'analyse de population de Mulliken (tableau 4). Cette déplétion, due à la forte électronégativité des groupements cyanure, confère à la molécule de TCNE une grande affinité électronique et la tendance à former des états anioniques. Cela fait du TCNE un accepteur d'électrons et une molécule sujette à former des complexes à transfert de charge avec des donneurs d'électrons. Ces donneurs sont soit des molécules organiques (références 7,8,9), soit des alcalins avec qui le TCNE forme des sels métalliques<sup>10</sup>.

Atomes	C1	C2	N
Charges	0,3670	-0,0765	-0,1070

**TABLEAU 4**  
Charges de Mulliken sur les atomes de la molécule isolée.



**FIGURE 4**  
 Densité de charge de la HOMO ( $B_{3g}$ ) de la molécule isolée.  
 Plan moléculaire.  
 (Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )



**FIGURE 5**  
 Densité de charge de la HOMO ( $B_{3u}$ ) de la molécule isolée.  
 A gauche : plan perpendiculaire au plan moléculaire à travers  $C=C$ .  
 A droite : plan perpendiculaire au plan moléculaire à travers  $C-C\equiv N$ .  
 (Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )



**FIGURE 6**

Densité de probabilité de présence dans la LUMO de la molécule isolée.

*A gauche : plan perpendiculaire au plan moléculaire à travers C=C.*

*A droite : plan perpendiculaire au plan moléculaire à travers C-C≡N.*

*(Contours à 0,05 e/Å<sup>3</sup>)*

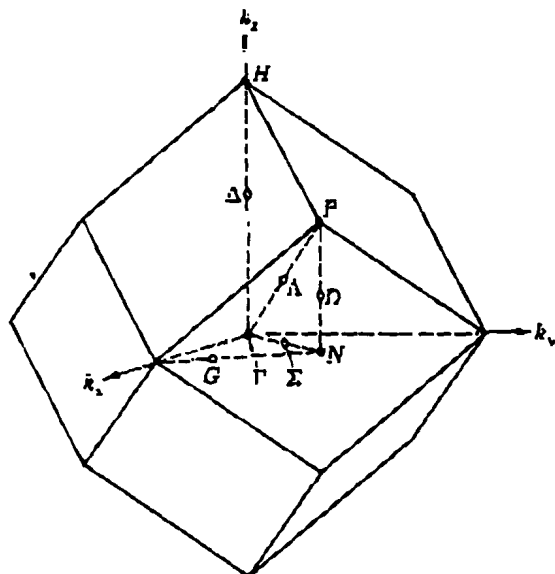
### **b°) Le cristal moléculaire**

La structure de bandes du cristal moléculaire cubique du tetracyanoéthylène est représentée sur la figure 8. Elle est caractéristique d'un isolant : densité d'états nulle au niveau de Fermi, gap bandes de valence - bandes inoccupées élevé (10,2 eV). Le gap est direct et localisé au point N de la zone de Brillouin. Il a la même valeur que le gap HOMO-LUMO de la molécule isolée.

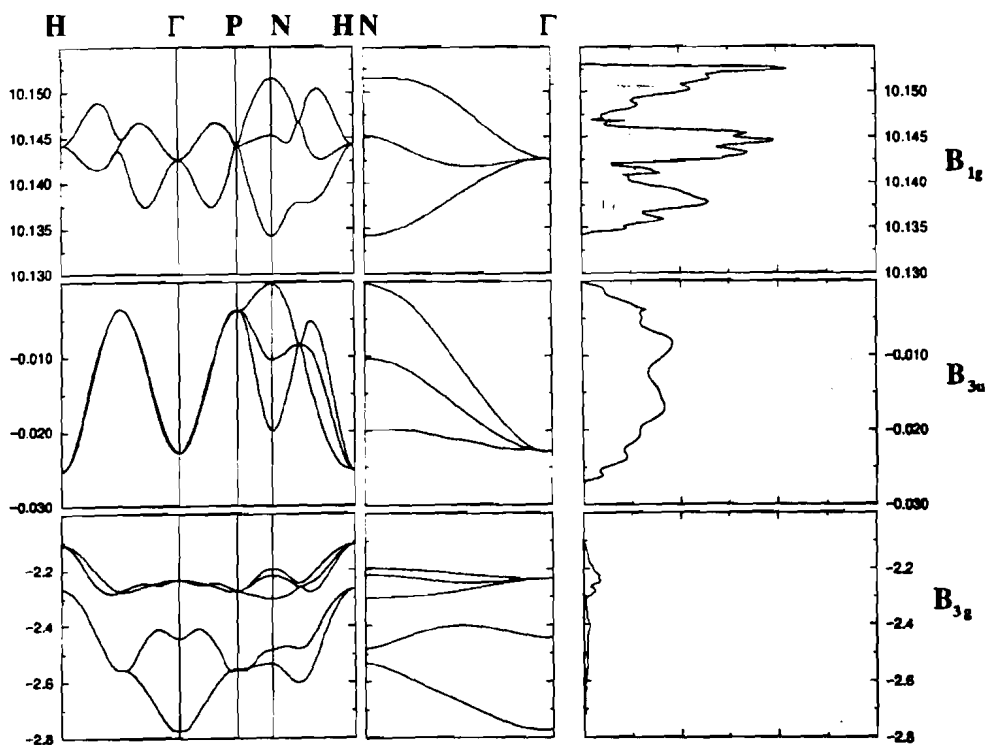
La similitude entre les densités partielles de charge des niveaux de valence du solide (figure 9) et celles des orbitales HOMO de la molécule isolée (figures 4 et 5) montre que ces bandes sont issues du recouvrement entre les orbitales moléculaires B<sub>3g</sub> ou B<sub>3u</sub>. La faible extension spatiale des orbitales moléculaires combinée à la grande taille de la maille cristalline est responsable de l'étroitesse des bandes (la largeur de la plus haute bande occupée est d'environ 0,025 eV). Les premières bandes inoccupées proviennent du recouvrement entre les LUMO des molécules.

Les poids relatifs des atomes de carbone et d'azote dans les bandes du cristal moléculaire sont mis en évidence par les densités atomiques d'états (figure 10). Sur la figure 10, C<sub>1</sub> désigne les atomes de carbone de la double liaison, C<sub>2</sub> ceux engagés dans la liaison simple et N les azotes. On constate ainsi que les bandes de valence B<sub>3g</sub> proviennent des orbitales centrées sur les atomes de type C<sub>2</sub> et les atomes d'azote ; les contributions de C<sub>2</sub> et N sont pratiquement identiques. Les plus fortes contributions à la densité d'état des bandes B<sub>3u</sub> et B<sub>1g</sub> sont le fait des atomes C<sub>1</sub> et N ; la contribution de C<sub>2</sub> est la plus faible. Comme dans le cas des bandes B<sub>3g</sub>, les poids de N et C<sub>1</sub> sont quasi identiques dans les bandes B<sub>3u</sub>. Il n'en est pas de même pour les bandes de conduction ; en effet la plus grande contribution à la densité d'état de ces bandes est le fait des atomes de carbone de la double liaison éthylénique. Par conséquent, comme dans le cas de la molécule isolée, un transfert de charge se fera préférentiellement sur ces atomes.

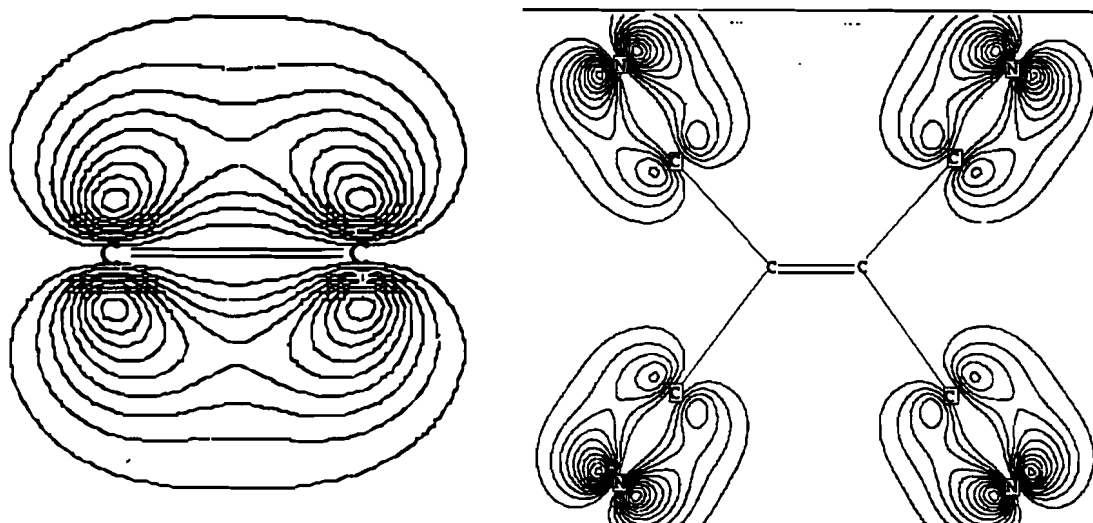
Les bandes du cristal moléculaire sont organisées en paquets provenant du recouvrement d'orbitales moléculaires appartenant à la même représentation irréductible. La hiérarchie des niveaux moléculaires est maintenue. L'empilement des molécules dans le cristal induit un faible recouvrement entre les orbitales moléculaires et des bandes étroites. Les interactions quadrupolaires entre les molécules entraînent une légère polarisation des orbitales moléculaires.



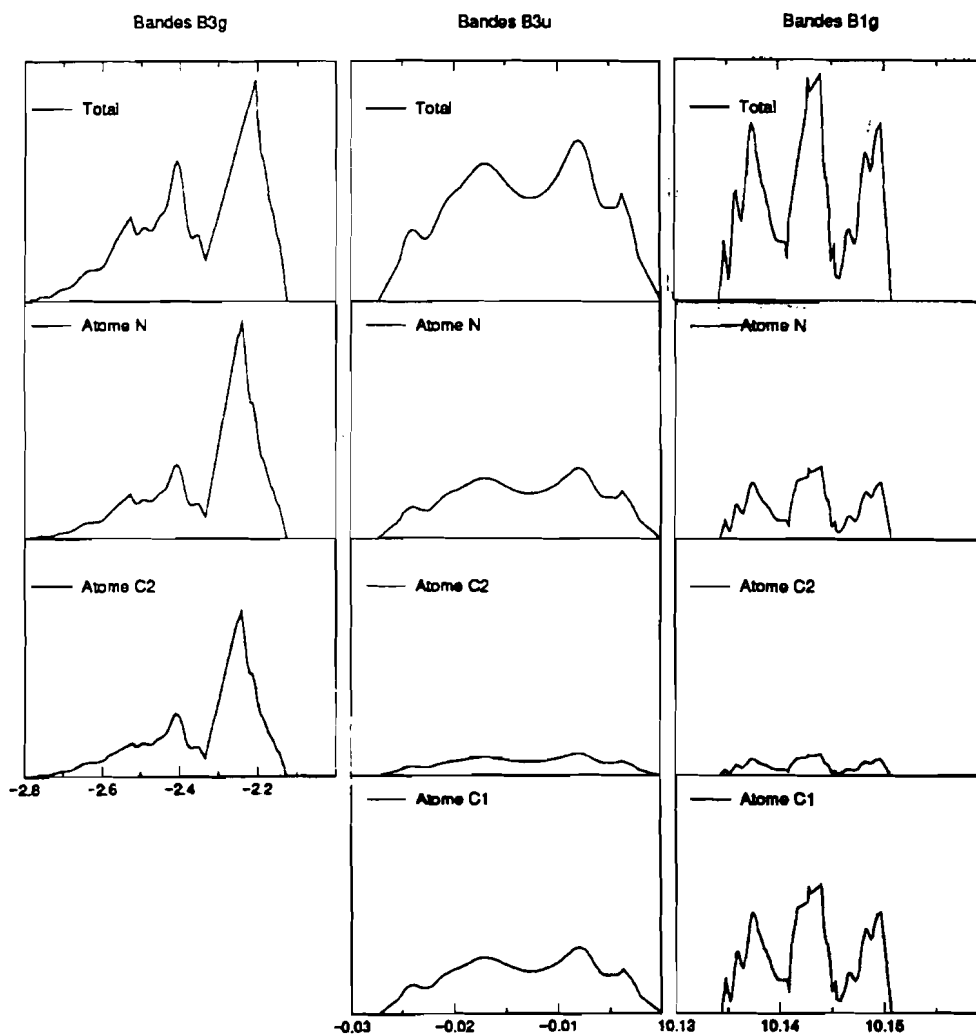
**FIGURE 7**  
Zone de Brillouin du réseau cubique centré.



**FIGURE 8**  
Structure de bandes et densité d'états du TCNE cubique.  
(Ordonnées : énergies en eV - Energie de Fermi à 0.0 eV).



**FIGURE 9**  
 Densités de charge des bandes du TCNE cubique.  
 A gauche : Bandes HOMO  $B_{1g}$ .  
 A droite : Bandes HOMO  $B_{3g}$ .  
 (Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )



**FIGURE 10**  
 Contributions atomiques à la densité d'états du TCNE cubique.  
 (Abcisses: énergies en eV - Energie de Fermi à 0.0 eV).



### c°) Les composés d'insertion

Les structures de bandes des composés d'insertion sont représentées sur les figures 11 et 12.

#### \*Comparaison avec le cristal moléculaire de TCNE

Les similitudes entre le solide moléculaire et les composés d'insertion concernent l'origine moléculaire des bandes.

Les symétries des bandes de valence et de conduction des composés d'insertion apparaissent dans les contours de densités partielles de charge (figures 13,14) ; elles demeurent inchangées par rapport au solide moléculaire : les bandes de valence proviennent des orbitales moléculaires  $B_{3g}$  et  $B_{3u}$ , les bandes de conduction sont issues des orbitales moléculaires  $B_{1g}$ .

La principale modification est le changement d'occupation des bandes  $B_{1g}$  qui contiennent un électron dans les composés d'insertion. Il y a donc eu transfert de charge entre l'alcalin inséré et les molécules dans la maille, induisant les changements suivants :

- apparition d'un caractère métallique, la densité d'état étant non nulle au niveau de Fermi ;
- distorsion des bandes de valence  $B_{3u}$  : le gap entre l'énergie au point central de la zone de Brillouin et l'énergie au point  $P$  passe de 0,01 eV dans le cristal moléculaire (figure 8) à une valeur nulle dans le composé d'insertion. Il en résulte un aplatissement des bandes le long de  $\Gamma P$ .

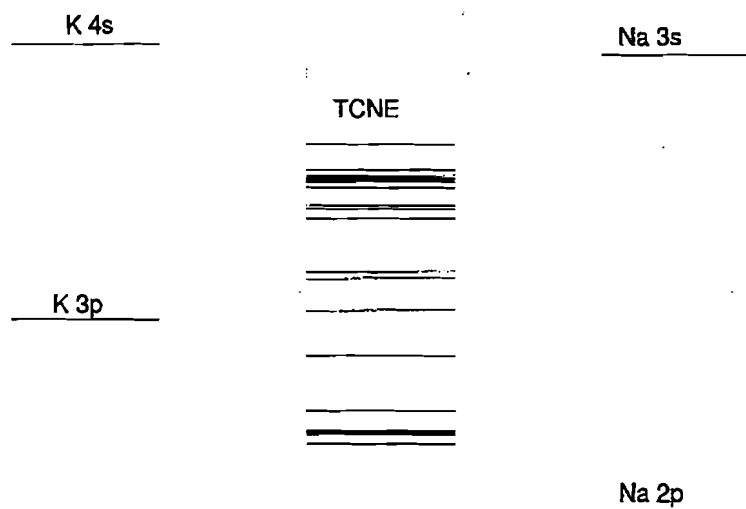
Les contributions atomiques à la densité d'états des composés d'insertion sont représentées sur les figures 15 et 16. Elles sont identiques à celles observées dans le cas du cristal moléculaire (figure 10). Les densités d'état des bandes de valence et de conduction proviennent essentiellement des atomes de carbone et d'azote. La contribution des orbitales centrées sur l'alcalin est quasi - nulle. Cela signifie que l'interaction entre l'atome inséré et les molécules dans la maille est essentiellement ionique.

#### \*Comparaison entre $K(TCNE)_3$ et $Na(TCNE)_3$

Les structures de bandes des deux composés d'insertion diffèrent essentiellement dans l'allure des bandes de conduction  $B_{1g}$  au point central de la zone de Brillouin : l'énergie y est supérieure à l'énergie de Fermi dans le composé  $Na(TCNE)_3$  et en dessous du niveau de Fermi dans le composé  $K(TCNE)_3$ . La différence susmentionnée provient probablement du taux de transfert de charge différent dans les deux composés (100% pour le potassium et 40% pour le sodium). La différence des taux de transfert de charge provient des premiers potentiels d'ionisation des atomes insérés (4 eV pour le potassium, 5 eV pour le sodium).

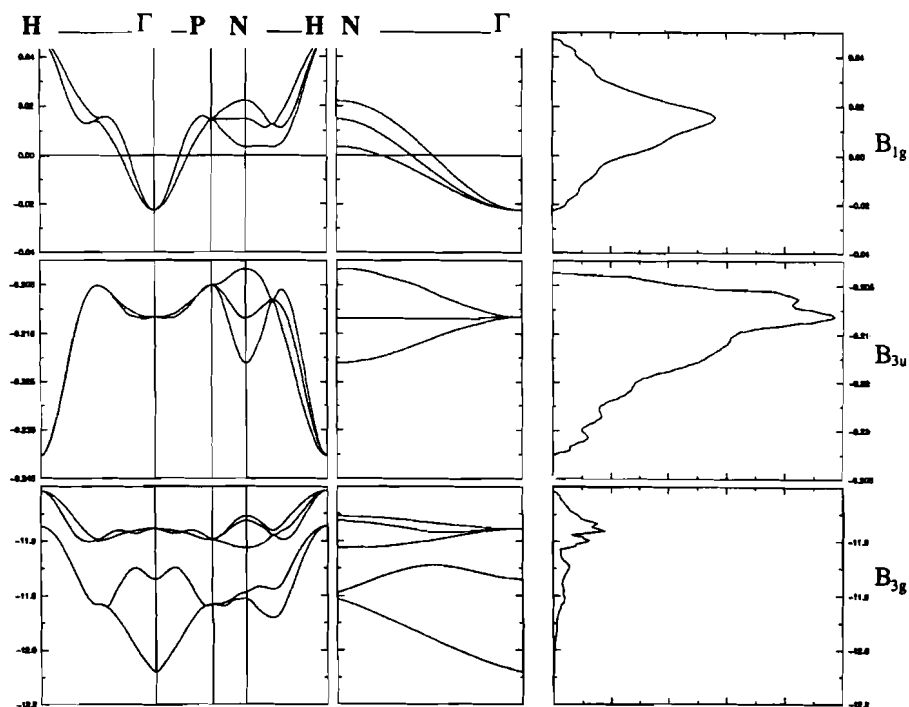
Les niveaux non ionisés du sodium forment dans le composé  $Na(TCNE)_3$  des bandes étroites localisées sur l'alcalin et attribuées au coeur du composé d'insertion. Les bandes de valence de  $Na(TCNE)_3$  proviennent toutes du recouvrement des orbitales moléculaires du TCNE ; étant donné la faible extension spatiale de ces OM, les électrons de valence de  $Na(TCNE)_3$  sont localisées sur les molécules dans la maille. Dans  $K(TCNE)_3$ , les orbitales 1s, 2s, 3s et 2p forment six bandes profondes localisées sur l'atome de potassium et appartenant aux niveaux de coeur du composé d'insertion. Les orbitales 3p par contre, sont à l'origine de trois bandes appartenant à la valence du composé d'insertion ; en effet, les niveaux 3p du potassium possèdent des énergies comparables à celles des niveaux profonds de valence de la molécule de TCNE (figure 17). Le potassium apporte

donc une contribution à la valence de  $K(TCNE)_3$ . Les orbitales 3p ne se recouvrant pas avec les orbitales moléculaires, les bandes p restent localisées sur l'atome inséré.



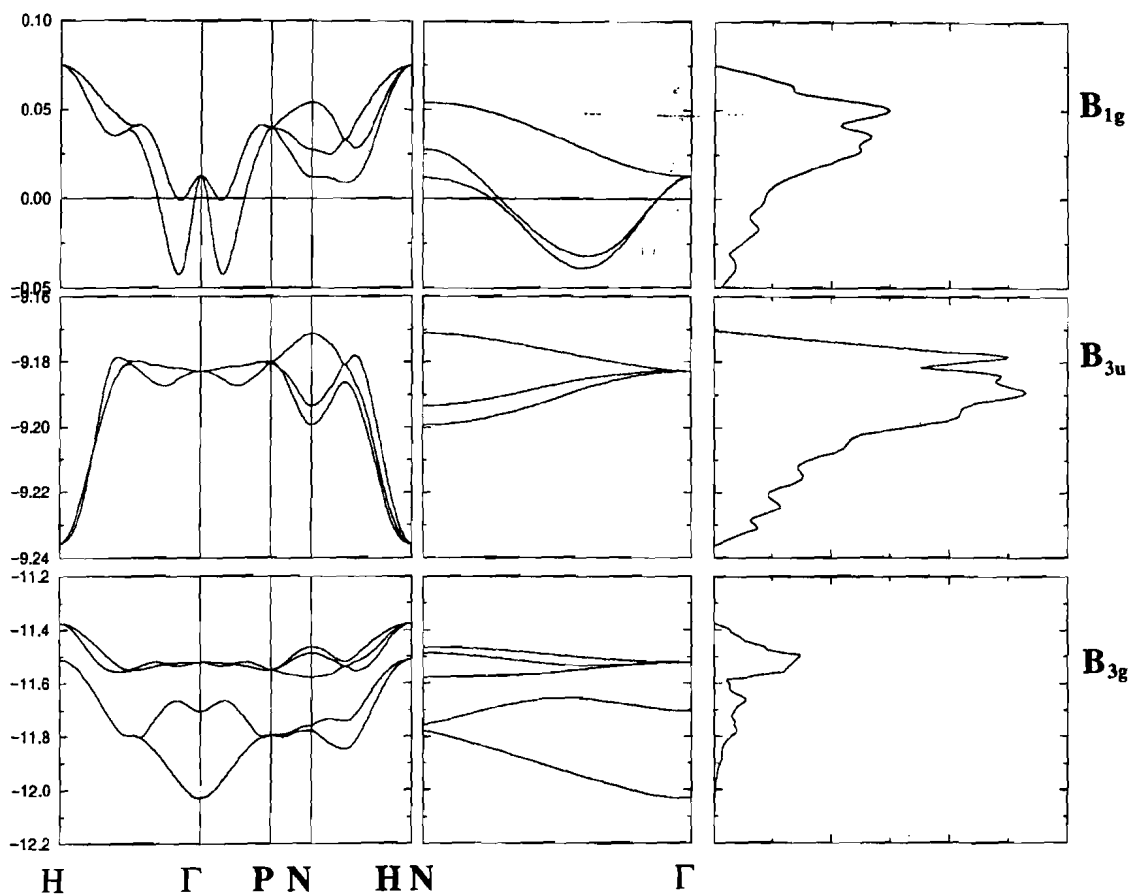
**FIGURE 17**

Niveaux énergétiques du potassium, du sodium et de la valence du TCNE.

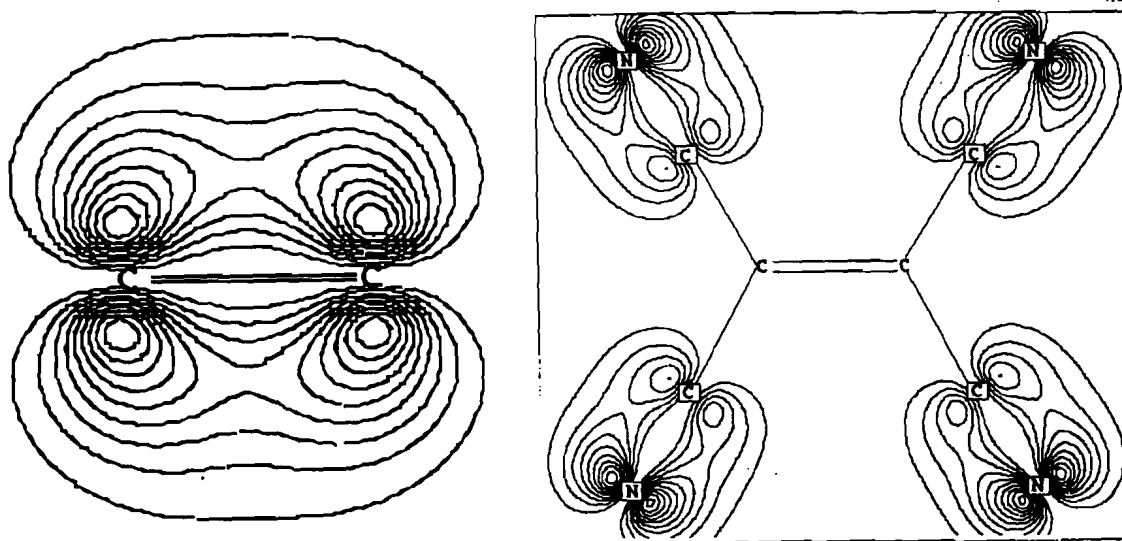


**FIGURE 11**

Structure de bandes et densité d'états de  $K(TCNE)_3$ .  
(Ordonnées : énergies en eV - Energie de Fermi à 0.0 eV).



**FIGURE 12**  
 Structure de bandes et densité d'états de  $\text{Na}(\text{TCNE})_3$ .  
 (Ordonnées : énergies en eV - Energie de Fermi à 0.0 eV).

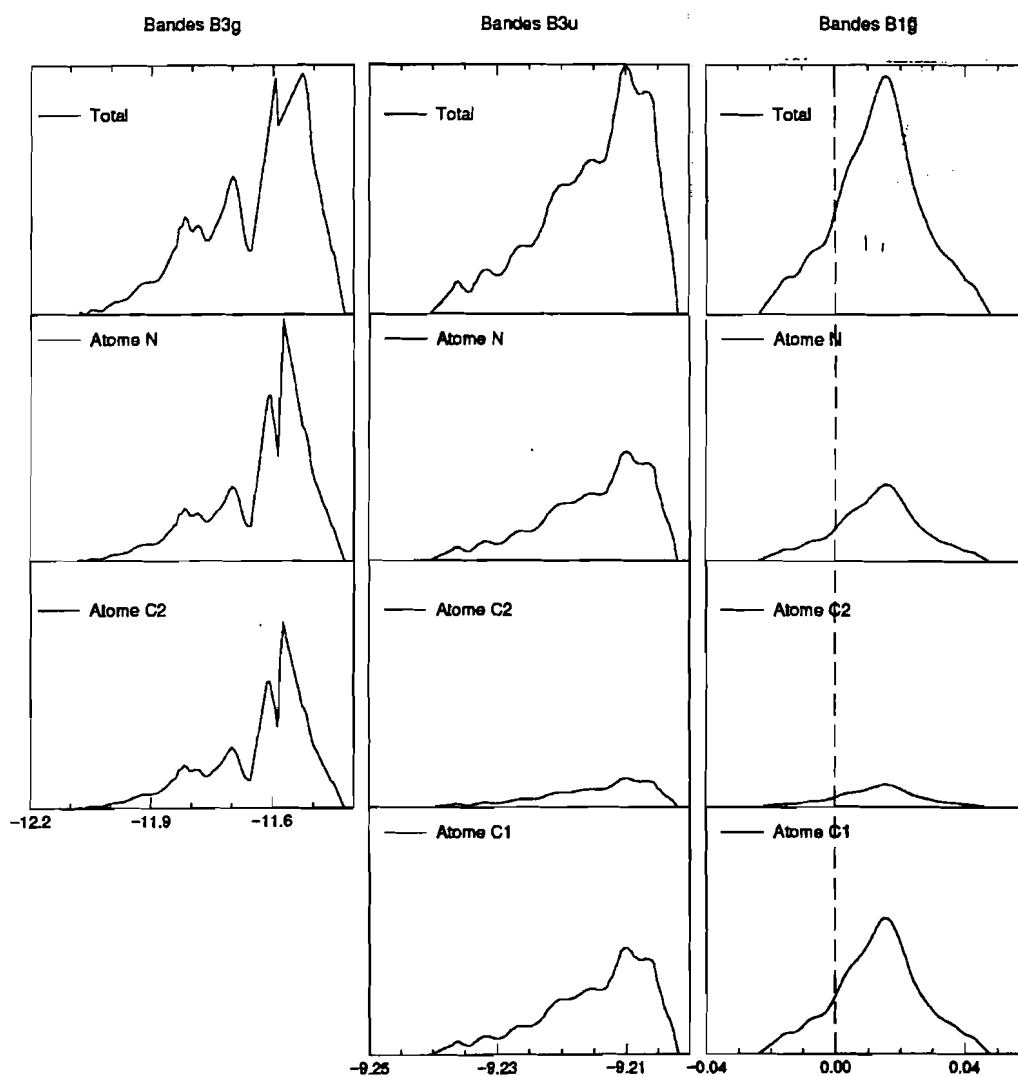


**FIGURE 13**  
 Densités de charge des bandes de valence de  $\text{K}(\text{TCNE})_3$ .  
 A gauche : Bandes HOMO  $B_{3u}$ .  
 A droite : Bandes HOMO  $B_{3g}$ .  
 (Contours à  $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ )



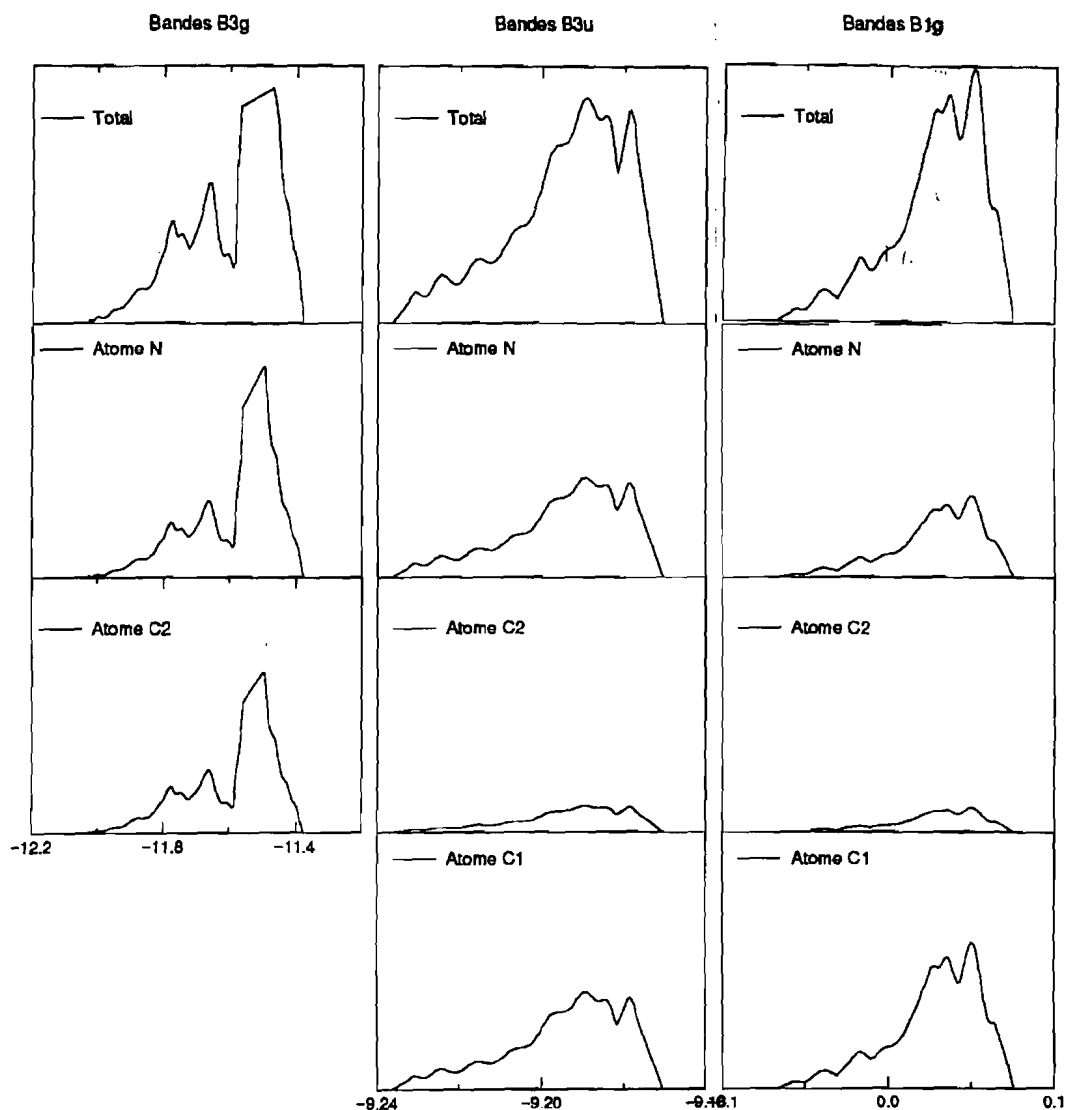
**FIGURE 14**

Densités de charge des bandes de conduction.  
 A gauche : bandes de conduction de  $K(TCNE)_3$ .  
 A droite : bandes de conduction de  $Na(TCNE)_3$ .  
 (Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )



**FIGURE 15**

Contributions atomiques à la densité d'états de  $K(TCNE)_3$ .  
 (Abcisses : énergies en eV - Energie de Fermi à 0.0 eV).



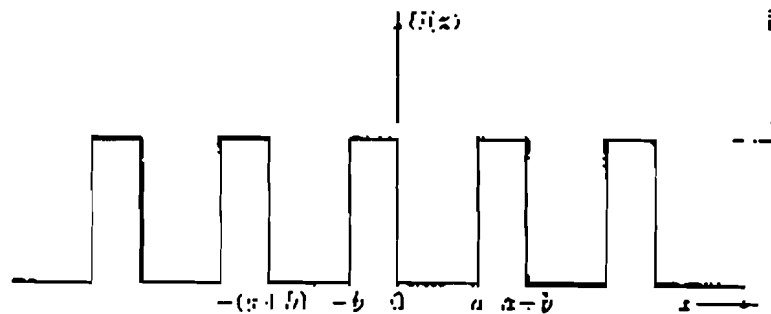
**FIGURE 16**  
Contributions atomiques à la densité d'états de  $\text{Na}(\text{TCNE})_3$ .  
(Abcisses : énergies en eV - Energie de Fermi à 0.0 eV).

### \*Mécanismes de conduction dans les composés d'insertion

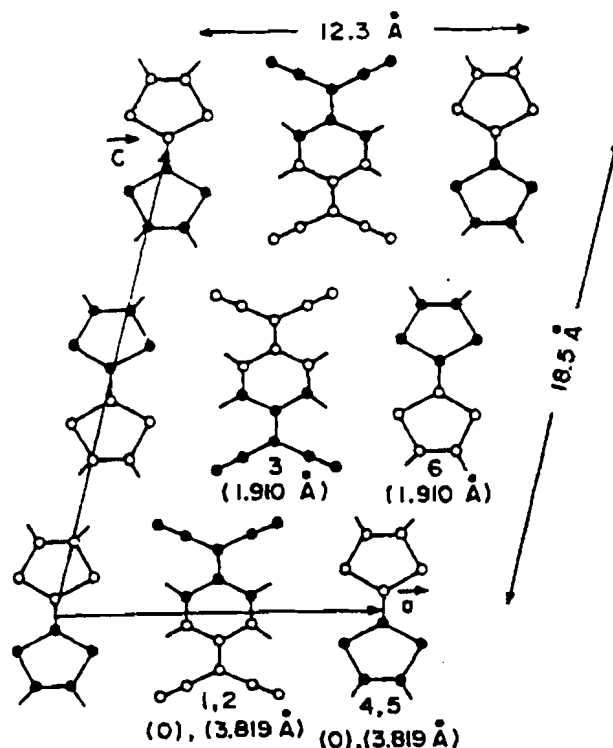
La structure de bandes des composés d'insertion montre que l'électron de valence de l'alcalin est transféré vers une bande localisée en des régions bien définies de la maille cristalline (les doubles liaisons éthyléniques). La métallicité des composés  $\text{K}(\text{TCNE})_3$  et  $\text{Na}(\text{TCNE})_3$  provient de l'équivalence par symétrie des molécules de TCNE dans la maille. En effet, le transfert de charge n'a pas de direction privilégiée, l'électron est partagé par trois molécules. Les faibles recouvrements entre les molécules ainsi que la distance les séparant entraînent l'existence de barrières de potentiel élevées. Le potentiel cristallin se présente sous la forme de puits localisés sur les doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et séparés par des barrières. La conduction s'effectue par conséquent par effet tunnel à travers ces puits de potentiel, comme dans le modèle de Kronig-Penney (figure 18).

Ce processus de conduction diffère de celui observé dans d'autres complexes métalliques donneur - accepteur tel que TTF-TCNQ. TTF-TCNQ est un complexe  $\pi-\pi^*$  de molécules planes qui

à l'état solide, se présente sous forme de chaînes d'empilement de molécules de type D (donneur) alternées avec des molécules de type A (accepteur) (figure 19). TCNQ est un bon accepteur d'électrons formant (comme le TCNE) des sels ioniques avec des alcalins (notamment le potassium). D'autre part, TTF est un donneur d'électrons. Le transfert de charge est de 0,69 électrons par molécule de TTF vers TCNQ. La conductivité dans ce complexe provient de l'existence de deux bandes partiellement remplies, formées à partir de l'orbitale de plus haute énergie dans TTF et de la LUMO de TCNQ. Le recouvrement entre les molécules appartenant à une même chaîne est plus élevé, la structure de bandes acquiert un caractère unidimensionnel, l'électron se meut à l'intérieur d'une même chaîne.



**Figure 18**  
Puits de potentiel carré dans le modèle de Kronig-Penney unidimensionnel.



**Figure 19**  
Structure alternée de TTF-TCNQ (référence 36)

## IV.3°/ DENSITES ELECTRONIQUES

### IV.3.1°) Densités de charge

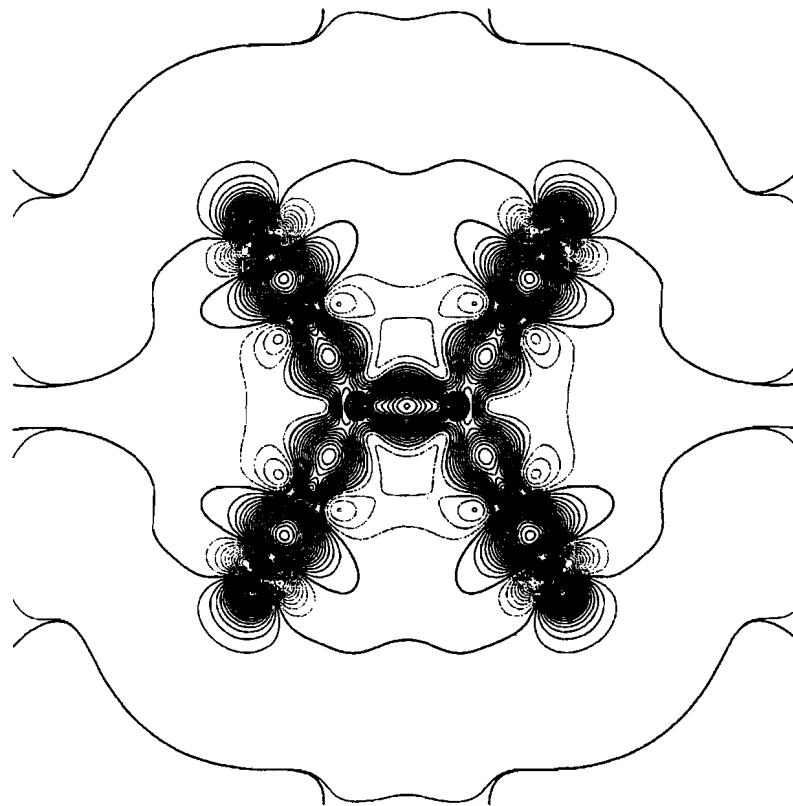
#### a°) La molécule isolée

Les figures 20, 21 et 22 donnent l'allure de la densité de déformation de la molécule de tetracyanoéthylène dans le plan moléculaire et dans des plans perpendiculaires à celui-ci. La densité de déformation est obtenue en soustrayant de la densité totale de la molécule, celle de la promolécule construite à partir d'atomes sans interactions. Elle donne des informations sur la redistribution électronique faisant suite à la formation de la molécule. La construction de la promolécule peut s'effectuer soit avec des atomes hybridés, soit en considérant un nuage électronique à symétrie sphérique. On parle alors dans le premier cas d'atomes préparés. Dans ce travail, nous avons utilisé une promolécule constituée d'atomes non préparés.

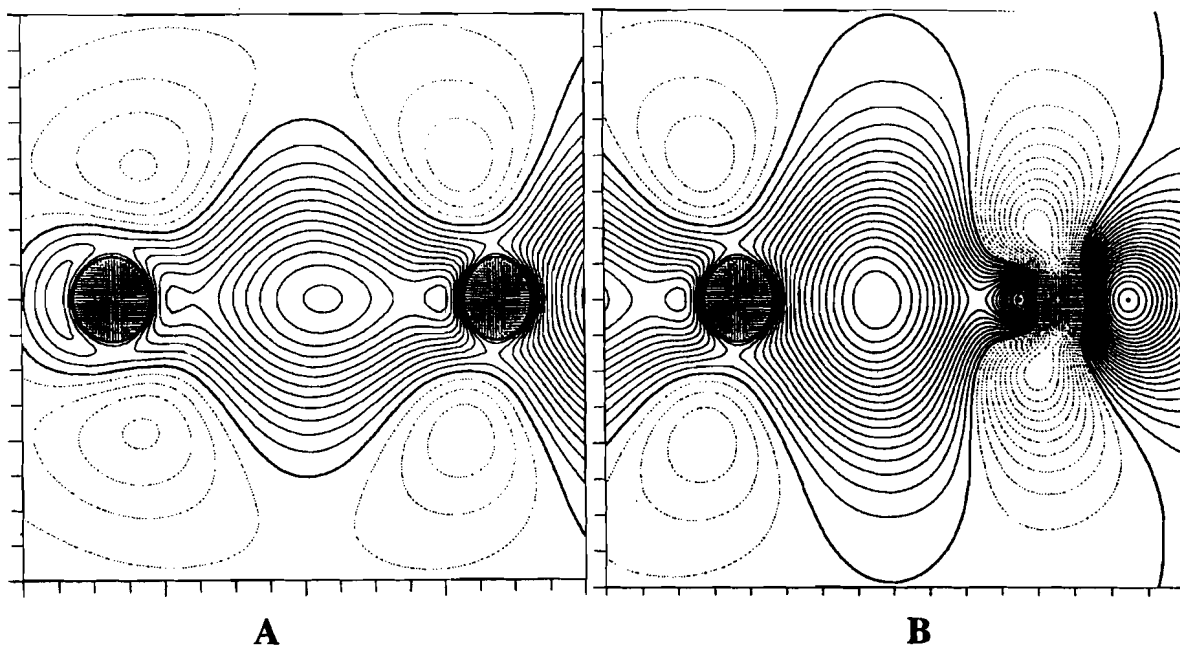
La figure 20 décrit le comportement des électrons  $\sigma$ . On peut y distinguer les liaisons s'établissant entre les atomes à travers les pics de densité :  $0,6 \text{ e}/\text{\AA}^3$  le long de la liaison simple carbone - carbone,  $0,7 \text{ e}/\text{\AA}^3$  pour la double liaison éthylénique et  $0,9 \text{ e}/\text{\AA}^3$  le long de la triple liaison CN. La paire libre associée à l'azote est visible avec un pic de densité de  $1,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . La densité  $\sigma$  de la liaison cyanure est étendue suivant la direction perpendiculaire à la liaison et polarisée vers l'atome d'azote.

La densité  $\pi$  est représentée sur les figures 21 et 22. On constate que les liaisons entre les atomes de carbone possèdent une densité plus étendue le long des directions perpendiculaires au plan moléculaire ; la densité de la liaison simple possède une symétrie cylindrique. La liaison CN a une densité cylindrique dans le plan  $\pi$  passant par le centre de la liaison, anisotrope dans le plan  $\pi$  contenant la liaison.

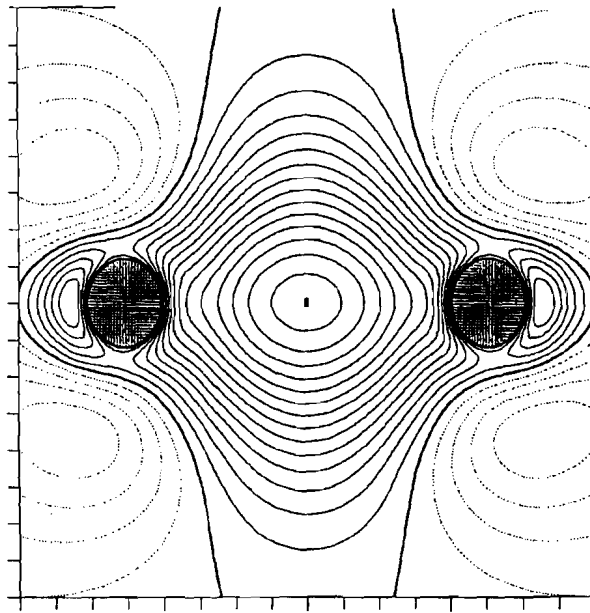
Ces observations coïncident avec celles effectuées par Becker & al<sup>11</sup> excepté pour la valeur du pic de densité de la paire libre. Ces auteurs ont reconstruit la densité de déformation à partir des facteurs de structure mesurés sur le cristal cubique de TCNE. Ils trouvent un pic de  $0,4 \text{ e}/\text{\AA}^3$  pour la paire libre. La différence avec le présent calcul provient en partie des effets solide mais aussi de l'imprécision sur des mesures datant de vingt ans.



**Figure 20**  
**Densité de déformation dans le plan moléculaire.**  
*(Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )*







**C**

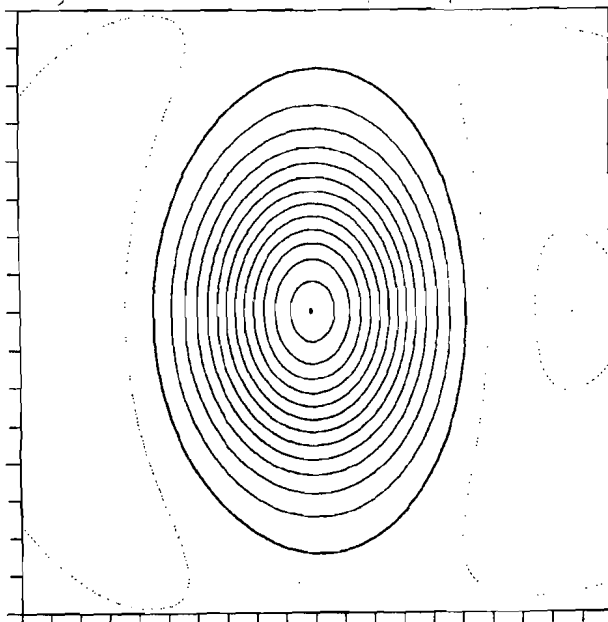
**Figure 21**

Densité de déformation dans les plans  $\pi$  contenant les liaisons.  
(Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )

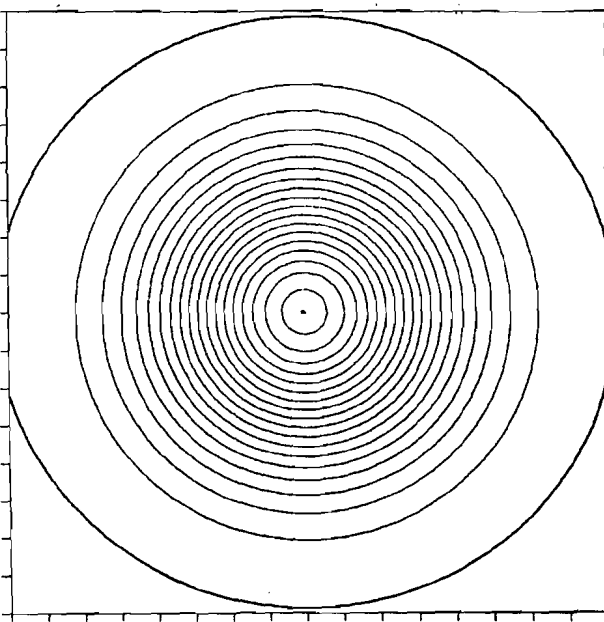
**A** : à travers la liaison simple C-C.

**B** : à travers la liaison triple  $C\equiv N$ .

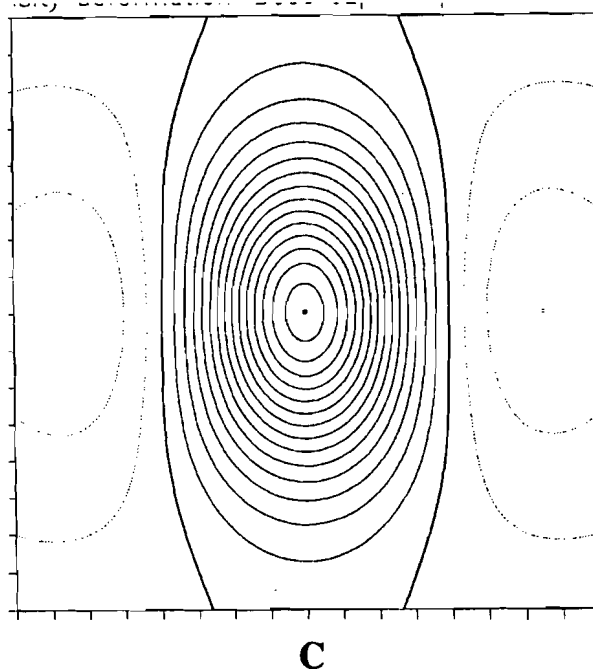
**C** : à travers la liaison double  $C=C$ .



**A**



**B**



**Figure 22**  
 Densité de déformation dans les plans  $\pi$  perpendiculaires aux liaisons.  
**A** : à travers la liaison simple C-C.  
**B** : à travers la liaison triple  $C\equiv N$ .  
**C** : à travers la liaison double C=C.  
 (Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )

### *b°) Le cristal moléculaire*

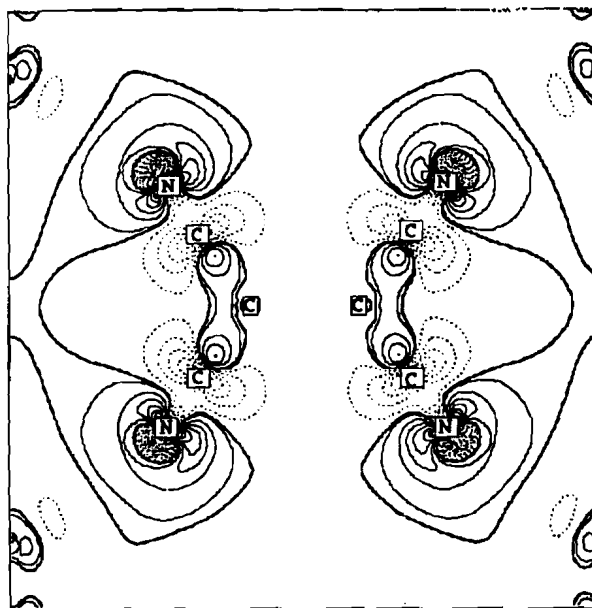
Les interactions entre les molécules dans le cristal sont essentiellement de nature électrostatique. La molécule possédant un centre de symétrie, elles sont de type quadrupole - quadrupole. Comme l'a montré l'étude de la structure de bandes, les recouvrements entre les molécules sont faibles ; il en résulte que la densité totale du cristal est organisée en « paquets » localisés dans les régions proches des molécules, pratiquement nulle dans les régions intermédiaires. Les molécules gardent approximativement leur identité, l'effet de l'environnement cristallin se manifestant par des phénomènes de polarisation de la densité aux alentours des molécules. Cet effet est mis en évidence par la densité d'interaction obtenue en soustrayant de la densité totale du cristal, celle des molécules non - interagissantes. La densité d'interaction, calculée dans le plan 100 du cristal, est représentée sur la figure 23. On y aperçoit la redistribution électronique dans le plan  $\sigma$  d'une molécule et dans le plan  $\pi$  contenant la double liaison éthylénique.

Dans le plan  $\sigma$ , la densité d'interaction est positive le long de la liaison simple, négative le long de la triple liaison cyanure ainsi qu'aux abords de l'atome d'azote dans la région de la paire libre. Elle redevient positive dans les régions plus éloignées ; le nuage de densité positive d'interaction est asymétrique, polarisée aux abords de l'atome d'azote vers le bras opposé  $C-C\equiv N$ .

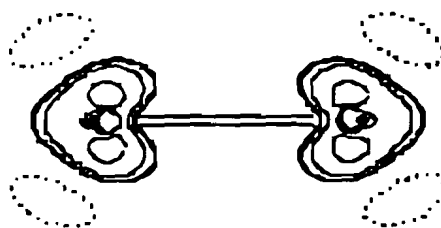
Dans le plan  $\pi$ , les contours positifs de la densité d'interaction sont localisés sur l'atome de carbone, légèrement polarisés en direction du site (0,0,0). La présence de contours négatifs indique une contraction de la densité  $\pi$  de la molécule.

Pour comprendre le comportement précédemment décrit de la densité d'interaction, observons l'empilement des molécules sur une face du cristal (figure 24). Leur disposition est telle que les bras  $N\equiv C-C=C-C\equiv N$  de chaque molécule embrassent les liaisons éthyléniques des molécules voisines. Les atomes de carbone participant à la double liaison  $C=C$  sont le siège d'une déplétion de charge. Il en résulte un potentiel local attractif, qui agit sur la répartition électronique fortement polarisable de la triple liaison  $C\equiv N$  ; d'où un flux de densité vers les abords internes de la molécule qui induit une diminution le long de CN.

Les effets de l'environnement cristallin sont faibles, le contour maximal de densité d'interaction est de  $0,05 e/\text{\AA}^3$ , situé dans la région de la paire libre. On peut suspecter une diminution de l'intensité du pic en cet endroit, ce qui permet de retrouver en partie le résultat de Becker & al<sup>11</sup>.



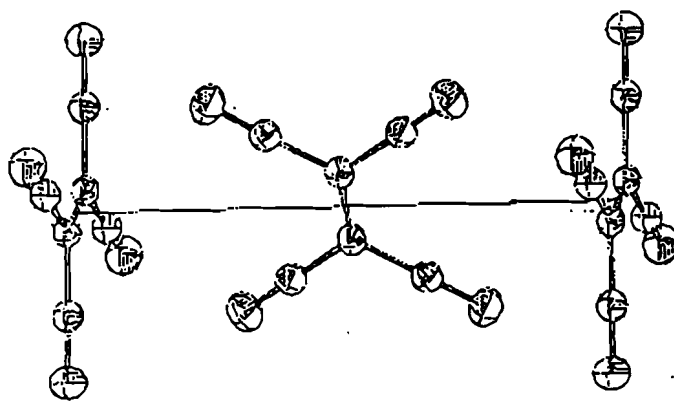
a. Dans le plan  $\sigma$  d'une molécule dans la maille.



b. Dans le plan  $\pi$  contenant la double liaison  $C=C$  d'une molécule dans la maille.

#### FIGURE 23

Densité d'interaction du cristal cubique de TCNE.  
(Contours à  $0,005 e/\text{\AA}^3$ )



**FIGURE 24**

Empilement de trois molécules centrées sur les sites 0,1/2,0 ; 1/2,1/2,0 et 1,1/2,0.

### c°) Les composés d'insertion

L'étude de la structure de bandes des composés d'insertion a mis en évidence les phénomènes suivants :

- transfert de charge de l'alcalin vers les molécules ; ce transfert est total pour  $K(TCNE)_3$ , partiel pour  $Na(TCNE)_3$ . Il s'effectue essentiellement vers l'atome de carbone de la double liaison éthylénique et confère un caractère métallique aux composés d'insertion ;

- les recouvrements entre les orbitales de l'alcalin et celles des molécules sont faibles. Par conséquent, l'interaction molécules - alcalins est essentiellement ionique, sans caractère covalent.

Les modifications sur la densité de charge générées par l'insertion des alcalins apparaissent dans la fonction (densité totale du composé d'insertion - densité totale du TCNE cubique - densité de l'atome inséré). Cette densité d'interaction est représentée dans le plan  $\sigma$  d'une molécule pour les deux composés d'insertion sur la figure 25. Dans le plan  $\pi$  contenant la double liaison éthylénique, elle est représentée sur la figure 26.

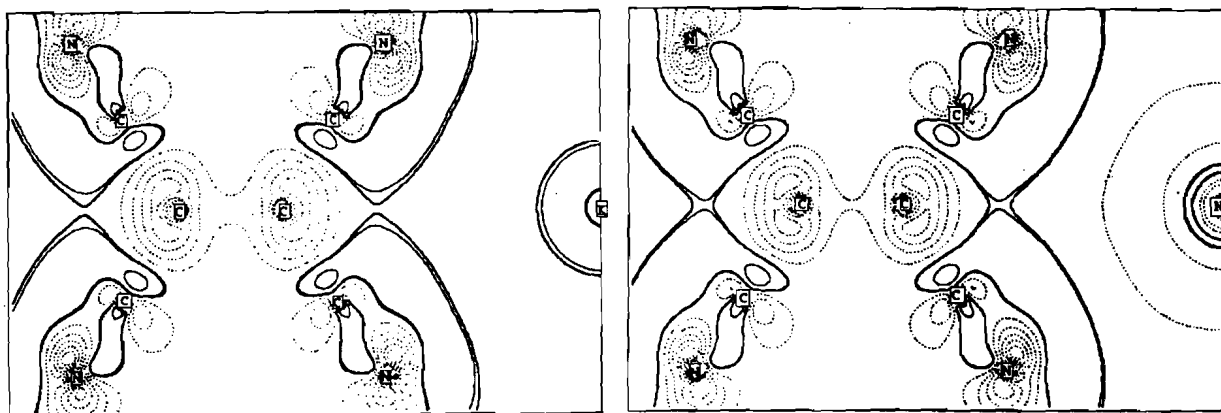
Dans la région proche du site d'insertion, on observe aussi bien pour  $K(TCNE)_3$  que pour  $Na(TCNE)_3$ , une contraction du coeur de l'alcalin. Elle est due au transfert de charge. En effet, l'ionisation de l'orbitale de valence de l'atome inséré diminue l'écrantage ressenti par les électrons non ionisés ; la probabilité de présence augmente par conséquent dans les régions proches du noyau.

Dans le plan  $\sigma$  de la molécule, on constate une déplétion de densité le long de la double liaison éthylénique, sur les atomes de carbone et d'azote et dans la région de la paire libre. La densité d'interaction est positive le long de la triple liaison cyanure et aux abords externes de la molécule. Dans cette dernière zone, la densité d'interaction est polarisée en direction de l'alcalin. Cependant, elle demeure globalement négative dans le plan  $\sigma$ . En effet, le contour positif maximal est de  $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , le maximum des contours négatifs est (en valeur absolue) supérieur à  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Il y a donc diminution globale de densité dans le plan  $\sigma$ , et peuplement des plans  $\pi$ . C'est ce qui apparaît sur la figure 26 ; les contours positifs de densité d'interaction sont localisés sur les atomes de carbone de la double liaison éthylénique et polarisés en direction de l'alcalin.

La densité d'interaction dans les plans  $\sigma$  et  $\pi$  est localisée dans les régions proches des molécules et aux abords du site (0,0,0). Il n'apparaît aucun contour caractéristique d'un recouvrement entre orbitales moléculaires et atomiques, confirmant le faible caractère covalent de l'interaction alcalin - molécules. L'attraction électrostatique du cation se manifeste par une polarisation de la densité en direction de l'atome inséré, le transfert de charge par un flux de densité du plan  $\sigma$  vers les plans  $\pi$ . Le transfert de charge s'effectue vers les atomes de carbone de la liaison C=C.

La nature de l'atome inséré apparaît dans les contours autour du site (0,0,0). Aux alentours des molécules, les densités d'interaction des deux composés d'insertion sont identiques. On notera l'intérêt d'une analyse en termes de densité d'interaction qui permet d'expliquer les mécanismes de base de la cohésion alors qu'une simple analyse basée sur les populations de Mulliken ne permet aucune conclusion de ce type.



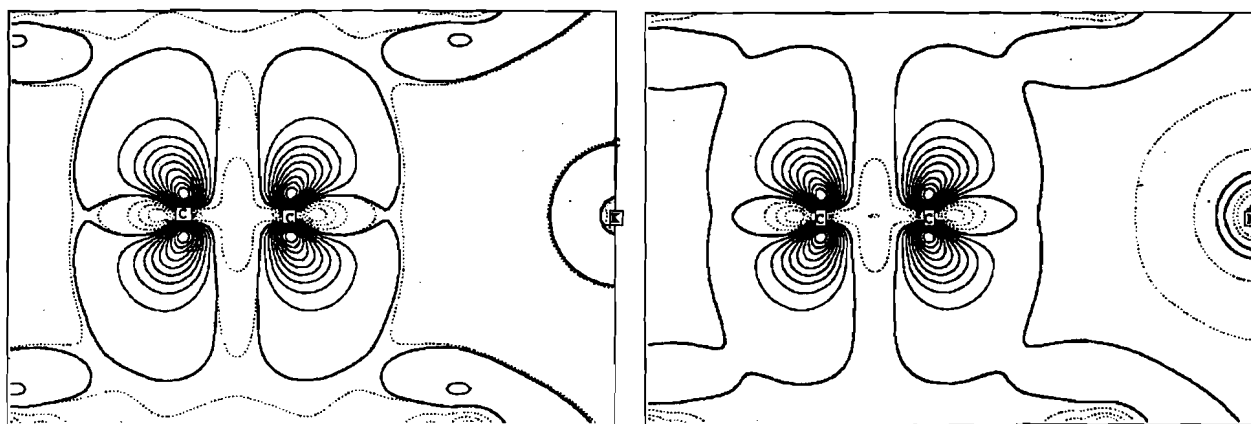
**FIGURE 25**

Densités d'interaction dans le plan moléculaire.

A gauche :  $K(TCNE)_3$  ;

A droite :  $Na(TCNE)_3$  ;

(Contours à  $0,01 e/\text{\AA}^3$ )



**FIGURE 26**

Densités d'interaction dans le plan  $\pi$  contenant la liaison C=C.

A gauche :  $K(TCNE)_3$  ;

A droite :  $Na(TCNE)_3$  ;

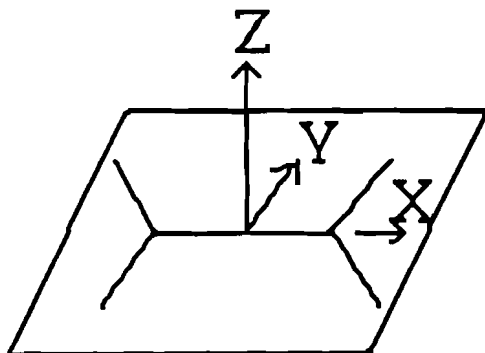
(Contours à  $0,01 e/\text{Å}^3$ )

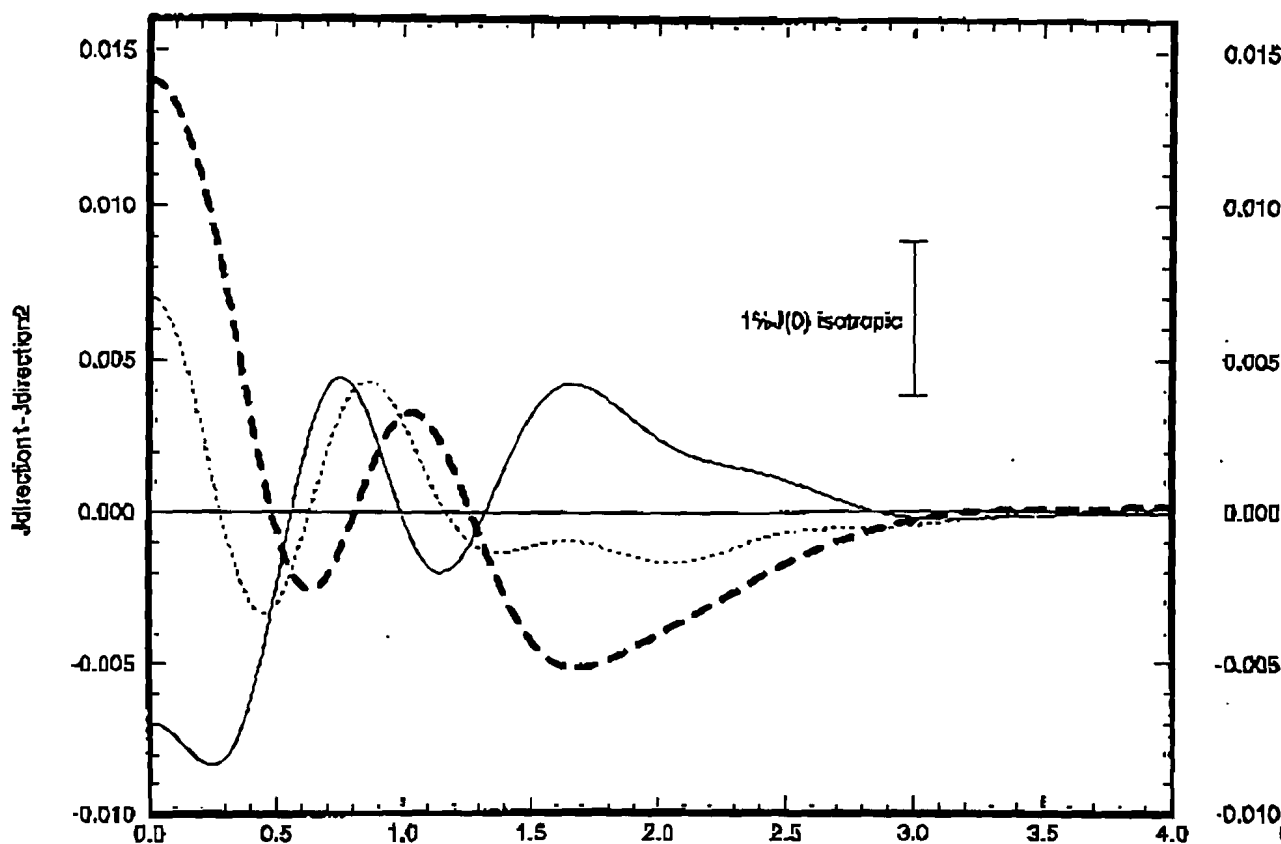
#### IV.3.2°) Densités d'impulsion

##### a°) Anisotropies Compton de la molécule isolée

Les profils Compton de la molécule de TCNE ont été calculés suivant trois directions : deux directions X et Y dans le plan moléculaire respectivement parallèle et perpendiculaire à la double liaison éthylénique, une direction Z perpendiculaire au plan de la molécule (figure 27). Les anisotropies Compton qui en découlent sont représentés sur la figure 27.

On constate que pour les petites valeurs de l'impulsion ( $p < 0,5$  u.a) les profils dans le plan sont supérieurs aux profils suivant l'axe Z. Pour les valeurs intermédiaires de l'impulsion c'est le phénomène inverse qui se produit. Aux grandes valeurs de l'impulsion, les profils Compton sont pratiquement égaux ; ils ne contiennent plus alors que la contribution isotrope des électrons de coeur.



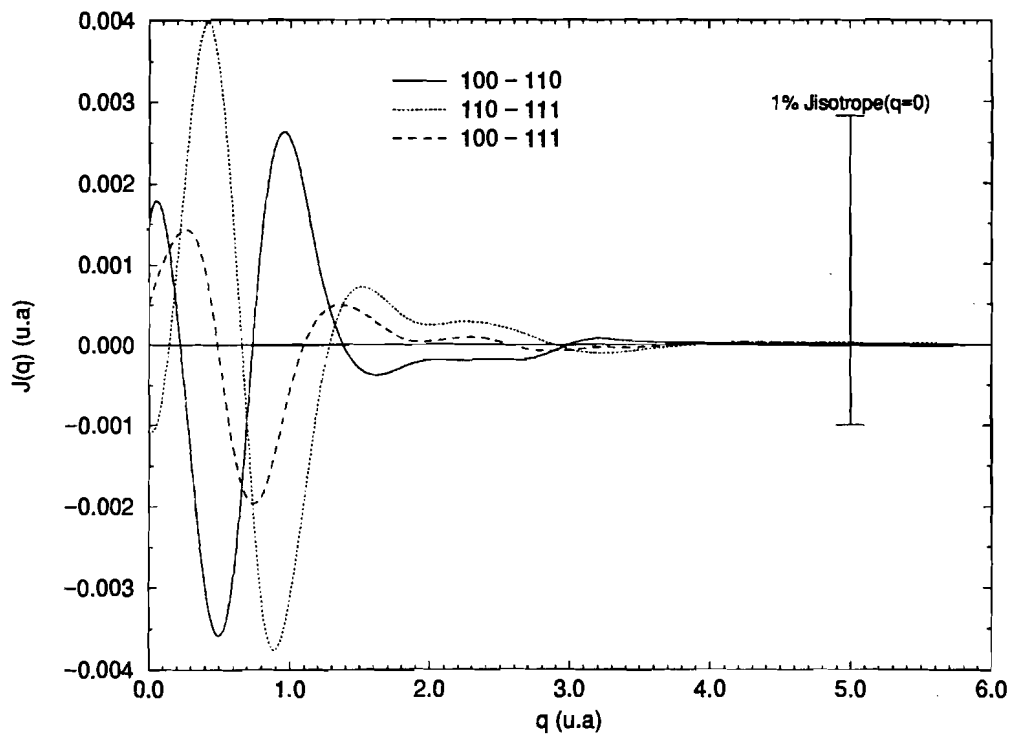


**FIGURE 27**  
 Anisotropies Compton de la molécule isolée.  
 traits pleins : Direction X - Direction Y ;  
 pointillés : Direction X - Direction Z ;  
 tirets : Direction Y - Direction Z.

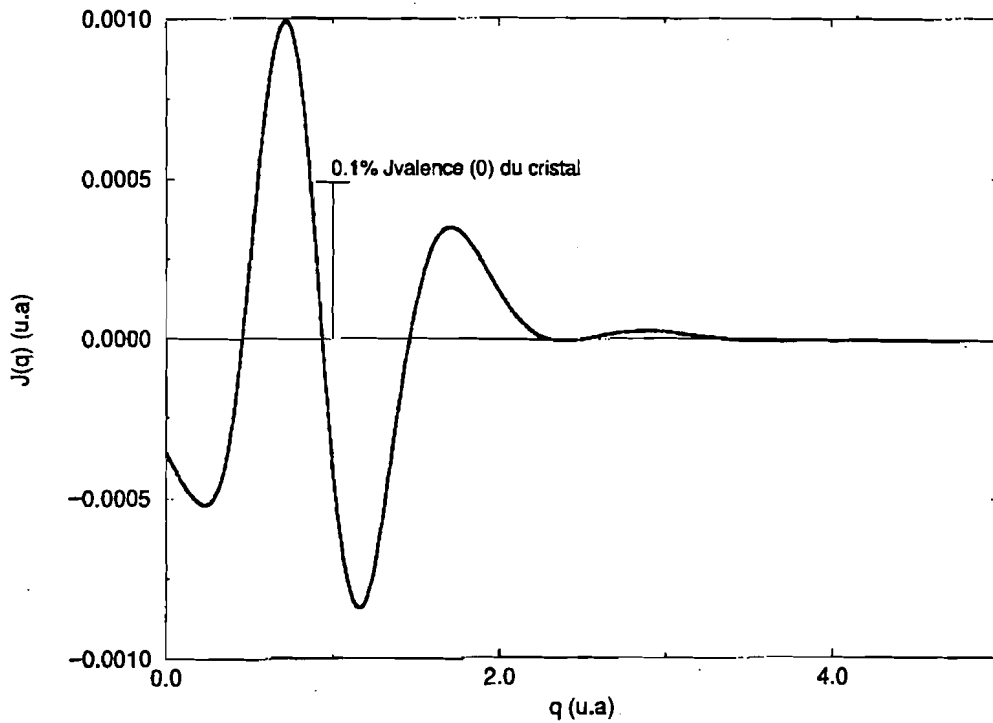
**b°) Profils Compton du cristal cubique de TCNE**

Les profils Compton du cristal moléculaire ont été calculés suivant les directions 100, 110 et 111 de la maille conventionnelle du réseau direct. Les anisotropies qui en résultent sont représentées sur la figure 28. Elles sont faibles, de l'ordre du centième du profil isotrope à  $p=0$  du solide moléculaire. La faiblesse des anisotropies provient de l'empilement des molécules dans la maille. Chaque direction contient toutes les orientations possibles des molécules, conférant aux profils directionnels un caractère fortement isotrope.

La différence entre le profil isotrope du cristal et celui de la phase gazeuse est représentée sur la figure 29 ; c'est l'équivalent dans l'espace des impulsions de la densité d'interaction dans l'espace réel. Les oscillations ont des amplitudes faibles de l'ordre du millièème du profil isotrope à  $p=0$  du cristal. L'environnement cristallin modifie peu la répartition électronique de la molécule dans l'espace des impulsions. Les effets tant dans l'espace des impulsions que dans l'espace réel sont évidemment faibles, à la limite du détectable.



**FIGURE 28**  
Anisotropies Compton du TCNE cubique.



**FIGURE 29**  
Différence entre les profils de valence normalisés à un électron des phases solide et gazeuse du TCNE.



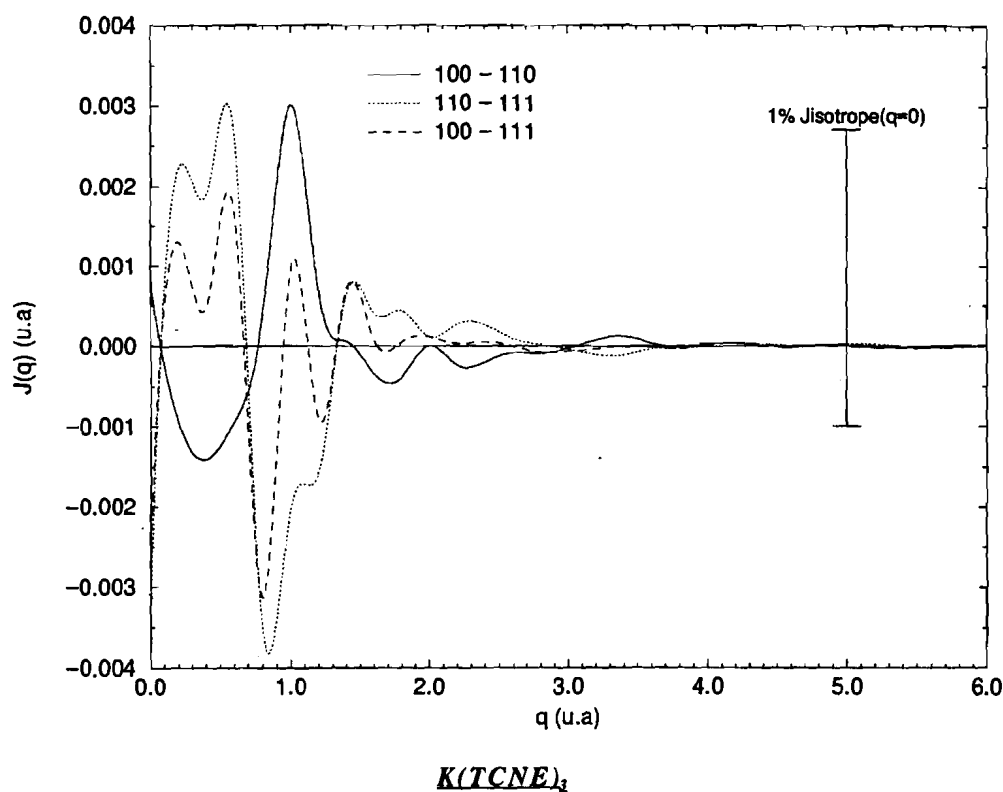
### c°) Profils Compton des composés d'insertion

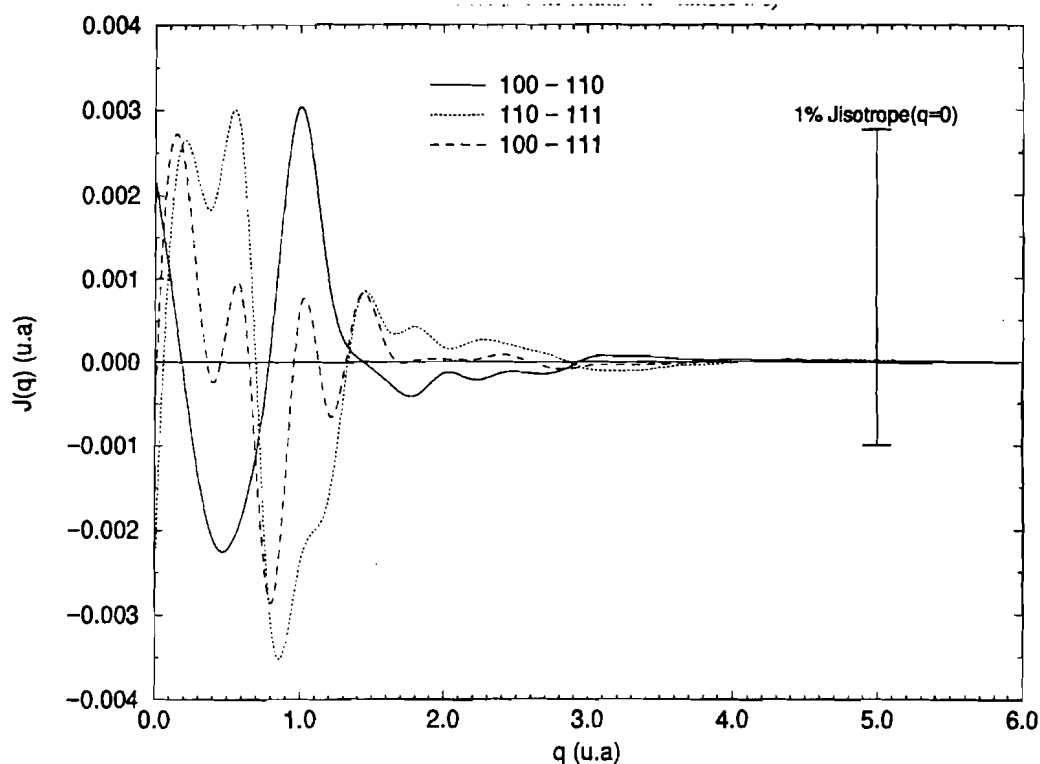
#### \* Anisotropies des profils Compton

Les anisotropies Compton des deux composés d'insertion sont représentées sur la figure 30. Les profils Compton ont été calculés dans les directions 100, 110 et 111 de la maille conventionnelle du réseau direct ; ces directions sont identiques à celles du solide moléculaire.

Les anisotropies sont très faibles, difficilement mesurables avec la résolution expérimentale actuelle. Elles ont un comportement identique pour les deux composés d'insertion.

Dans le cristal moléculaire de TCNE, toutes les directions étaient quasi équivalentes, conférant un caractère isotrope aux profils directionnels. L'insertion des alcalins modifie légèrement la situation. En effet, dans les directions 100 et 110, on rencontre dans les composés d'insertion la configuration molécule - alcalin - molécule ; dans la direction 111 par contre, il n'y a pas d'atomes insérés. Par conséquent, les anisotropies 100-111 et 110-111 se révèlent différentes des anisotropies équivalentes dans le solide moléculaire. L'anisotropie 100-110 dans les deux composés d'insertion est par contre quasi identique à celle du cristal de TCNE : les pics sont situés aux mêmes valeurs de l'impulsion, leurs amplitudes étant légèrement différentes. Suivant 100 et 110, la présence des alcalins perturbe les interactions intermoléculaires. La modification des profils qui en résulte est approximativement la même dans les deux directions et disparaît par conséquent avec la soustraction.





**FIGURE 30**

**Anisotropies Compton des composés d'insertion**

**\* Effets de l'insertion des alcalins sur les profils isotropes**

L'insertion des alcalins entraîne un transfert de charge vers les molécules de tetracyanoéthylène. Le profil partiel de l'électron transféré apparaît dans la différence entre le profil de valence du composé d'insertion et celui du cristal moléculaire. Cette différence est représentée sur la figure 31<sup>(a)</sup>. Elle est positive pour  $p < 3$  u.a et devient légèrement négative au-delà. Elle est du même ordre de grandeur que la valeur du profil isotrope de valence du cristal de TCNE pour une impulsion nulle ; cette différence est donc mesurable.

Si l'on soustrait du profil isotrope du composé d'insertion, la somme des profils isotropes du cristal de TCNE et de l'atome inséré, on obtient une estimation du comportement dans l'espace des impulsions de l'électron transféré relativement à son orbitale de départ. La fonction résultante est le pendant dans l'espace des impulsions de la densité d'interaction dans l'espace réel ; nous l'appellerons profil d'interaction.

Le profil d'interaction, représenté sur la figure 32, est caractérisé par un pic à  $p=0$  particulièrement élevé, de l'ordre de trois fois la valeur à  $p=0$  du profil isotrope du TCNE cristallin. La nature de l'atome inséré est également visible. En effet, la différence entre les pics à  $p=0$  de  $K(TCNE)_3$  et de  $Na(TCNE)_3$  est de l'ordre de la moitié de la valeur à  $p=0$  du profil isotrope du solide moléculaire. Les maxima pour les deux composés d'insertion sont égaux mais situés à des valeurs différentes de l'impulsion. Si l'on compare avec la densité d'interaction, l'effet décrit par le profil d'interaction est plus intense. En effet, le contour maximal de densité d'interaction est de  $0,09 \text{ e}/\text{Å}^3$ , la nature différente des atomes insérés n'apparaissant qu'au voisinage du site (0,0,0).

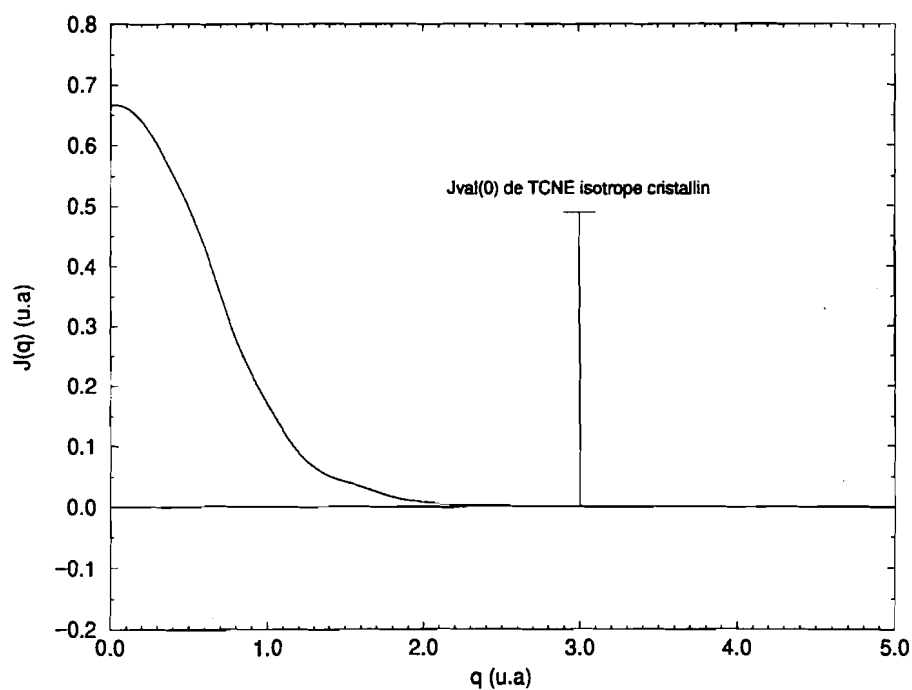
L'électron de valence de l'alcalin est transféré d'une orbitale de symétrie  $s$  vers l'orbitale inoccupée de la molécule de TCNE. La LUMO est anti-liante, formée à partir des orbitales atomiques  $\pi$  centrées sur les atomes de carbone de la double liaison éthylénique. Les orbitales de départ sont plus diffuses que l'orbitale d'arrivée : ainsi que le montre la figure 33, les profils Compton des orbitales  $s$  sont plus hauts aux petites valeurs de l'impulsion que le profil de la LUMO. L'électron est par conséquent transféré d'une zone étendue dans l'espace direct vers une région plus étroite. C'est ce processus que décrit le profil d'interaction.

La différence entre les profils de valence isotopes normalisés des composés d'insertion et celui du cristal de TCNE est représenté sur la figure 34. Le profil Compton isotope de valence normalisé à un décrit le comportement moyen d'un électron dans l'espace des impulsions. Le profil de valence du composé d'insertion comprend la contribution des électrons constituant initialement les bandes de valence du TCNE ainsi que celle de l'électron transféré dans la bande de conduction. La différence susmentionnée permet donc d'estimer approximativement la perturbation induite par le transfert de charge sur la distribution électronique de valence du TCNE.

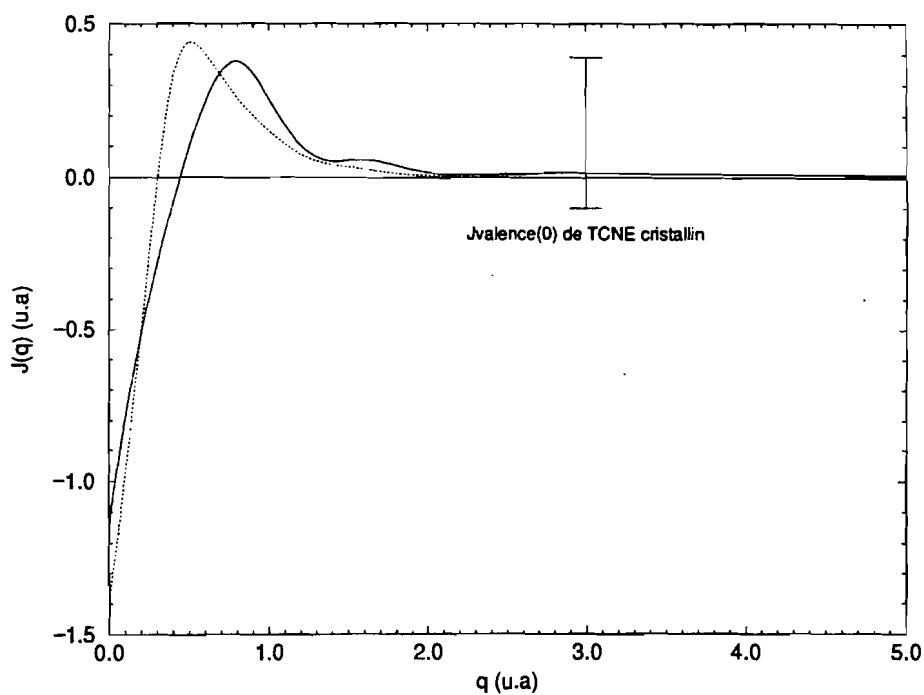
Sur la figure 34<sup>(a)</sup>, on constate que la différence entre les profils est positive aux petites valeurs de l'impulsion ( $p < 3$  u.a) et négative au-delà. Elle est environ de l'ordre du millièrme du profil isotope de valence du TCNE à  $p=0$  ; la distorsion subie par la distribution de valence du TCNE due à la présence de l'alcalin est donc quasiment négligeable dans l'espace des impulsions. Dans l'espace réel, la distorsion de la distribution de valence apparaît plus nettement. En effet, la densité d'interaction des composés d'insertion aux alentours des molécules de TCNE est de l'ordre de  $0,08 e/\text{Å}^3$  ; cette perturbation est certes faible, mais mesurable. La densité de charge est particulièrement sensible aux effets localisés (polarisation, flux de densité, etc.), la densité d'impulsion aux effets diffus. Les contours de densité d'interaction font apparaître les effets de polarisation et de déplétion de densité aux alentours des molécules de TCNE. La faible distorsion dans l'espace des impulsions indique l'absence de phénomènes diffus dans la redistribution électronique de valence du TCNE.

---

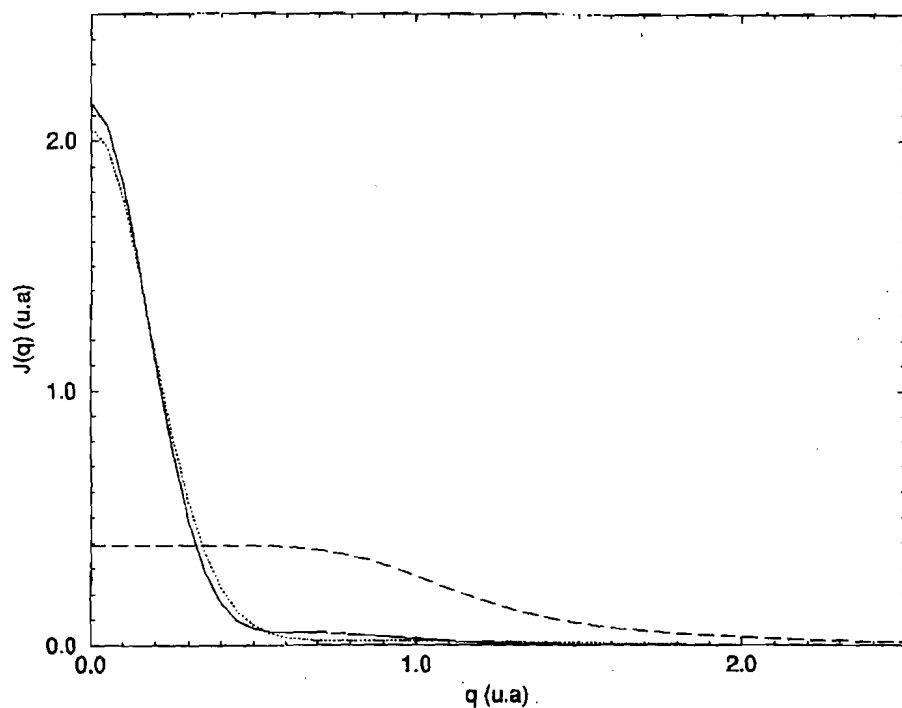
<sup>(a)</sup> Sur les figures 31 et 34, les résultats pour  $K(\text{TCNE})_3$  ne sont pas représentés. Le profil Compton partiel ainsi que la distorsion de la valence du TCNE sont obtenus à partir des profils de valence des composés d'insertion et du TCNE. Ces grandeurs n'ont de sens que si le profil de valence du composé d'insertion est la somme du profil des électrons de valence localisés autour des molécules et du profil de conduction. Dans le cas de  $\text{Na}(\text{TCNE})_3$ , les niveaux non-ionisés du sodium appartiennent au coeur du composé d'insertion; les bandes de valence de  $\text{Na}(\text{TCNE})_3$  proviennent du recouvrement des OM du TCNE. Dans le cas de  $\text{K}(\text{TCNE})_3$ , par contre, une partie du coeur du potassium participe à la valence du composé d'insertion. Pour  $\text{K}(\text{TCNE})_3$  le profil Compton partiel ainsi que la distorsion doivent donc être calculés en prenant le profil de « valence » du composé d'insertion calculé à partir des bandes issues des orbitales moléculaires. Le programme CRYSTAL<sup>31</sup> ne permet pas d'obtenir la contribution de chaque bande au profil Compton. Il nous a donc été impossible d'effectuer cette opération pour  $\text{K}(\text{TCNE})_3$ .



**FIGURE 31**  
**Profil Compton partiel de l'électron transféré dans  $\text{Na}(\text{TCNE})_3$ .**

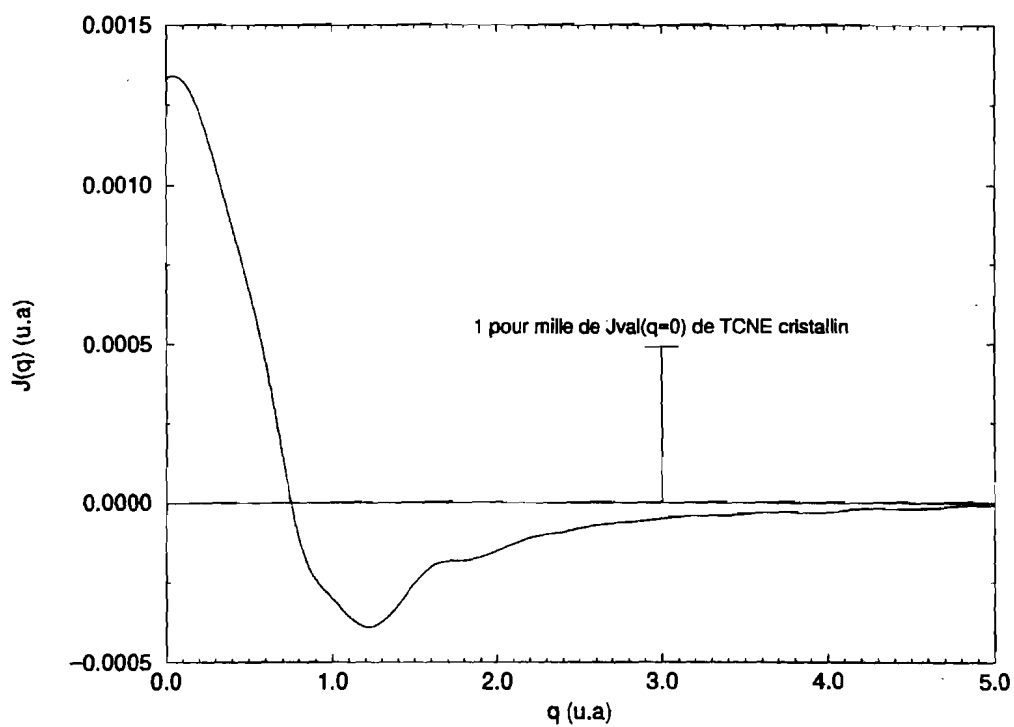


**FIGURE 32**  
**Profils d'interaction des composés d'insertion.**  
**(Traits pleins :  $\text{K}(\text{TCNE})_3$  ; pointillés :  $\text{Na}(\text{TCNE})_3$ )**



**FIGURE 33**

Traits pleins : profil de l'électron 4s du potassium ;  
 Pointillés : profil de l'électron 3s du sodium ;  
 Tirets : densité de probabilité dans l'espace des impulsions de la LUMO du TCNE.



**FIGURE 34**

Distorsion du profil de valence du TCNE dans les composés d'insertion.

### \* Conclusion

L'analyse de la structure de bandes des composés d'insertion nous a conduit à un mécanisme de conduction de type Kronig-Penney. Les profils d'interaction des composés d'insertion confirment cette hypothèse ; en effet, ils décrivent un électron localisé dans une région étroite de l'espace direct. La différence entre les profils de valence des deux composés d'insertion et celui du tetracyanoéthylène, les anisotropies de profils Compton ainsi que la densité d'interaction montrent que la distribution de valence du TCNE est peu perturbée par l'insertion des alcalins. La densité d'interaction confirme le caractère essentiellement ionique de l'interaction molécules - alcalin. Il est donc possible d'imaginer un modèle dans lequel les électrons de conduction se meuvent dans le potentiel des molécules de TCNE et dans le potentiel électrostatique du cation. Le potentiel moléculaire peut être approché par un pseudo - potentiel à l'aide d'une procédure d'affinement (*Pr. Pietro Cortona - communication privée*). Un calcul (DFT + pseudo - potentiel) permettrait alors une estimation de la conductivité des composés d'insertion.

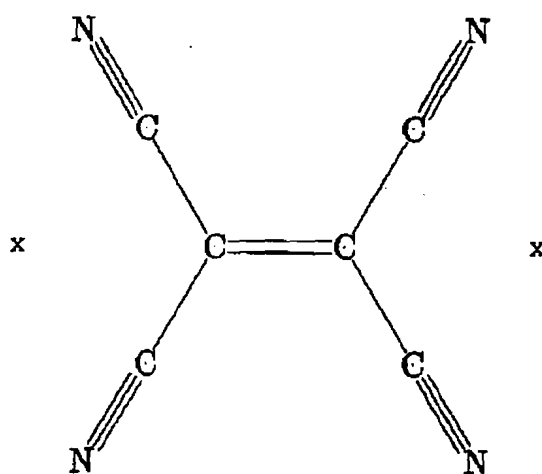
L'étude des densités électroniques fait ressortir l'intérêt d'une analyse combinée densité d'impulsion - densité de charge. La densité d'interaction a mis en évidence les effets électrostatiques sur la répartition électronique : polarisation, flux de densité. Elle nous a également permis de confirmer le caractère essentiellement ionique de l'interaction alcalin - molécules que nous avons pressenti dans l'analyse de la structure de bandes. La densité d'impulsion s'est révélée peu sensible à ces effets localisés. Par contre, le changement de symétrie de l'électron transféré apparaît de façon spectaculaire dans le profil d'interaction. Ainsi, les aspects liés au transfert de charge (attraction électrostatique cation - molécules, peuplement de sites privilégiés, changement de symétrie orbitale) sont révélés soit par la densité de charge, soit par la densité d'impulsion.

### IV.3.3°) Modélisation des composés d'insertion par des clusters. Effets du transfert de charge et des interactions coulombiennes.

Les composés d'insertion du TCNE sont caractérisés par un transfert de charge partiel ou total de l'alcalin vers les molécules. Ce transfert s'effectue vers des sites privilégiés, en l'occurrence les doubles liaisons éthyléniques. La disposition symétrique des molécules entraîne une conduction métallique basée sur un mécanisme d'échange de l'électron entre les sites moléculaires. Il semble a priori raisonnable d'attribuer la redistribution électronique dans les composés d'insertion à l'attraction électrostatique exercée par le cation sur les molécules négativement chargées. En effet, l'étude des densités électroniques a mis en évidence des propriétés ioniques, le mécanisme d'échange n'apparaissant pas.

Pour s'en convaincre, nous avons modélisé les composés d'insertion par des clusters ioniques  $(K^+)_2TCNE^-$  et  $(Na^+)_2TCNE^-$ . La charge négative sur la molécule de TCNE permet de simuler le transfert de charge, les cations les interactions électrostatiques. Afin de préserver la symétrie  $D_{2h}$  de la molécule, les deux cations sont placés vis-à-vis des bras  $N\equiv C-C-C\equiv N$  de la molécule (figure 35). A l'aide de cette modélisation, nous verrons qu'on peut reproduire de façon satisfaisante les résultats du

calcul solide. L'accord obtenu nous permet de considérer un modèle plus simple constitué de deux charges ponctuelles et d'une molécule de TCNE négativement chargée. Dans ce dernier modèle, la nature de l'atome inséré disparaît, les résultats obtenus ne concernent donc que la redistribution électronique subie par le TCNE. Enfin, nous avons essayé de dégager les parts relatives des interactions coulombiennes et du transfert de charge sur le TCNE en considérant l'état anionique  $\text{TCNE}^-$  et le système (charges ponctuelles + molécule de TCNE dans son état fondamental).



**FIGURE 3**  
Configuration géométrique des clusters  $(X^+)_2\text{TCNE}^-$ .

*a° Clusters  $(K^+)_2\text{TCNE}^-$  et  $(Na^+)_2\text{TCNE}^-$*

Ces clusters sont constitués d'une molécule de TCNE négativement chargée et de deux cations disposés de façon symétrique par rapport à la molécule (figure 35). La distance séparant les cations X du centre de la double liaison éthylénique a été prise égale au paramètre de maille du composé d'insertion  $X(\text{TCNE})_3$ .

Les clusters  $(K^+)_2\text{TCNE}^-$  et  $(Na^+)_2\text{TCNE}^-$  sont chargés positivement ; ils ont été calculés à l'approximation Hartree-Fock à l'aide d'une base double - zêta polarisée de Huzinaga - Dunning.

*\* Densités de charge*

Sur les figures 36 et 37 sont présentées les densités d'interaction (densité du cluster - densité de la molécule dans son état fondamental - densité de l'alcalin non ionisé) des clusters dans les plans  $\sigma$  et  $\pi$  de la molécule de TCNE. Les contours de densité d'interaction présentent les mêmes caractéristiques pour les deux clusters  $(K^+)_2\text{TCNE}^-$  et  $(Na^+)_2\text{TCNE}^-$ .

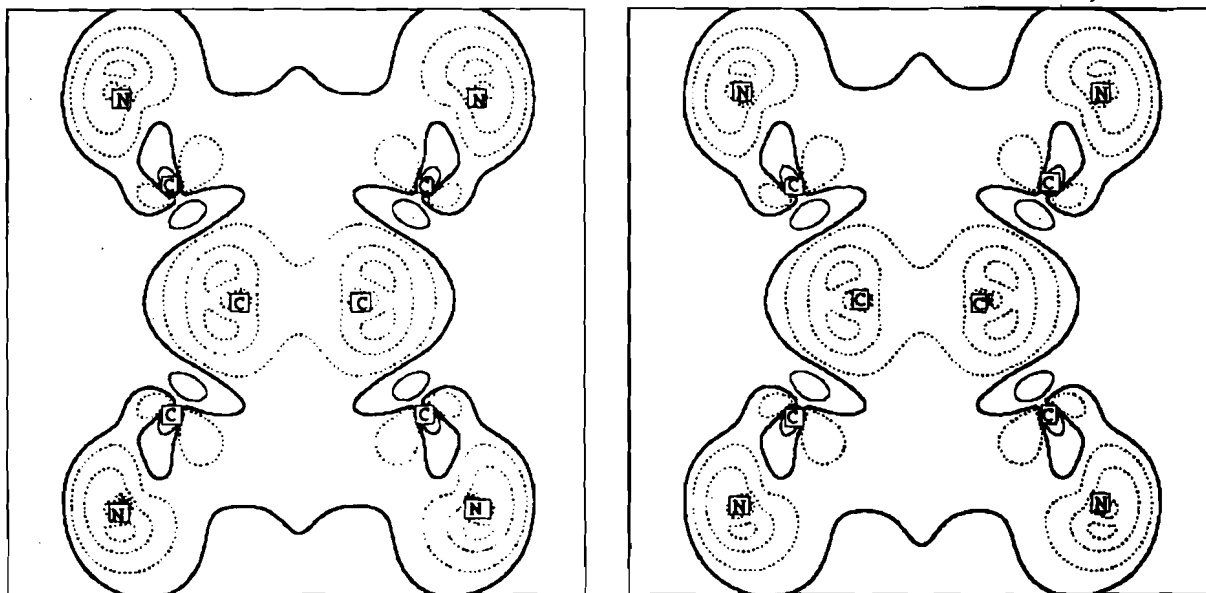
Comme dans le calcul solide (figures 25 et 26), on constate dans le plan  $\sigma$  des déplétions de densité sur les atomes de la molécule, le long de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  et dans la région de la paire libre. La polarisation du nuage électronique en direction des cations est également manifeste. Dans le

plan  $\pi$  passant par la double liaison éthylénique, la densité d'interaction est positive aux abords des atomes de carbone et polarisée en direction des cations conformément à ce que l'on observe pour  $\text{Na}(\text{TCNE})_3$  et  $\text{K}(\text{TCNE})_3$ .

Cependant, la région de densité positive d'interaction positive dans le plan  $\sigma$ , située aux abords externes de la molécule, est plus étendue dans les solides que dans les clusters. De plus, les maxima des contours sont environ trois fois plus élevés dans les clusters aussi bien dans le plan  $\sigma$  que dans le plan  $\pi$  contenant la double liaison éthylénique. Ces différences s'expliquent par deux raisons principales :

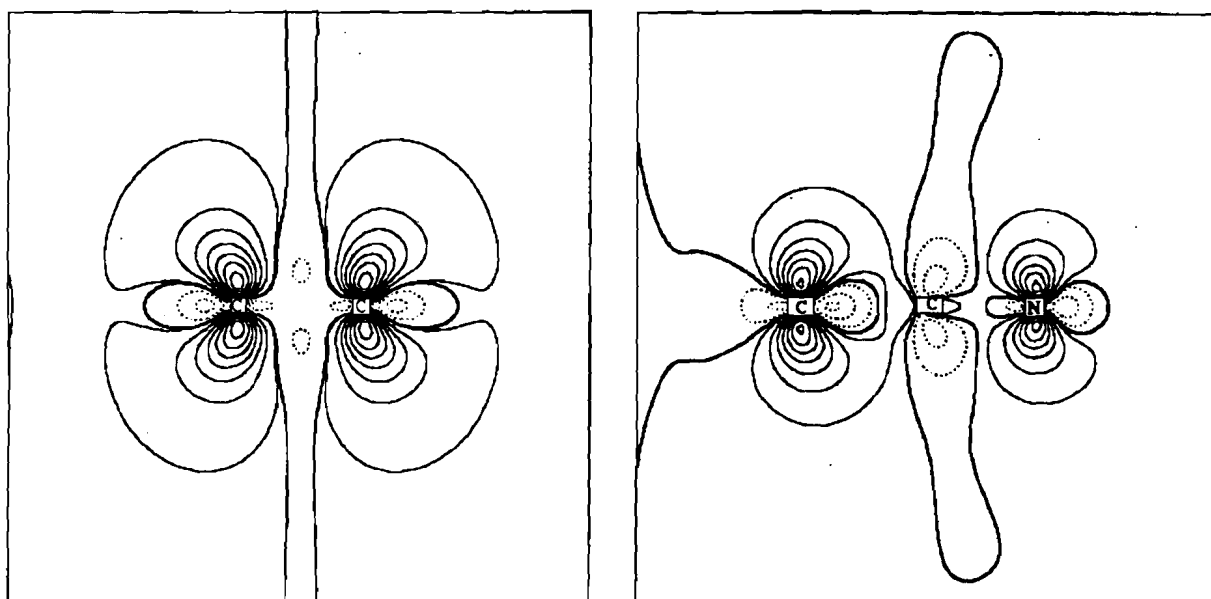
- d'une part, les interactions intermoléculaires induisent des phénomènes de polarisation et de flux de densité de l'ordre de  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$  (voir IV.3.1.b°) ; nous avons attribué ces effets à l'attraction exercée par les atomes de carbone de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  des molécules voisines. L'insertion des alcalins et le transfert de charge entraînent l'apparition d'une attraction supplémentaire exercée par le cation en  $(0,0,0)$ . Il y a donc une compétition entre les deux potentiels attractifs qui apparaît dans la densité d'interaction du solide.

- d'autre part, le calcul des clusters suppose un taux de transfert de charge d'un électron par molécule. Dans le solide par contre, le taux de transfert de charge est au maximum de  $1/3$  d'électron par molécule.



**FIGURE 36**  
**Densités d'interaction dans le plan moléculaire.**  
*A gauche :  $(\text{K}^+)_2\text{TCNE}^-$  ; A droite :  $(\text{Na}^+)_2\text{TCNE}^-$ .*  
*(Contours à  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ )*





**FIGURE 37**

Densités d'interaction dans les plans  $\pi$ .  
 A gauche : plan contenant la double liaison C=C ;  
 A droite : plan contenant la triple liaison C≡N ;  
 (Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )  
 (Seuls les résultats pour  $(K')_2TCNE^-$  sont présentés)

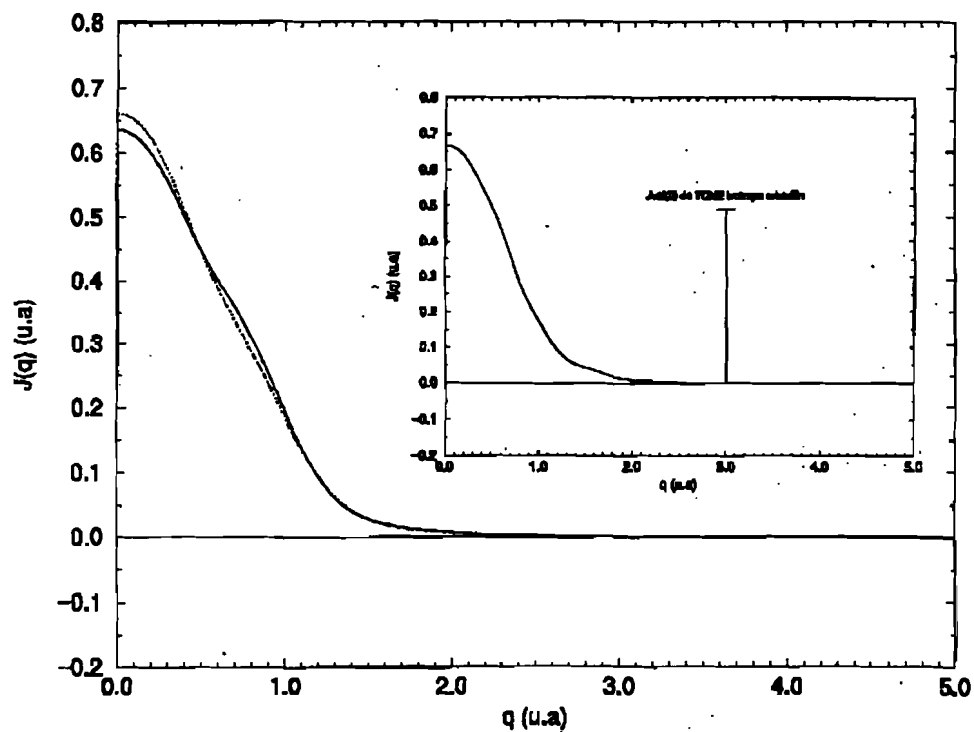
#### \* Densités d'impulsion

Le profil Compton partiel de l'électron transféré, calculé par la différence entre les profils isotropes de valence des clusters et celui de la molécule de TCNE est représenté sur la figure 38. Le modèle des clusters reproduit qualitativement et quantitativement les résultats du calcul de l'état solide (figure 31). Il en est de même pour les profils d'interaction des clusters (profil isotrope de valence du cluster - profil isotrope de valence de la molécule - profil de valence de l'alcalin non ionisé) (figure 39) et du solide (figure 34). Ce résultat confirme que l'allure du profil d'interaction est essentiellement liée à l'extension dans l'espace réel des orbitales de départ et d'arrivée de l'électron transféré.

La distorsion subie par les électrons de valence du TCNE a été estimée à partir de la différence entre les profils de valence normalisés des clusters et celui de la molécule. Cette fois-ci, le calcul des clusters (figure 40) reproduit qualitativement les résultats sur le solide (figure 34) mais les surestime d'un facteur trois environ. La distorsion dans les clusters reste cependant faible ; elle vaut moins de 1% du profil de valence de la molécule de TCNE. Comme dans le cas de la densité d'interaction, cette surestimation provient probablement des interactions intermoléculaires et des taux de transfert de charge.

#### \* Conclusion

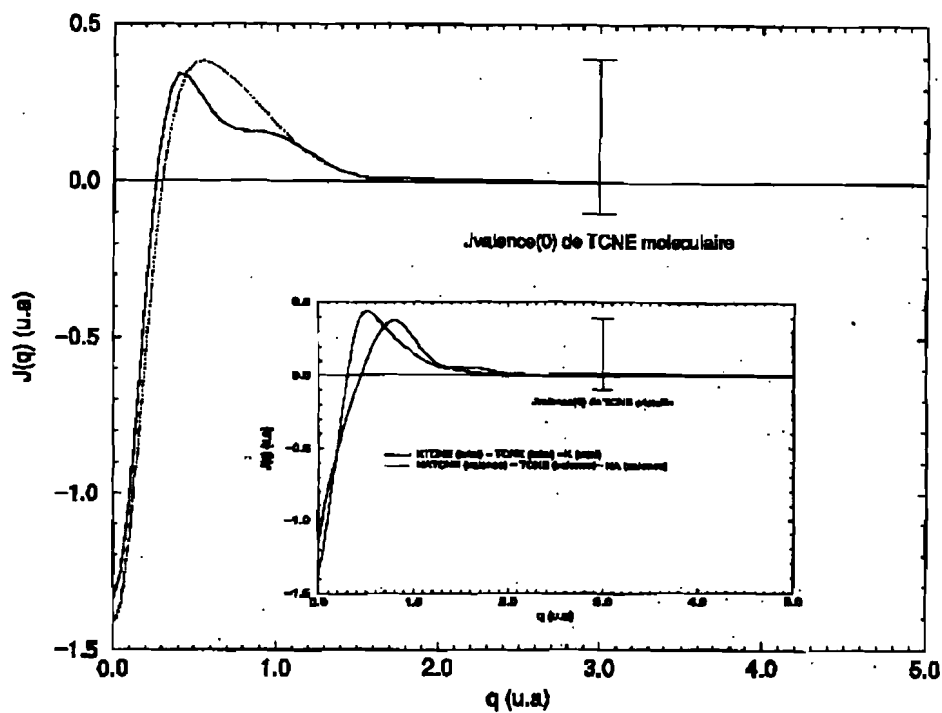
Le modèle des clusters reproduit qualitativement les résultats obtenus à l'aide du calcul Hartree-Fock sur les solides. Il confirme que les caractéristiques principales des densités électroniques dans les solides proviennent d'une part des interactions électrostatiques entre molécules et entre les molécules et les cations, d'autre part du transfert de charge entre l'alcalin et les molécules. Cependant, le taux de transfert de charge ne peut être rendu fiable par un tel modèle.



**FIGURE 38**

Profil Compton partiel de l'électron transféré.

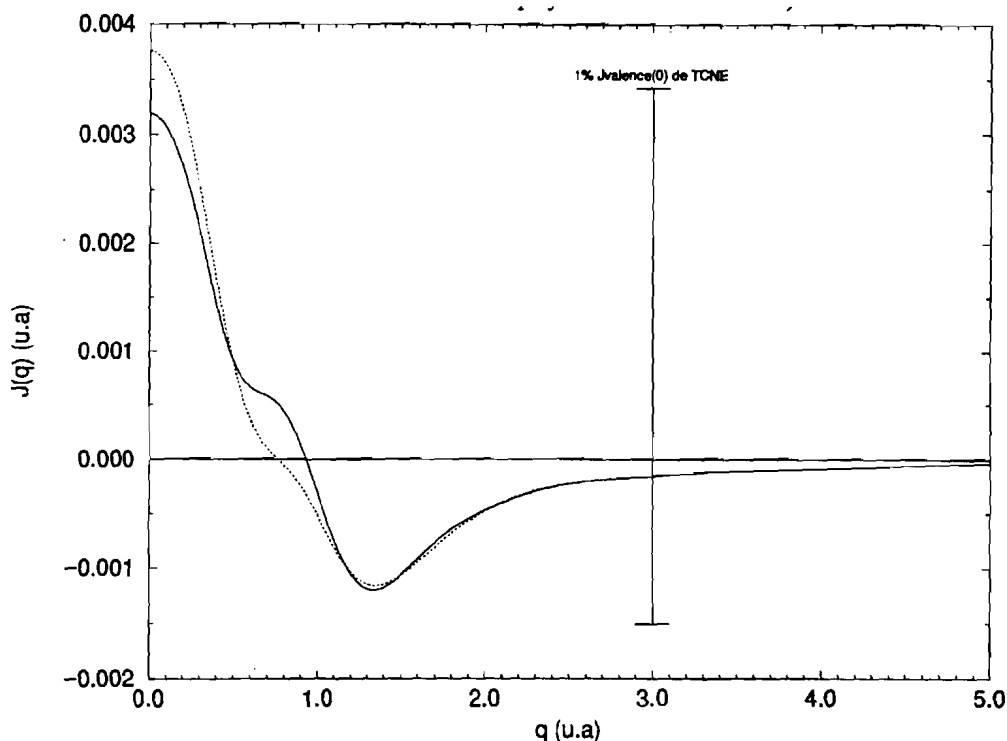
(traits pleins : cluster  $(K^+)_2TCNE^-$  ; pointillés :  $(Na^+)_2TCNE^-$  ; médaillon : cas cristallin)



**FIGURE 39**

Profils d'interaction des clusters.

(traits pleins : cluster  $(K^+)_2TCNE^-$  ; pointillés :  $(Na^+)_2TCNE^-$  ; médaillon : cas cristallin).



**FIGURE 40**

Distorsion du profil de valence de la molécule de TCNE.  
(traits pleins : cluster  $(K^+)_2TCNE^-$  ; pointillés :  $(Na^+)_2TCNE^-$ ).

### *b°) Effets des interactions coulombiennes et du transfert de charge*

Les résultats obtenus par le modèle de clusters permettent d'imaginer des images simples afin de mettre en exergue les effets coulombiens et de transfert de charge sur les densités électroniques. Les effets de l'attraction électrostatique seront mis en évidence en considérant un système composé de deux charges ponctuelles et d'une molécule neutre de TCNE. La relaxation orbitale suite au transfert de charge est analysée par l'étude de l'état anionique du TCNE. Enfin, les effets combinés du transfert de charge et de l'attraction électrostatique apparaissent à travers l'étude d'un système composé du TCNE chargé négativement et de deux charges ponctuelles.

Les systèmes que nous venons de décrire ont été calculés à l'approximation Hartree-Fock avec une base double - zêta polarisée de Huzinaga - Dunning. La géométrie de la molécule dans l'état anionique n'a pas été optimisée. Les charges ponctuelles ont été placées dans les mêmes positions que les alcalins dans les clusters  $(K^+)_2TCNE^-$  et  $(Na^+)_2TCNE^-$ .

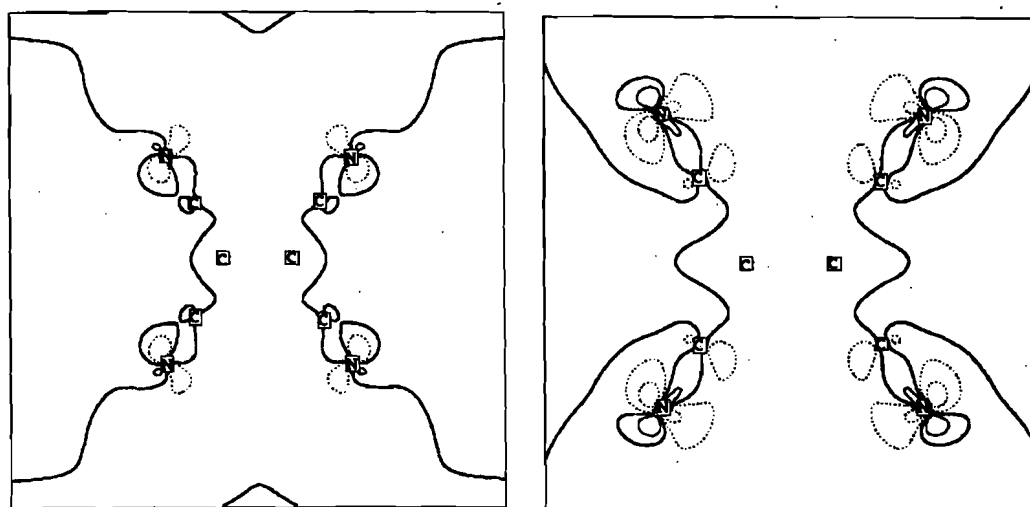
#### *\* Densités de charge*

La modification de la densité de charge du TCNE dans son état fondamental due au champ coulombien est révélée par la différence entre la densité de charge du composé (TCNE + charges ponctuelles) et la densité du TCNE. Dans le plan moléculaire (figure 41), le champ coulombien modifie peu la densité électronique du TCNE. Le contour maximum est de  $0,05 e/\text{Å}^3$ , il est localisé

sur l'atome d'azote. Dans les plans  $\pi$  (figure 42), l'action du champ coulombien est pratiquement nulle aussi bien sur la liaison éthylénique que la liaison cyanure. L'effet du champ coulombien sur la densité de  $\text{TCNE}^-$  (figure 41) estimé par la différence entre la densité du système ( $\text{TCNE}^-$  + charges ponctuelles) et celle de l'état anionique du TCNE, est double de celui du champ sur le TCNE dans son état fondamental pour les électrons  $\sigma$  ; il est nul sur la densité  $\pi$  (figure 42). Le champ n'agit plus sur la même distribution électronique.

L'effet du transfert de charge, estimé par la différence entre la densité du  $\text{TCNE}^-$  et celle du TCNE dans son état fondamental (en l'absence de charges ponctuelles) est beaucoup plus spectaculaire. Dans le plan moléculaire (figure 43), on retrouve les mêmes caractéristiques que dans le calcul de l'état solide (figures 25) ainsi que celui des clusters  $(\text{K}^+)_2\text{TCNE}^-$  et  $(\text{Na}^+)_2\text{TCNE}^-$  (figures 36) : déplétion de densité le long de la double liaison éthylénique, sur l'atome d'azote et dans la région de la paire libre ; la déplétion est globale dans le plan moléculaire, indiquant un flux de densité vers les plans  $\pi$ . Dans les plans  $\pi$  de la molécule (figure 44), on constate une augmentation de densité sur les atomes de carbone de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  et sur l'azote. Les contours de densité présentent comme dans le cas des clusters  $(\text{K}^+)_2\text{TCNE}^-$  et  $(\text{Na}^+)_2\text{TCNE}^-$  (figures 37), des maxima plus élevés que ceux de la densité d'interaction des solides (figures 26). De plus, les contours dans le plan moléculaire sont symétriques contrairement à ce que l'on observe dans les densités d'interaction des solides et des clusters.

L'adjonction des charges ponctuelles crée un champ coulombien qui brise cette symétrie en polarisant la répartition électronique. C'est ce qui apparaît lorsqu'on considère la différence entre la densité du système ( $\text{TCNE}^-$  + charges ponctuelles) et celle du TCNE dans son état fondamental (figures 43 et 44). On retrouve alors exactement la densité d'interaction des clusters dans les plans  $\sigma$  et  $\pi$  de la molécule de TCNE (figures 36 et 37).



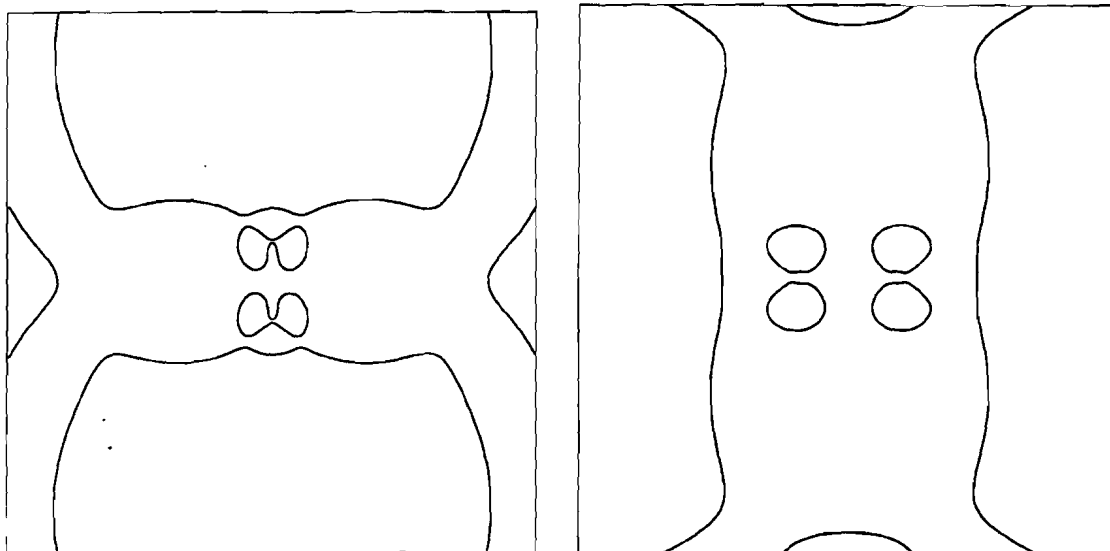
**FIGURE 41**

**Effet du champ coulombien dans le plan moléculaire.**

*A gauche : sur le TCNE dans son état fondamental.*

*A droite : sur le TCNE dans l'état anionique.*

*(Contours à  $0,05 e/\text{\AA}^3$ )*



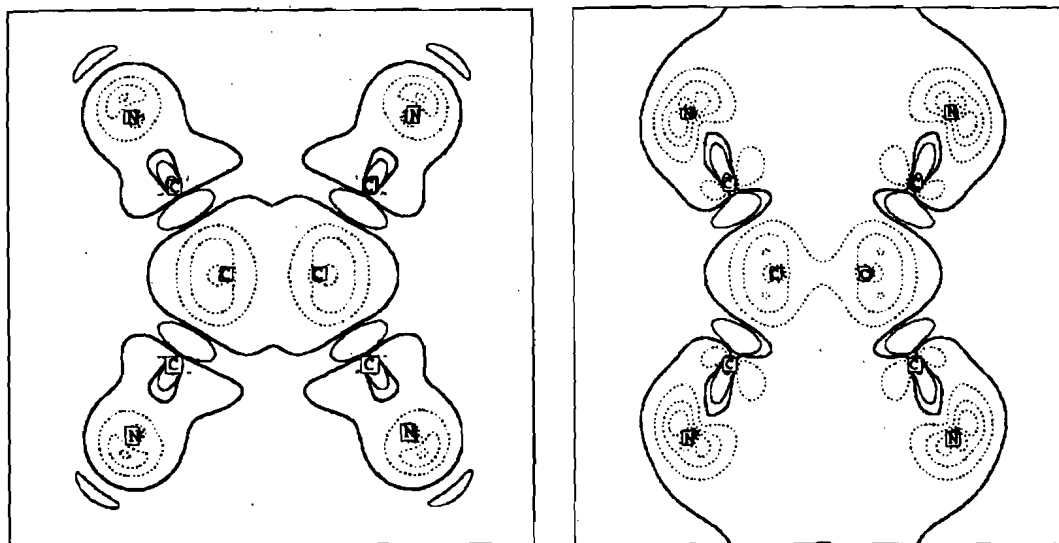
**FIGURE 42**

Effet du champ coulombien dans le plan  $\pi$  passant par C=C.

A gauche : sur le TCNE dans son état fondamental.

A droite : sur le TCNE dans l'état anionique.

(Contours à  $0,05 e/\text{Å}^3$ )

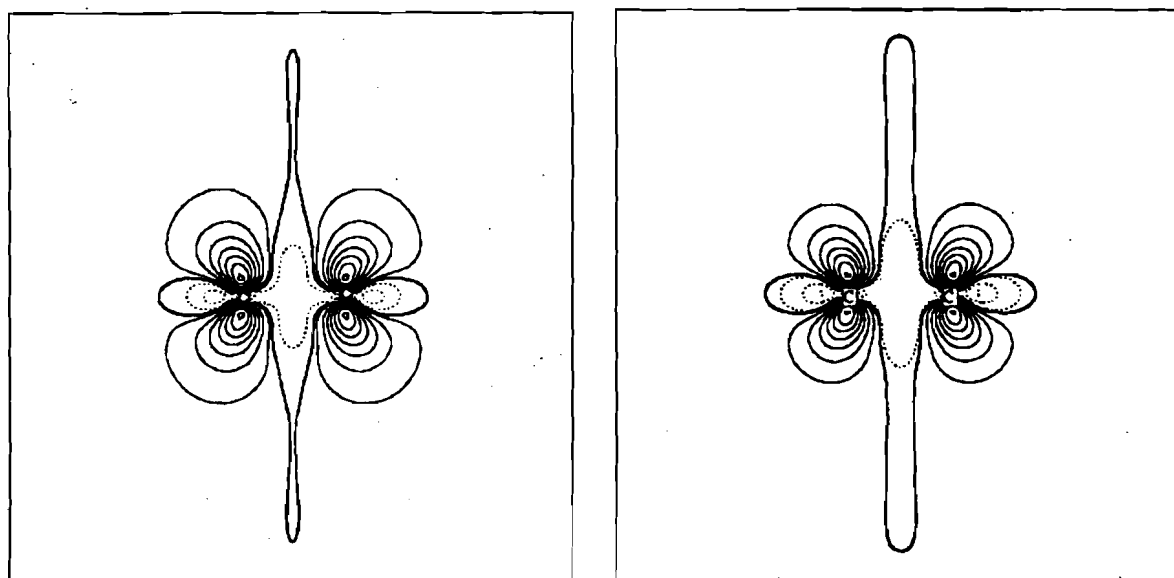


**FIGURE 43**

Contours de densité ( $0,05 e/\text{Å}^3$ ) dans le plan moléculaire.

A gauche : Effet du transfert de charge sur le TCNE.

A droite : Effets combinés du transfert de charge et de l'attraction coulombienne sur le TCNE.



**FIGURE 44**

Contours de densité ( $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) dans le plan  $\pi$  contenant C=C.

*A gauche : Effet du transfert de charge sur le TCNE.*

*A droite : Effets combinés du transfert de charge et de l'attraction coulombienne sur le TCNE.*

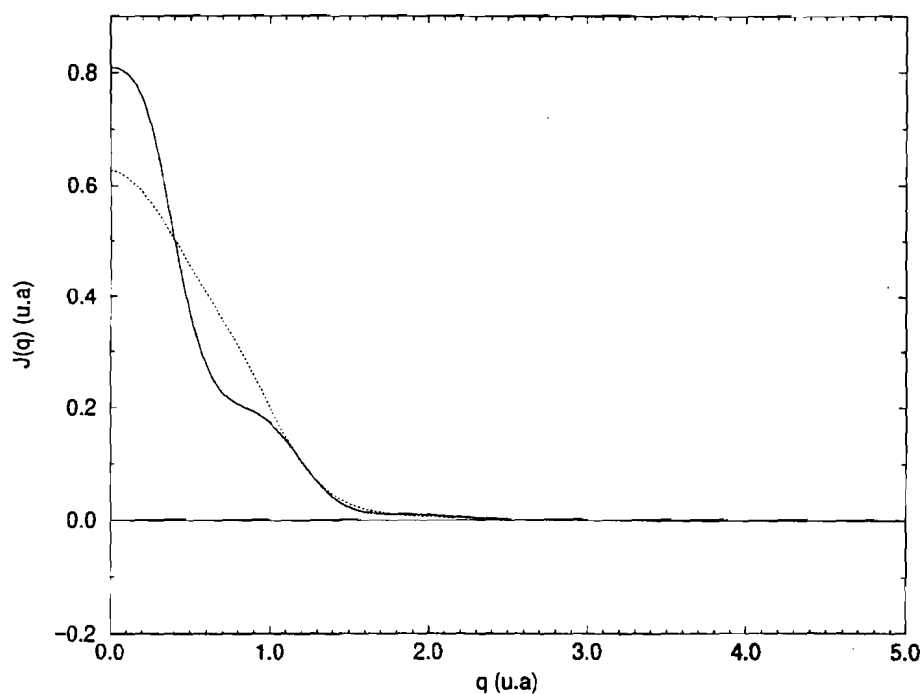
**\* Densités d'impulsion**

Considérons l'état anionique du TCNE. Le profil Compton de l'électron supplémentaire est calculé par la différence entre le profil de valence du TCNE<sup>-</sup> et celui de l'état fondamental de la molécule (figure 45). Le résultat obtenu est en assez bon accord avec les résultats des calculs sur l'état solide et sur les clusters.

De façon surprenante, l'adjonction du champ coulombien (figure 45) détériore l'accord : le profil à  $p=0$  est supérieur à celui obtenu par les calculs solide et cluster, l'allure du profil pour  $p$  compris entre 0,8 u.a et 2 u.a est légèrement différente.

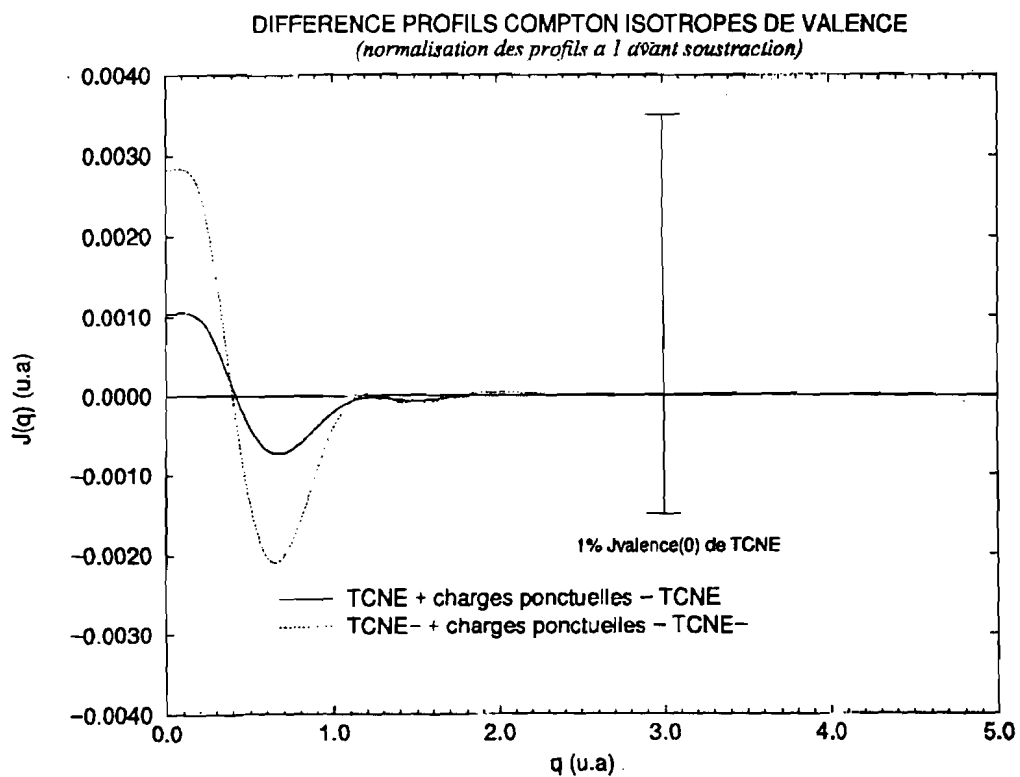
Dans l'espace des impulsions, l'effet de distorsion du champ électrique sur l'état fondamental du TCNE apparaît dans la différence entre le profil Compton normalisé à un du système (TCNE + charges ponctuelles) et celui de la molécule. Cette différence est représentée sur la figure 46 et vaut moins de 1% du profil de valence à  $p=0$  du TCNE moléculaire. Comme l'a montré l'étude de la densité de charge, les modifications induites par le champ électrique sont localisées sur les atomes d'azote. De ce fait, elles sont difficilement visibles dans l'espace des impulsions. La distorsion sur le TCNE chargé (figure 46) est plus élevée.

La distorsion subie par la valence du TCNE du fait du transfert de charge est mise en évidence par la différence entre les profils Compton normalisés à un du TCNE anionique et du TCNE dans son état fondamental (figure 47). La prise en compte de l'interaction coulombienne (figure 47) permet de retrouver les résultats obtenus dans les calculs sur les clusters (figure 40), soit une surestimation d'un facteur 3 des résultats du calcul cristallin.



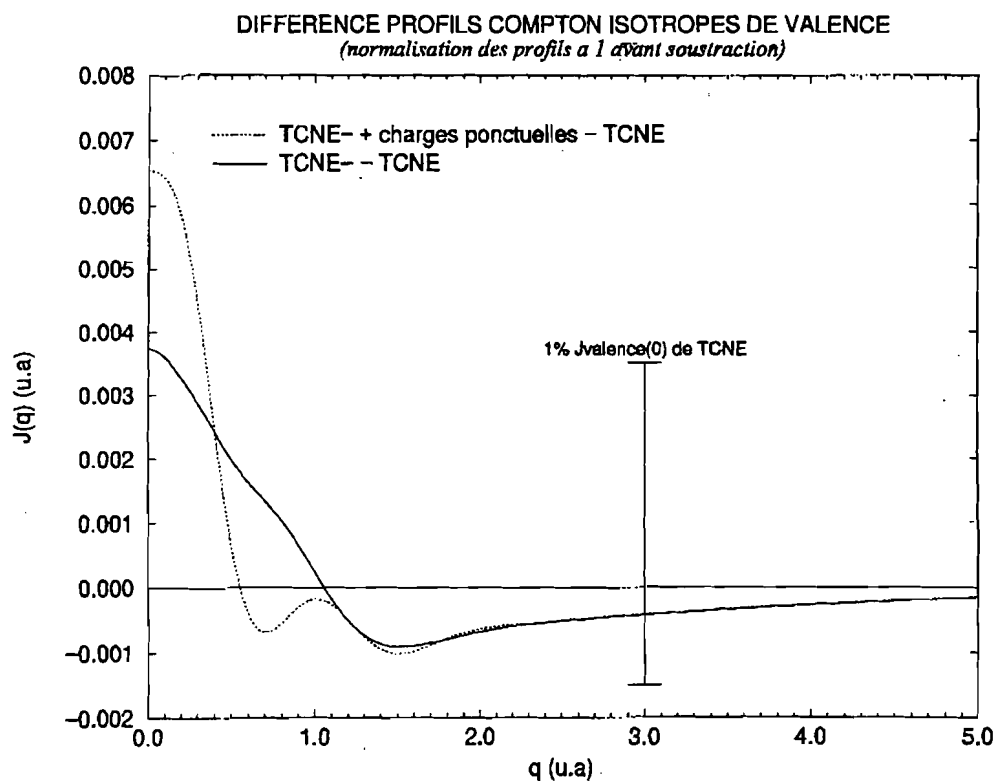
**FIGURE 45**

Profil Compton partiel de l'électron transféré.  
*traits pleins : dans le système TCNE<sup>-</sup> + charges ponctuelles ;*  
*pointillés : dans TCNE<sup>-</sup>.*



**FIGURE 46**

Distorsion du profil de valence de la molécule de TCNE.  
 Effets du champ coulombien.



**FIGURE 47**  
Distorsion du profil de valence de la molécule de TCNE.  
Effets du transfert de charge et effets combinés du  
champ coulombien et du transfert de charge.

### \* Conclusion

L'allure de la densité d'interaction dans les formes solides des composés d'insertion, aux alentours des molécules de TCNE dans la maille, est entièrement pilotée par le transfert de charge et par l'attraction électrostatique exercée par le cation. Comme le montre l'étude de l'état anionique du TCNE, le transfert de charge entraîne un flux de densité de charge du plan  $\sigma$  de la molécule vers les plans  $\pi$ . Le rôle des atomes alcalins se réduit à celui d'une source d'attraction électrostatique qui polarise la densité de charge aux alentours de la molécule. Dans l'espace des impulsions, le transfert de charge ainsi que le champ coulombien se manifestent par une faible distorsion de la distribution électronique de valence du TCNE. On peut au vu des effets du champ coulombien et du transfert de charge sur la distribution électronique dans l'espace réel, suspecter une modification des longueurs de liaisons dans la molécule de TCNE.



#### IV.4°/ CONCLUSION - COMPARAISON AVEC LES COMPOSES D'INSERTION DU C<sub>60</sub>

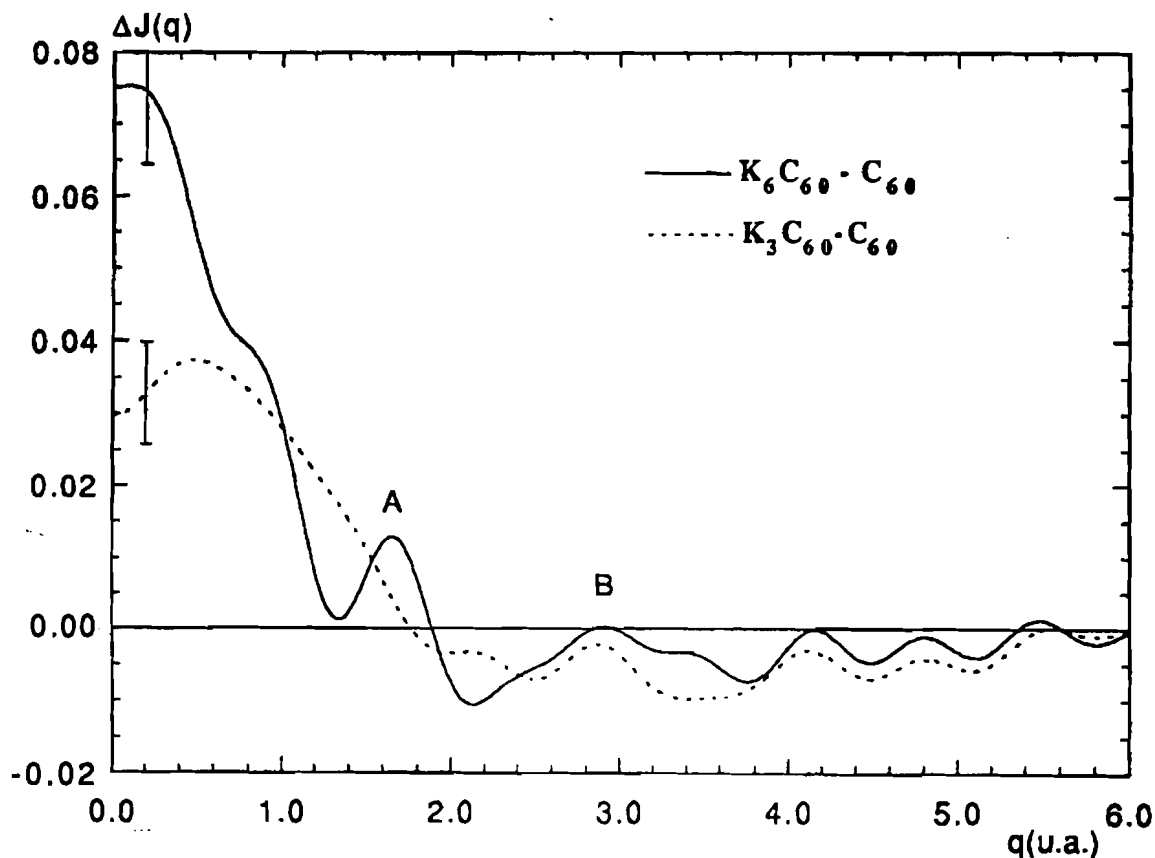
L'étude que nous avons menée montre que le tetracyanoéthylène, comme le C<sub>60</sub>, possède des composés d'insertion énergétiquement stables, susceptibles d'exister.

Le C<sub>60</sub>, dans sa forme solide possède une structure cfc avec 26% de volume vide. Comme dans le TCNE, le cristal de C<sub>60</sub> possède des sites inoccupés en son sein, soit 2 sites tétraédriques et 1 site octaédrique par molécule. Le solide C<sub>60</sub> est un isolant, avec trois premières bandes inoccupées pouvant accueillir un total de six électrons, comme dans le TCNE. Ainsi que nous l'avons indiqué dans l'étude des fullérènes, la molécule de C<sub>60</sub> est caractérisée par une grande affinité électronique et la tendance à former des états anioniques C<sub>60</sub><sup>-</sup> ; cela a fait dire à certains auteurs<sup>37</sup> que le C<sub>60</sub> se comportait de la même manière qu'un accepteur d'électrons tel que le TCNE. L'insertion d'alcalins entraîne par conséquent un transfert de charge vers les molécules de C<sub>60</sub> dans la maille cristalline. Il en résulte une occupation des premiers états vides du solide C<sub>60</sub>. Dans le cas de K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, la densité d'états est non nulle au niveau de Fermi, la structure cristalline restant cfc. Dans le cas de K<sub>6</sub>C<sub>60</sub> par contre, il y a saturation des états non occupés du C<sub>60</sub> ; on obtient alors un isolant, la structure cristalline devient cubique centrée. K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> est également caractérisé par des propriétés supraconductrices à la température critique de 19,28 K<sup>24</sup>.

Moscovici & Loupiaz<sup>25</sup> ont déterminé les différences entre les profils de valence de K<sub>x</sub>C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub>. Ces différences (figure 48) représentent la distorsion subie par les électrons de valence du C<sub>60</sub> du fait de l'insertion des alcalins. Les profils des composés d'insertion du C<sub>60</sub> sont normalisés à 4,05 électrons pour K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> et 4,1 électrons pour K<sub>6</sub>C<sub>60</sub> ; ces valeurs correspondent au nombre d'électrons de valence pour l'atome de carbone ionisé. La distorsion subie par la distribution de valence du C<sub>60</sub> est, comme dans le cas des composés d'insertion du TCNE, très faible (la valeur du profil isotrope normé à 4 de C<sub>60</sub> à p=0 est de 1,91 u.a). Elle est positive pour q<1,8 u.a et négative au-delà. Elle est plus forte aux petites valeurs de l'impulsion pour K<sub>6</sub>C<sub>60</sub>, reflétant partiellement le changement de structure qui intervient dans ce composé. Erwin & Pederson<sup>22</sup> ont évalué les effets du transfert de charge dans K<sub>6</sub>C<sub>60</sub> en calculant la densité d'interaction comme la différence entre la densité de K<sub>6</sub>C<sub>60</sub> et celle de C<sub>60</sub>. D'après ces auteurs, le transfert de charge provoque des flux de densité entre les pentagones et les hexagones du C<sub>60</sub>, ainsi que des effets de polarisation par les cations. La faible distorsion dans l'espace des impulsions indique donc, comme dans le cas des composés d'insertion du TCNE, l'absence de phénomènes diffus dans la redistribution électronique causée par l'insertion des alcalins. La distorsion dans l'espace des impulsions pour les composés d'insertion du C<sub>60</sub> a été mesurée par Moscovici & Loupiaz. Elle est du même ordre que celle que nous avons calculée pour les composés d'insertion du TCNE. Il est donc fort probable qu'elle puisse être observée expérimentalement dans les composés d'insertion du TCNE.

Ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction, les sels métalliques du TCNE avec le potassium et le sodium ont été synthétisés et des cristaux ont même été obtenus<sup>7</sup>. La procédure de synthèse décrite dans la référence 7 est très simple et s'apparente à une recette de cuisine. Le

tetracyanoéthylène est bien plus facile à synthétiser que les fullérènes ; cela a été déjà réalisé dans notre laboratoire par Christophe Fluteaux lors de son stage de DEA<sup>38</sup>. Il est disponible dans le commerce, en quantité abondante. Les composés d'insertion des cristaux moléculaires ont toujours fait l'objet d'une grande attention dans la communauté scientifique du fait des propriétés dont ils font montre. De ce point de vue, la facilité d'obtention du TCNE ainsi que ces propriétés chimiques font de ce dernier un excellent candidat pour des études expérimentales. C'est pourquoi dans notre laboratoire, nous envisageons de synthétiser les composés d'insertion du TCNE avec les alcalins, mais aussi d'étudier l'inclusion de molécules complexes.



**FIGURE 48**  
Distorsion du profil de valence dans les composés  
d'insertion du  $C_{60}$ . (référence 25)

## BIBLIOGRAPHIE

1. J. Cioslowski, *Int. J. of Quant. Chem.*, **49**, 463, (1994).
2. L. C. Emery, J. M. Sheldon, W.D. Edwards, J. L. McHale, *Spectr. Acta*, **48a**, 715, (1992).
3. W. D. Edwards, M. Du, J. S. Royal, J. L. McHale, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5748, (1990).
4. Anne Regnault, Thèse Université de Grenoble, (1986).
5. J. Cioslowski, S. T. Mixon, W. D. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, (1991).
6. C. E. Looney, J. R. Downing, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2840, (1958).
7. O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3678, (1962).
8. D. N. Dhar, *Chem. Rev.*, **67**, 611, (1967).
9. R. G. Little, D. Pautler, P. Coppens, *Acta Cryst.*, **B27**, 1493, (1971).
10. D. A. Bekoe, K. N. Trueblood, *Z. Kristallogr.*, **113**, 1, (1960).
11. P. J. Becker, P. Coppens, F. K. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7604, (1973).
12. S. Onda, R. Iluda, D. Nakamura, M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2740, (1969).
13. J. Murgich, S. Pissanetzky, *J. Chem. Phys.*, **62**, 92, (1975).
14. A. Mierzejewski, S. L. Chaplot, *Proc. VIIth Internat. Conf. Raman Spectr.*, Ed. W. F. Murphy, North-Holland Publ. Co, 46, (1980).
15. R. Mukhopadhyay, S. L. Chaplot, K. R. Rao, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **92**, 467, (1985).
16. S. L. Chaplot, A. Mierzejewski, G. S. Pawley, J. Lefebvre, T. Luty, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **16**, (1983).
17. S. L. Chaplot, A. Mierzejewski, G. S. Pawley, *Mol. Physics*, **56**, 115, (1985).
18. T. H. M. van der Berg, A. van der Avoird, *J. Phys. Cond. Matter*, **1**, 4047, (1989).
19. S. I. Weissman, W. D. Phillips, J. C. Rowell, *J. Chem. Phys.*, **33**, 626, (1960).
20. L. Czuchajowski, W. Pietrzycki, J. Cicha-rozok, *Bull. Acad. Polonaise des Sciences, Série des Sciences Chimiques, Vol XXII, No 3*, (1974).
21. D. A. Matthews, J. Swanson, M. Mueller, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5945, (1971).
22. S. C. Erwin, M. R. Pederson, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1610, (1991).
23. S. Erwin, W. E. Pickett, *Science*, **254**, 842, (1991).
24. A. F. Hebard & al, *Nature*, **350**, 600, (18 avril 1991).
25. J. Moscovici, Thèse Université Paris VI, (1994).
26. B. G. Levi, *Physics Today*, **30**, 18, (Juillet 1977).
27. T. Ohno, K. Nakao, H. Kanimura, *J. Phys. Soc. Jap.*, **47**, 1125, (1979).
28. D. P. Vincenzo, S. Rabi, *Phys. Rev. B*, **25**, 4110, (1982).
29. R. C. Tatar, PhD Thesis, University of Pennsylvania, (1985).
30. H. Hope, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 1057, (1968).
31. *Turbomole User Guide, Version 2.3*, San Diego : Biosym Technologies, (1993).
32. R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, *Crystal 92 User Manual*, (1994).
33. J. M. Ricart, R. Dovesi, C. Roetti, V. R. Saunders, *Phys. Rev. B*, **52**, 2381, (1995).

34. F. S. Boys, D. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553, (1970).
35. J. M. Gillet, Thèse Université Paris VII, (1992).
36. A. J. Berlinsky, J. F. Carolan, *Sol. St. Comm.*, **15**, 795, (1974).
37. Guillermo Gonzalez - Moraga, *Cluster Chemistry*, Ed. Springer-Verlag, (1993).
38. C. Fluteaux, Rapport de DEA, Université de Marne la Vallée, (1995).

## CHAPITRE V

### MECANISMES DE COHESION DANS LE TETRACYANOETHYLENE.

<b>V.1</b>	<b>% INTRODUCTION</b> .....	<b>128</b>
<b>V.2</b>	<b>% PRESENTATION DES SYSTEMES MOLECULAIRES ET CRISTALLINS ETUDIES</b> .....	<b>133</b>
<b>V.2.1</b>	<b>°) Géométries</b> .....	<b>133</b>
<b>V.2.2</b>	<b>°) Fonctions de base</b> .....	<b>140</b>
<b>V.3</b>	<b>% ENERGIES D'INTERACTION</b> .....	<b>141</b>
<b>V.3.1</b>	<b>°) Energies d'interactions dans les dimères</b> .....	<b>141</b>
a	<b>°) Energies d'interaction SCF - Erreurs de superposition de base</b> .....	<b>142</b>
b	<b>°) Energies d'interaction SAPT</b> .....	<b>143</b>
c	<b>°) Variation de l'énergie d'interaction - Cas du dimère 3</b> .....	<b>146</b>
<b>V.3.2</b>	<b>°) Energies d'interaction dans le trimère, les clusters et les cristaux</b> .....	<b>151</b>
<b>V.3.3</b>	<b>°) Conclusion</b> .....	<b>152</b>
<b>V.4</b>	<b>% PROFILS D'INTERACTION ET DENSITES D'INTERACTION</b> .....	<b>154</b>
<b>V.4.1</b>	<b>°) Densités d'interaction</b> .....	<b>154</b>
<b>V.4.2</b>	<b>°) Profils d'interaction</b> .....	<b>156</b>
<b>V.4.3</b>	<b>°) Conclusion</b> .....	<b>158</b>
<b>V.5</b>	<b>% CONCLUSION</b> .....	<b>159</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>171</b>

## V.1 ° INTRODUCTION

L'image généralement admise des cristaux moléculaires est celle d'un ensemble de molécules gardant approximativement leur identité et interagissant entre elles par des forces de courte et longue portée.

Les interactions de longue portée sont de trois types : électrostatiques, inductives et dispersives. Elles dépendent essentiellement des propriétés électriques des molécules. Les forces électrostatiques proviennent des interactions entre les moments permanents des molécules isolées : charge - charge, charge - dipôle, dipôle - dipôle, dipôle - quadrupôle, quadrupôle - quadrupôle, etc... plus généralement 2<sup>m</sup> pôle - 2<sup>n</sup> pôle. Dans le cas de deux molécules polaires (comme par exemple H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HF), l'interaction dipôle - dipôle est la plus forte. Lorsque les molécules possèdent un centre de symétrie comme le tetracyanoéthylène, l'interaction électrostatique dominante est du type quadrupôle - quadrupôle.

Sous l'effet du champ électrostatique généré par les entités voisines, le nuage électronique de chaque molécule se déforme ce qui entraîne l'apparition de moments induits qui interagissent de façon attractive avec les moments permanents des molécules voisines. Ce type d'interaction est à l'origine des forces d'induction. Les interactions inductives sont particulièrement importantes dans le cas de systèmes fortement polarisables comme le tetracyanoéthylène.

Enfin, les forces dispersives proviennent des fluctuations de charge dans chaque molécule qui créent des moments induits instantanés interagissant entre eux de façon attractive. Les interactions dispersives sont particulièrement grandes dans les cristaux de gaz rares ; elles y constituent la principale composante de l'énergie de cohésion.

Les interactions à courte portée proviennent du recouvrement entre les nuages électroniques de chaque molécule. Du fait du principe d'exclusion de Pauli, la région de recouvrement est interdite à certains électrons. Les noyaux positivement chargés sont alors incomplètement écrantés par le nuage électronique ce qui accroît leur répulsion électrostatique mutuelle. Les forces à courte portée sont répulsives et reliées aux interactions d'échange.

Les interactions intermoléculaires sont fonction de la distance R séparant les centres de masse des molécules, ainsi que des angles définissant l'orientation des molécules entre elles. Les forces de longue portée varient en R<sup>-n</sup>, celles de courte portée sont exponentiellement décroissantes avec la distance. Ce comportement est à l'origine des formules empiriques du potentiel d'interaction conçu comme la somme de termes attractifs et répulsifs entre les atomes constituant les molécules i.e. :

$$U = \sum_i \sum_j \left( A_{ij} e^{-B_{ij} R_{ij}} - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} \right) \text{ (formule de Buckingham)}^1.$$

$R_{ij}$  est la distance entre les atomes i et j ;  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  des constantes empiriques caractéristiques de la nature des atomes de la paire (i,j). La somme est effectuée sur tous les atomes i d'une molécule sur un site donné et sur tous les atomes j appartenant aux autres molécules du cristal.

A toutes ces interactions, sont associées des énergies données dont la somme constitue l'énergie de cohésion. Dans la région d'équilibre du complexe, l'attraction exercée par les forces

électrostatiques, inductives et dispersives est en compétition avec la répulsion provenant des termes à courte portée. Aux courtes distances, les recouvrements entre les fonctions d'onde moléculaires sont non négligeables ; les forces à courte portée prennent des intensités élevées. Aux grandes distances, l'énergie d'interaction est essentiellement dominée par les termes attractifs électrostatiques, inductifs et dispersifs. Le potentiel d'interaction se présente par conséquent avec des zones répulsives et attractives.

Les forces d'interaction ne sont pas indépendantes les unes des autres. Ainsi, l'interaction d'échange entre les molécules se couple avec les termes inductifs et dispersifs aux petites et moyennes distances.

Quelles sont les relations entre la densité de charge et les forces intermoléculaires?

Les interactions électrostatiques ne sont pas reliées à une modification de la densité de charge. Pour cette raison, elles sont dites du premier ordre. Elles dépendent de la densité de charge à travers la symétrie ponctuelle de la molécule. Les forces dispersives et inductives sont dites du second ordre, car elles ont pour origine une altération de la densité de charge.

Ainsi, la densité électronique dans l'espace réel sera sous l'effet des forces électrostatiques et inductives le siège de phénomènes de polarisation dans certaines régions de la molécule (notamment les régions les plus polarisables). On s'attend également à observer des flux de densité d'une région à l'autre. La densité d'interaction (différence entre la densité du composé et la somme des densités des molécules isolées) permet d'observer ces effets dans l'espace réel.

La nature diffuse des interactions dispersives i.e. leur extension à tout le nuage électronique les rendra par compte difficilement visibles à travers la densité de charge

Ces conclusions sont confirmées par de nombreuses études sur les effets des interactions intermoléculaires sur la densité de charge<sup>2-7</sup>.

Les modifications de la densité d'impulsion suite aux interactions intermoléculaires sont par contre peu connues. Des études menées sur l'influence de la liaison hydrogène<sup>8-9</sup> ainsi que celle de la covalence des liaisons chimiques<sup>10</sup> sur la densité d'impulsion ont cependant montré la sensibilité de l'espace des impulsions à ces mécanismes chimiques d'interaction. Enfin, la connaissance de la densité d'impulsion permet en principe d'accéder à l'énergie d'interaction moyenne dans les cristaux moléculaires.

En effet, l'énergie cinétique  $E_c$  d'un système de molécules interagissantes est reliée à la densité d'impulsion  $n(\vec{p})$  par la relation :

$$E_c = \iiint \frac{p^2}{2} n(\vec{p}) d\vec{p} \quad (1).$$

Par le théorème du viriel, l'énergie totale moyenne du système s'écrit :

$$\langle E \rangle_{\text{sys}} = -\langle E_c \rangle = -\iiint \frac{p^2}{2} n(\vec{p}) d\vec{p} \quad (2).$$

Par conséquent, l'énergie moyenne d'interaction i.e. la différence entre l'énergie totale du système et la somme des énergies des molécules isolées s'exprime par la relation :

$$\langle E_{int} \rangle = \langle E \rangle_{syst} - \sum \langle E \rangle_{mol} = - \iiint \frac{p^2}{2} \Delta n(\vec{p}) d\vec{p} \quad (3).$$

avec  $\Delta n(\vec{p})$  différence entre la densité d'impulsion du système et la somme des densités des molécules isolées.

Cependant, la densité d'impulsion n'est pas accessible à l'expérience. C'est sa projection dans la direction du vecteur de diffusion qui l'est i.e. le profil Compton. Il faut donc exprimer l'énergie moyenne d'interaction en fonction du profil Compton.

La densité d'impulsion radiale  $I(p)$  s'écrit :

$$I(p) = p^2 \int n(\vec{p}) d\Omega_p \quad (4).$$

avec  $d\Omega_p$  élément d'angle solide dans l'espace des impulsions.

$I(p)$  est relié au profil Compton isotrope  $J(q)$  par la relation :

$$J(q) = \frac{1}{2} \int_{|q|}^{\infty} \frac{I(p)}{p} dp \quad (5).$$

L'énergie cinétique s'exprime de la façon suivante en fonction de la densité d'impulsion radiale:

$$E_c = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} p^2 I(p) dp \quad (6).$$

En utilisant la relation (5) on tire :

$$\frac{dJ}{dq} = -\frac{1}{2} \frac{I(q)}{q} \quad (7).$$

d'où :

$$E_c = - \int_0^{\infty} q^3 \frac{dJ}{dq} dq \quad (8).$$



En effectuant une intégration par parties, on trouve :

$$E_c = q^3 J(q) \Big|_0^\infty + 3 \int_0^\infty q^2 J(q) dq \quad (9).$$

Au voisinage de  $q=0$ , le profil Compton isotrope est constant ; pour les grandes valeurs de  $q$ , il varie en  $q^{-6}$  (référence 11) ; par conséquent l'énergie cinétique s'écrit :

$$E_c = 3 \int_0^\infty q^2 J(q) dq \quad (10).$$

D'ou l'expression de l'énergie d'interaction moyenne :

$$\langle E_{int} \rangle = -3 \int_0^\infty q^2 \Delta J(q) dq \quad (11).$$

avec  $\Delta J(q)$  profil d'interaction, différence entre le profil Compton isotrope du système de molécules en interaction et la somme des profils isotropes des molécules isolées.

Le profil Compton isotrope est accessible expérimentalement par diffusion Compton. Il est donc en principe possible d'accéder à l'énergie d'interaction moyenne à l'aide de cette quantité.

Les interactions électrostatiques et inductives se manifestent par une polarisation de la densité de charge ainsi que par des flux éventuels de densité d'une région à l'autre. Leurs effets sur la densité de charge sont essentiellement de nature locale, i.e. d'une extension spatiale limitée. Parfaitement visibles dans la densité de charge, ils nécessiteront une grande résolution expérimentale pour être détectés dans l'espace des impulsions. Dans le profil d'interaction, ils apparaîtront aux petites valeurs de l'impulsion (qui correspondent aux électrons de valence) et se manifesteront par des pics de faible amplitude. Les termes dispersifs, par contre, du fait de leur caractère diffus se manifesteront avec une plus grande intensité dans l'espace des impulsions. De plus, les oscillations de densité qui en sont à l'origine, ont également comme responsable le mouvement des électrons de valence. Ces électrons sont représentés dans le profil Compton aux petites valeurs de l'impulsion. On s'attend donc à observer dans le profil d'interaction des pics significatifs aux petites impulsions du fait des forces de dispersion.

Ainsi, la densité d'interaction et le profil d'interaction constituent des grandeurs naturelles permettant d'observer l'effet des forces intermoléculaires dans les espaces réel et réciproque. Elles fournissent des renseignements complémentaires sur les interactions entre les molécules.

Afin d'étudier l'influence des mécanismes de cohésion sur les densités électroniques, nous avons effectué des calculs Hartree - Fock sur des ensembles de molécules de tetracyanoéthylène. Nous avons également déterminé l'énergie d'interaction pour ces systèmes, à l'aide du programme que nous avons écrit et qui est décrit dans le chapitre I. Etant donné l'approximation utilisée dans le

calcul des densités (Hartree - Fock), il n'a pas été possible d'examiner l'influence spécifique des interactions dispersives sur les densités électroniques. Le choix du composé TCNE dans cette étude s'explique par son caractère fortement polarisable et l'existence de deux phases cristallines (monoclinique et cubique) hautement et faiblement symétrique.

## V.2°/ PRESENTATION DES SYSTEMES MOLECULAIRES ET CRISTALLINS ETUDIES

### V.2.1°) Géométries

Les structures les plus étendues que nous avons calculé sont les cristaux cubique et monoclinique du tetracyanoéthylène. La forme cubique a été présentée dans le chapitre IV. En résumé, elle possède trois molécules par maille et le groupe d'espace  $Im\bar{3}$ . La phase monoclinique est caractérisée par deux molécules par maille élémentaire, le groupe d'espace étant  $P2_1/n$ . Dans la structure monoclinique, les molécules sont situées dans un même plan, formant des chaînes empilées en zigzag le long de l'axe cristallin  $a$  (figure 1). Le cristal monoclinique a été découvert en 1960 par Bekoe & Trueblood<sup>12</sup>.

Nous avons fait remarquer dans le chapitre IV que la géométrie de la molécule dans le système cubique subit une légère déformation du fait de l'environnement cristallin. Les angles et les longueurs de liaison s'en trouvent modifiés par rapport à la phase gazeuse, la symétrie de la molécule restant  $D_{2h}$ . Dans le cristal monoclinique, la distorsion géométrique est plus importante. Elle se caractérise par un changement de symétrie, le groupe ponctuel de la molécule passant de  $D_{2h}$  à  $C_{2h}$ . Les longueurs et les angles de liaison restent sensiblement identiques aux grandeurs correspondantes dans la phase cubique, le changement le plus important étant celui de l'angle C-C-C ; il vaut  $118^\circ$  dans le cristal monoclinique contre  $116^\circ$  dans le cristal cubique. Dans les tableaux 1 et 2, sont représentées les caractéristiques géométriques et cristallographiques du TCNE monoclinique.

Dans le calcul du cristal monoclinique, les coordonnées atomiques et les paramètres cristallins que nous avons utilisé proviennent des données expérimentales obtenues par diffusion neutronique (Chaplot & al<sup>13</sup>) ; ces données sont décrites dans le tableau 3. Pour le système cubique, les données moléculaires et cristallines sont celles utilisées dans l'étude du TCNE et de ses composés d'insertion.

	Monoclinique <sup>12</sup>	Cubique <sup>14</sup>	Gaz <sup>15</sup>
	Rayons X	Neutrons	Diffraction électronique
Symétrie ponctuelle	$C_{2h}$	$D_{2h}$	$D_{2h}$
C-C (Å)	1,442	1,431	1,435
C=C (Å)	1,339	1,355	1,357
C≡N (Å)	1,135	1,160	1,162
C-C-C (°)	118,1	116,11	117,8
C-C≡N (°)	179,1	177,93	180

**TABLEAU 1**

**Données géométriques sur la molécule de TCNE dans le solide et la phase gazeuse.**

Phase	Groupe d'espace	Paramètres				Nbre de molécules par maille	Volume molaire (Å <sup>3</sup> )	Densité observée (g/cm <sup>3</sup> )
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β			
cubique <sup>14</sup>	Im3	9,736	9,736	9,736	90°	3	154	1,375
monoclinique <sup>12</sup>	P2 <sub>1</sub> /n	7,51	6,21	7,0	97,17°	2	162	1,318

**TABLEAU 2**  
Données cristallographiques sur TCNE.

Groupe d'espace		P2 <sub>1</sub> /n		
a (Å)		7,3313		
b (Å)		6,1108		
c (Å)		6,9313		
β (°)		97,043		
Coordonnées atomiques dans la maille élémentaire avec les axes x, y, z le long de a, b, et c* (Å)	Atome	x	y	z
	1C	-0,090	0,257	0,627
	3C	-0,817	-0,511	1,606
	4N	-1,392	-1,119	2,399
	5C	0,418	1,533	1,029
	6N	0,834	2,549	1,337
Atomes dans l'autre moitié de la molécule	(-x, -y, -z)			
Atomes dans la seconde molécule	(-x, y, -z) + (a/2, b/2, c/2)			

**TABLEAU 3**  
Structure cristallographique de la phase monoclinique à 5 K<sup>13</sup>.

Afin de simuler l'environnement cristallin, des ensembles moléculaires de complexité croissante ont été construits en partant de dimères représentatifs de la phase cristalline considérée.

Ainsi, pour le cristal monoclinique, le dimère M est constitué des deux molécules indépendantes de la maille élémentaire (figure 2). Leur orientation relative est la même que dans le solide ; les angles et les longueurs de liaison, les distances entre les atomes appartenant à des

molécules différentes sont identiques aux grandeurs correspondantes dans le cristal. Aucun cluster de taille supérieure n'a été envisagé pour la phase monoclinique.

La maille élémentaire du cristal cubique contient trois molécules avec lesquelles on peut construire trois dimères (figures 3, 4, 5) dont deux sont équivalents par symétrie (dimères 1 et 2).

Dans le dimère 1, la molécule notée 1 sur la figure 3 est entièrement située sur une face de la maille conventionnelle du cristal. La molécule 2 est située sur la face perpendiculaire au plan de la molécule 1. L'arête commune aux deux plans constitue un axe de symétrie d'ordre 2 de la molécule 2.

Le dimère 3 est constitué de la molécule 1 du dimère 1 et de la molécule 2 du dimère 2.

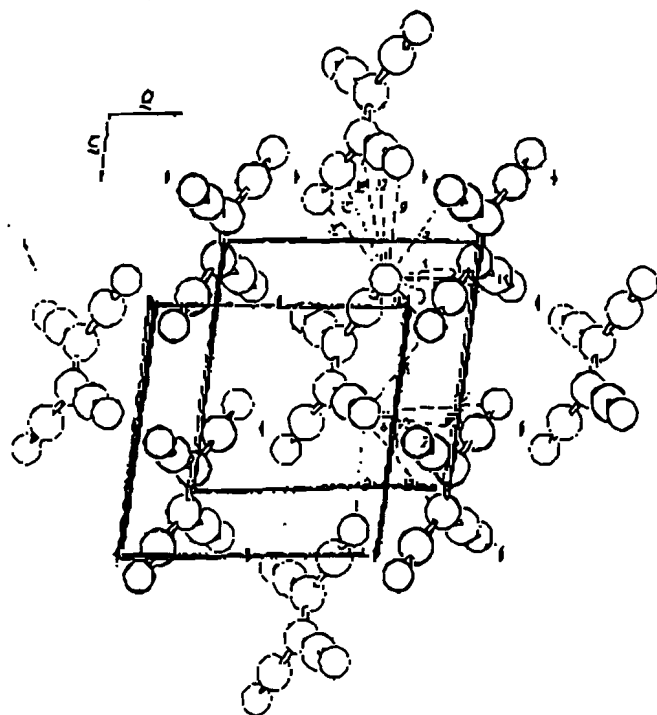
L'ensemble de ces trois molécules forme un trimère (figure 6) dont nous avons également calculé la fonction d'onde.

Enfin, toujours pour le système cubique, deux clusters de tailles différentes ont été calculés à l'approximation Hartree - Fock :

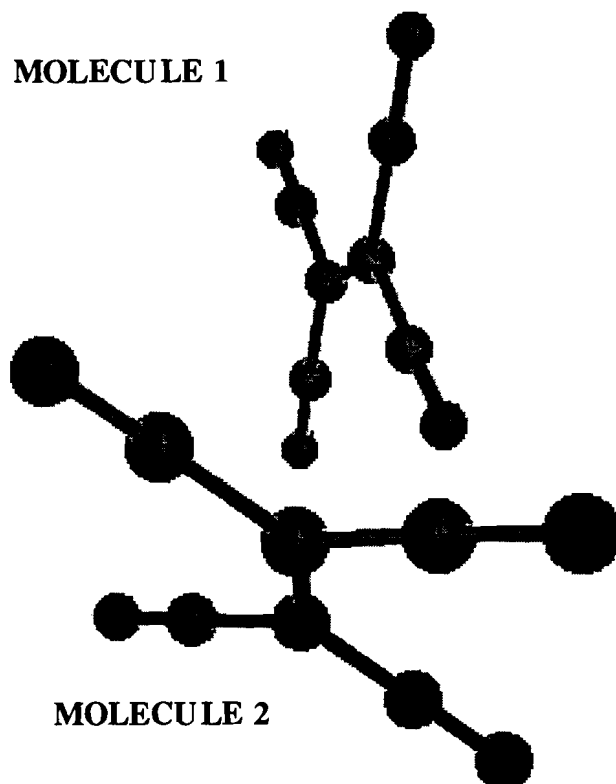
- le premier cluster est constitué de cinq molécules dont les centres de masse sont situés sur une même face (plan 100) de la maille conventionnelle du cristal (figure 7). L'arrangement moléculaire est tel que la double liaison éthylénique de la molécule centrale (notée 1 sur la figure 7) est perpendiculaire à la face cristalline, pointant vers le site (0,0,0). Les molécules 2 et 4 ont leurs liaisons C=C le long d'une arête, et sont parallèles entre elles. Quand aux molécules 3 et 5, elles sont situées toute entières dans le plan 100, mutuellement parallèles ; leurs liaisons C=C sont dirigées le long des arêtes, perpendiculairement à celles des molécules 1, 2 et 4. Le cluster de cinq molécules est constitué de deux trimères ayant en commun la molécule 1. On peut aussi le visualiser comme comportant 4 dimères de type 3 (molécules 2 et 3, molécules 3 et 4, molécules 4 et 5, molécules 2 et 5) et 4 dimères de type 1 et 2 (molécules 1 et 2, 1 et 3, 1 et 4, 1 et 5).

- le second cluster comporte treize molécules (figure 8). Il est obtenu en adjoignant au premier cluster huit molécules dont les centres de masse sont disposés sur deux plans symétriques par rapport au plan 100 et parallèles à ce dernier. La distance entre ces deux plans est égale à deux fois le paramètre de maille. Chaque groupe de quatre molécules forme une cage entourant le site (0,0,0) du cristal cubique. Les molécules dans les plans inférieur ou supérieur peuvent être obtenus par une translation parallèle à la double liaison éthylénique de la molécule 1 du premier cluster et d'une valeur égale à la moitié du paramètre de maille, suivi d'une rotation de  $\pi/2$  par rapport à l'axe passant par la liaison C=C de la molécule 1.

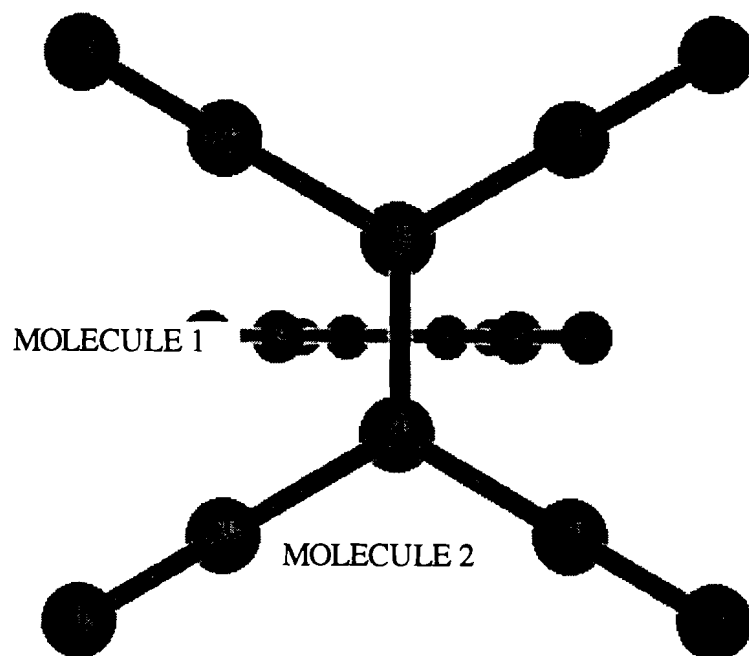
La géométrie moléculaire adoptée dans le calcul des systèmes finis issus de la phase cubique, les distances entre molécules sont identiques à celles existant dans le cristal cubique et obtenues par la procédure d'optimisation décrite dans le chapitre IV consacré à l'étude du TCNE cubique et ses composés d'insertions.



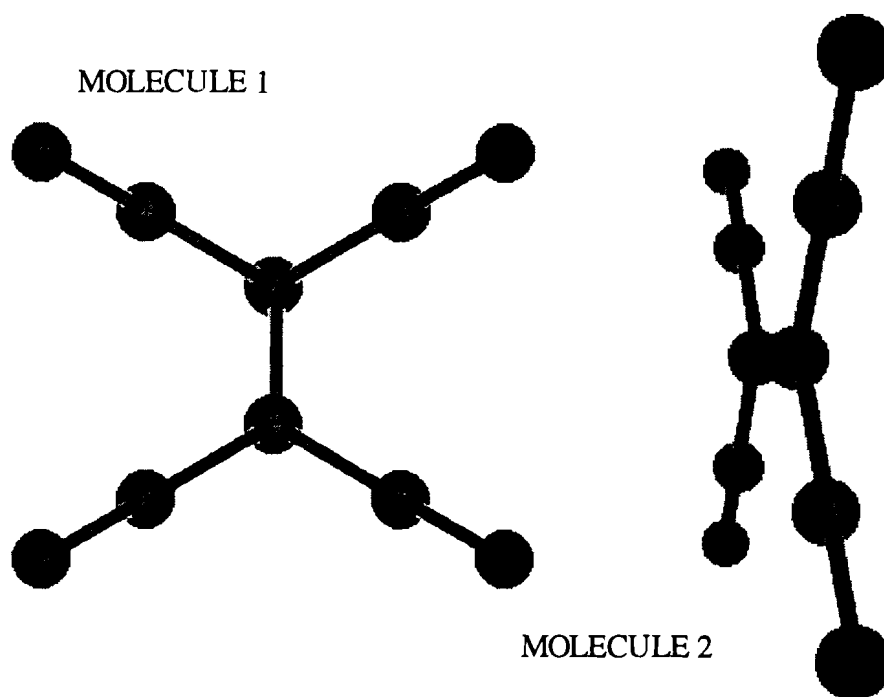
**FIGURE 1**  
Structure monoclinique le long de l'axe b.



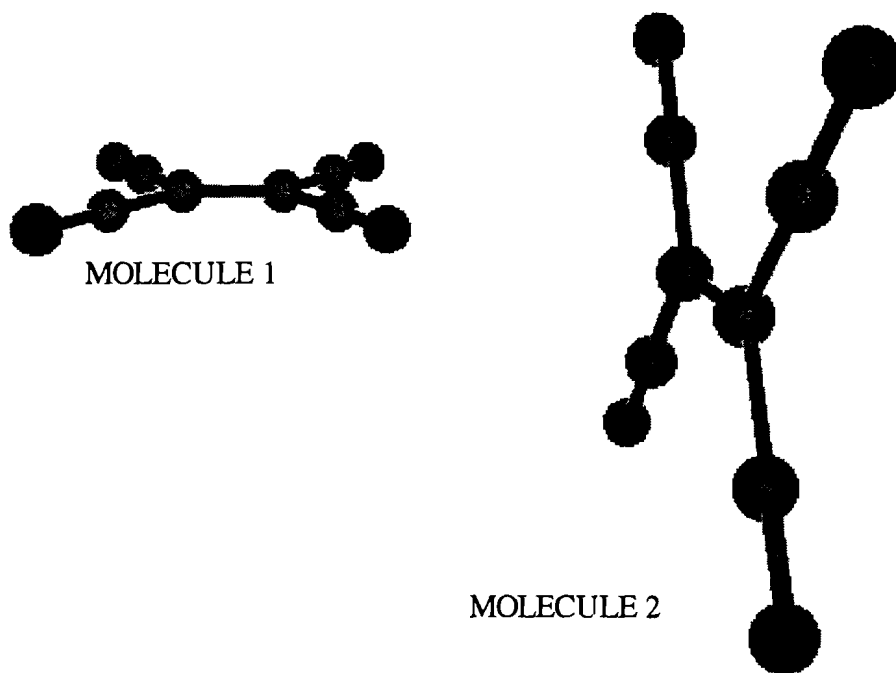
**FIGURE 2**  
Disposition moléculaire dans le dimère M.



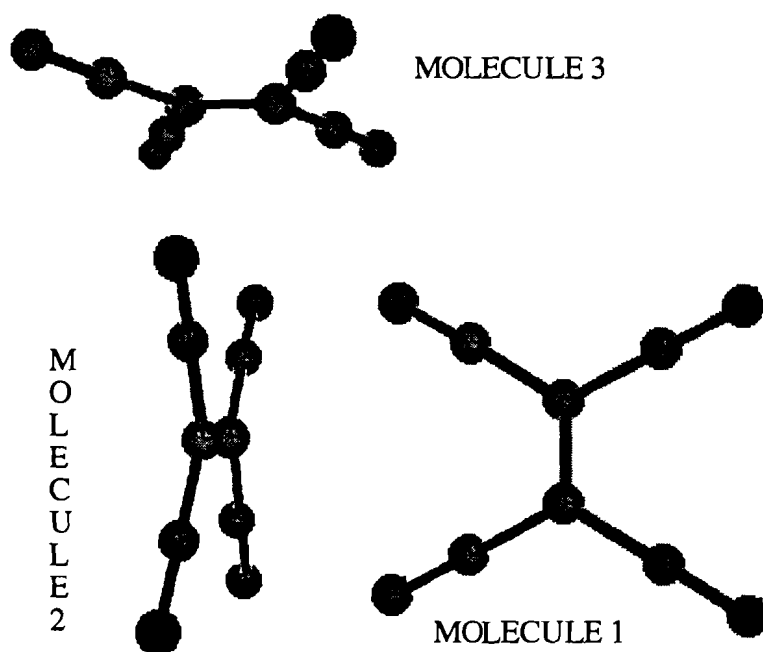
**FIGURE 3**  
Disposition moléculaire dans le dimère 1.



**FIGURE 4**  
Disposition moléculaire dans le dimère 2.

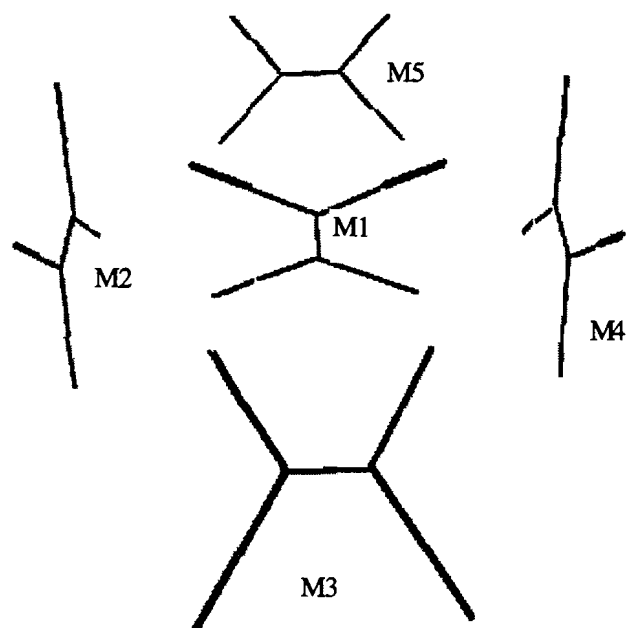


**FIGURE 5**  
 Disposition moléculaire dans le dimère 3.

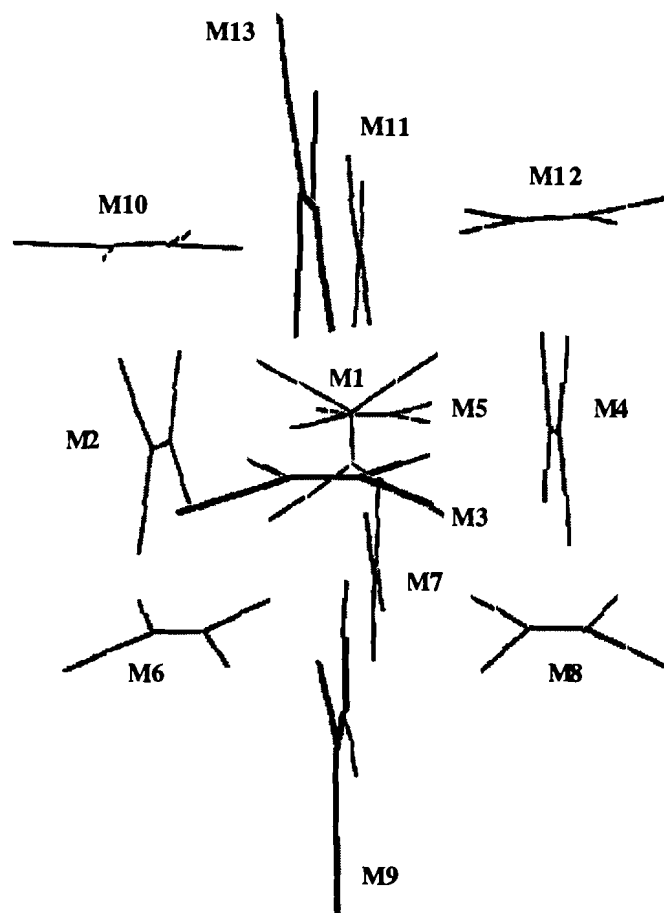


**FIGURE 6**  
 Disposition moléculaire dans le trimère.





**FIGURE 7**  
Disposition moléculaire dans le cluster de cinq molécules.



**FIGURE 8**  
Disposition moléculaire dans le cluster de treize molécules.

### V.2.2°) Fonctions de base

Les phases solides du tetracyanoéthylène ont été calculées en utilisant des bases de type 6-31G polarisées par des gaussiennes d pour les atomes de carbone et d'azote. Le calcul cristallin a nécessité la diagonalisation de la matrice de Fock en 29 points de la partie irréductible de la zone de Brillouin du cristal cubique, et en 30 points pour le cristal monoclinique.

Les dimères 1, 2, 3 et M, le trimère ainsi que le cluster de cinq molécules ont tous été calculés à l'aide d'une base double - zêta polarisée pour les atomes de carbone et d'azote.

Le calcul du second cluster s'est fait à l'aide de deux bases différentes<sup>a</sup> :

- une base double - zêta polarisée de Huzinaga - Dunning pour les atomes appartenant aux molécules situées dans le plan central (molécules 1 à 5) ;

- une base split - valence polarisée pour les atomes appartenant aux huit autres molécules.

Les énergies totales par molécule de ces différents systèmes sont représentées dans le tableau 4. On remarque alors que le résultat le plus proche du calcul solide pour le TCNE cubique est celui fourni par le cluster de 13 molécules. Grosso modo, l'énergie par molécule augmente avec la taille du système, contrairement à ce que l'on pourrait attendre. Ce comportement s'explique par l'utilisation de bases différentes pour le calcul des différents ensembles de molécules.

	Energie par molécule (u.a)
Cristal monoclinique	-444,60194
Cristal cubique	-444,63397
Dimères 1 et 2	-444,8905
Dimère 3	-444,8947
Dimère M	-444,8713
Trimère	-444,8906
Cluster de 5 molécules	-444,8735
Cluster de 13 molécules	-444,6764

**TABLEAU 4**  
**Energie par molécule des différents systèmes.**

<sup>a</sup> Le choix de deux jeux différents s'explique essentiellement par les limites des ressources informatiques dont nous disposons. En effet, l'usage d'une même base double - zeta polarisée pour tous les atomes du cluster nécessiterait 1950 primitives; malgré la symétrie présente dans le cluster, nous ne disposons pas de l'espace disque nécessaire pour effectuer ce calcul. De plus, le temps de calcul s'avérait prohibitif par rapport à la qualité des résultats que l'on pouvait attendre. Enfin, étant donné que nous nous intéressons particulièrement à la molécule centrale, nous avons pensé qu'il était préférable de choisir une base étendue pour les plus proches voisines, et une base moins grande pour les molécules éloignées.

## V.3 °/ ENERGIES D'INTERACTION

### V.3.1°) Energies d'interactions dans les dimères

L'énergie d'interaction d'un dimère formé de deux molécules A et B peut être calculé par deux approches différentes (Chapitre I) :

a) l'approche supermolécule dans laquelle l'énergie d'interaction s'écrit :

$$E_{\text{int}}^{\text{SCF}} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (12)$$

avec  $E_{AB}$  énergie totale du dimère AB ;  $E_A$  énergie totale du monomère A,  $E_B$  énergie totale du monomère B.

Toutes les énergies sont calculées dans la même base A+B afin de s'affranchir des erreurs de superposition de bases (BSSE). C'est la méthode dite de contreponds total (Boys et Bernardi). L'erreur de superposition de base  $\Delta E$  est estimée à l'aide de la relation :

$$\Delta E = \Delta E_{AB} - E_{\text{int}}^{\text{SCF}} \quad (13)$$

avec  $\Delta E_{AB}$  calculé à l'aide de la relation (12) dans laquelle les énergies des monomères sont calculées respectivement dans la base A pour  $E_A$ , dans la base B pour  $E_B$ .

b°) l'approche perturbative, décrite dans le chapitre I, qui permet de décomposer l'énergie d'interaction en termes physiquement distincts i.e. :

$$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}} = E_{\text{pol}}^{100} + E_{\text{ech}}^{100} + E_{\text{ind}}^{200} + E_{\text{disp}}^{200} + E_{\text{ech-ind}}^{200} + E_{\text{ech-disp}}^{200} + \dots \quad (14)$$

Dans cette approche :

-  $E_{\text{pol}}^{100}$  décrit l'interaction électrostatique entre les moments permanents des molécules ; elle est encore appelée énergie de polarisation ;

-  $E_{\text{ech}}^{100}$  décrit l'interaction d'échange entre les monomères A et B ;

-  $E_{\text{ind}}^{200}$  décrit les forces inductives entre les molécules ;

-  $E_{\text{disp}}^{200}$  décrit les forces de dispersion entre les molécules ;

-  $E_{\text{ech-ind}}^{200}$  et  $E_{\text{ech-disp}}^{200}$  décrivent les termes corrélés échange - induction et échange - dispersion.

Les énergies  $E_{\text{pol}}^{100}$ ,  $E_{\text{ech}}^{100}$ ,  $E_{\text{ind}}^{200}$ ,  $E_{\text{disp}}^{200}$ ,  $E_{\text{ech-ind}}^{200}$ ,  $E_{\text{ech-disp}}^{200}$  ne prennent pas en compte la corrélation intra - moléculaire dans les monomères. Elles sont calculées à partir des vecteurs et valeurs propres Hartree - Fock et du potentiel intermoléculaire (Annexe B). Les termes supplémentaires dans l'expression (14) représentent les corrections de corrélation intra - moléculaire aux énergies de

dispersion, d'induction et d'échange ainsi que les termes d'ordre supérieur à deux. La corrélation intra - moléculaire est calculée à partir d'une décomposition de Moller - Plesset de l'hamiltonien des molécules isolées. L'expression des différents termes énergétiques en fonction des intégrales d'échange et coulombiennes a été effectuée dans le chapitre I.

L'énergie d'interaction Hartree - Fock, calculée à l'aide de l'expression (12), ne se réduit pas à la somme des trois premiers termes de la série (14). Elle comprend également les termes d'échange - induction à l'ordre zéro du potentiel intra - moléculaire. Dans le cas de systèmes fortement polarisables comme le tetracyanoéthylène, ces termes ne peuvent être négligés. Etant donné les difficultés à calculer l'infinité des termes de la série (14), une bonne approximation à l'énergie d'interaction est donnée par la relation :

$$E_{int}^{mixte} = E_{int}^{SCF} + E_{disp}^{200} + E_{ech-disp}^{200} + \dots \quad (15)$$

Dans cette approche mixte, seuls les termes de corrélation intra - moléculaire, les termes dispersifs et ceux d'échange - dispersion ont besoin d'être évalués.

#### a°) Energies d'interaction SCF - Erreurs de superposition de base

Dans le tableau 5, sont représentées les énergies d'interaction Hartree - Fock des dimères 1, 2 et 3 issus du système cubique et le dimère M de la phase monoclinique. L'erreur de superposition de base déterminée à l'aide de l'expression (13) y est également représentée. Les énergies des monomères pour le système cubique ont été déterminées à partir de la géométrie décrite dans le tableau 1 du chapitre IV. Pour le système monoclinique, elles ont été calculées à partir de la géométrie de la molécule dans le solide décrite dans le tableau 3. La distorsion subie par la molécule aussi bien dans la phase cubique que monoclinique n'a donc pas été prise en compte dans la détermination des énergies d'interaction (SCF et SAPT). Cette remarque est également valable pour les clusters, le trimère et les cristaux.

Energies (kcal/mol)	Dimères 1 et 2	Dimère 3	Dimère M
$E_{int}^{SCF}$	5,051	-1,381	-0,250
$\Delta E_{AB}$	3,482	-1,858	-0,686
$\Delta E$	-1,569	-0,477	-0,436

**TABLEAU 5**  
Energies d'interaction SCF des dimères - Effets BSSE.

A l'échelle SCF, il apparaît que les dimères 1 et 2 sont répulsifs, les dimères 3 et M étant attractifs. Les énergies d'interaction restent très faibles dans toutes ces entités.

Les résultats obtenus dans le tableau 5 montrent que l'erreur de superposition de base n'est pas négligeable. Elle est de l'ordre de 20 % de l'énergie d'interaction SCF dans les dimères 1, 2 et 3. Dans le dimère M, la correction de contreponds vaut deux fois l'énergie d'interaction SCF. L'erreur de superposition de base est plus élevée dans les dimères 1 et 2, du même ordre dans les dimères 3 et M.

La raison de la valeur élevée de la correction de contreponds tient en partie dans la nature des interactions attractives entre les molécules de TCNE. Ces dernières sont de type quadrupôle - quadrupôle et varie par conséquent en  $R^{-5}$ . L'énergie d'interaction est par conséquent très faible devant les énergies totales mises en jeu. Il en résulte des problèmes de précision numérique, difficilement contrôlables.

De plus, comme cela a été indiqué dans le chapitre I, la méthode de contreponds total a tendance à surestimer l'erreur de superposition de base. En effet, dans le calcul de l'énergie du dimère AB, les orbitales occupées de la molécule B ne sont pas accessibles aux électrons de la molécule A et vice - versa. Ces orbitales ne devraient donc pas être utilisées dans la base A+B pour l'évaluation des énergies des monomères. D'où l'utilisation par certains auteurs des méthodes dites de contreponds virtuelles (Daudey et Morokuma, références 17 - 19). Or, observons la configuration des molécules dans les dimères du TCNE cubique. Dans le dimère 1 par exemple (figure 3), la disposition moléculaire est telle que, lors de l'application de la méthode de contreponds totale, les électrons situés dans le plan de la molécule 1 ont la possibilité d'utiliser les orbitales  $\pi$  de la molécule 2 afin d'abaisser leur énergie ; en effet, les recouvrements entre les orbitales  $\sigma$  de la molécule 1 et les orbitales  $\pi$  de la seconde molécule sont manifestement les plus élevés. Les électrons  $\pi$  de la molécule 2 utilisent par contre les orbitales  $\sigma$  de la molécule 1. Les électrons  $\pi$  étant plus mobiles que les  $\sigma$ , il en résulte d'ailleurs que l'énergie de la molécule 1, calculée dans la base A+B est plus basse que celle de la molécule 2 (soit -444,895 u.a contre -444,893 u. a). Les énergies des molécules 1 et 2 baissent par conséquent fortement lorsqu'elles sont calculées dans la base du dimère, d'environ 0,002 hartree. L'énergie d'interaction étant faible, l'erreur de superposition de base devient relativement importante.

### **b°) Energies d'interaction SAPT**

L'avantage principal de la méthode perturbative est qu'elle est exempte des erreurs de superposition de base. En effet, l'énergie d'interaction y est calculée en utilisant les fonctions d'onde des monomères déterminées dans la base du dimère. De plus, le problème numérique de la faiblesse des énergies d'interaction par rapport aux énergies totales mises en jeu ne se pose plus, car les termes d'interaction sont calculés directement à partir des éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction du système.

Dans le tableau 6, sont représentées les composantes  $E_{pol}^{100}$ ,  $E_{ech}^{100}$ ,  $E_{ind}^{200}$ ,  $E_{disp}^{200}$  des énergies d'interaction dans les dimères 1, 2, 3 et M.

	Dimères 1 et 2	Dimère 3	Dimère M
$E_{int}^{SCF}$	5,051	-1,381	-0,250
$E_{pol}^{100}$	-5,836	-3,326	-3,577
$E_{ech}^{100}$	11,232	1,632	2,573
$E_{ind}^{200}$	-4,455	-1,381	-2,008
$E_{pol}^{100} + E_{ech}^{100} + E_{ind}^{200}$	0,941	-3,075	-3,012
$E_{disp}^{200}$	-19,829	-9,977	-11,923
$E_{int}^{SAPT} = E_{pol}^{100} + E_{ech}^{100} + E_{ind}^{200} + E_{disp}^{200}$	-18,888	-13,052	-14,935
$E_{int}^{mixte} = E_{int}^{SCF} + E_{disp}^{200}$	-14,778	-11,358	-12,173

**TABLEAU 6**  
Energies d'interaction dans les dimères (kcal/mol).

Une première approximation à l'énergie d'interaction Hartree - Fock  $E_{int}^{SCF}$  par l'approche perturbative est donnée par la somme :

$$E_{pol}^{100} + E_{ech}^{100} + E_{ind}^{200} \quad (16)$$

On constate que cette expression décrit les dimères 1 et 2 comme répulsifs, les dimères 3 et M étant attractifs, en concordance avec les conclusions tirées des énergies d'interaction SCF  $E_{int}^{SCF}$  (tableau 5). Cependant, le désaccord est important du point de vue quantitatif. Ainsi, le calcul SAPT décrit une répulsion moindre dans les dimères 1 et 2 par rapport au calcul supermolécule. Le rapport entre l'énergie d'interaction calculée à l'aide de (12) d'une part, et de (16) d'autre part, est environ de cinq pour les dimères 1 et 2. Pour les dimères 3 et M, le calcul perturbatif décrit une cohésion plus importante que dans l'approche supermolécule. Le rapport entre les énergies d'interaction (16) et (12) est de 2 pour le dimère 3 et va jusqu'à 12 pour le dimère M.

Cette non - concordance permet d'estimer l'importance des termes d'échange - induction qui sont contenus dans  $E_{int}^{SCF}$ . Quel que soit le dimère envisagé, la différence  $E_{int}^{SCF} - (E_{pol}^{100} + E_{ech}^{100} + E_{ind}^{200})$  est positive. Cela signifie que les forces d'échange - induction ont une action répulsive, moins forte cependant pour les dimères 3 et M que pour les dimères 1 et 2.

Les dimères 1 et 2 se présentent comme des cas singuliers par rapport aux autres dimères. En effet, les différents termes perturbatifs des dimères 1 et 2 diffèrent considérablement de ceux des dimères 3 et M, particulièrement en ce qui concerne l'énergie d'échange. C'est cette dernière qui est probablement responsable de la répulsivité des interactions entre les monomères des dimères 1 et 2 à l'approximation Hartree - Fock. Sa valeur élevée indique que les recouvrements entre les molécules ne sont pas négligeables. Il n'est donc pas étonnant que l'erreur BSSE y soit aussi importante.

L'adjonction de l'énergie de dispersion à la somme (16) permet d'obtenir l'énergie d'interaction SAPT à l'ordre 2 :

$$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}} = E_{\text{pol}}^{100} + E_{\text{ech}}^{100} + E_{\text{ind}}^{200} + E_{\text{disp}}^{200} \quad (17)$$

Le terme de dispersion change radicalement le caractère des interactions dans les dimères 1 et 2: celles-ci de répulsives deviennent attractives. L'énergie de dispersion  $E_{\text{disp}}^{200}$  a sensiblement la même valeur pour les dimères 3 et M et vaut deux fois plus environ pour les dimères 1 et 2. Elle représente la plus grande contribution aux énergies de cohésion. Les énergies d'interaction SAPT ont sensiblement la même valeur pour tous les dimères envisagés. Particulièrement, l'énergie du dimère 3 est proche de celle du dimère M. Cela n'est pas étonnant lorsqu'on observe l'orientation relative des molécules dans le dimère M ; celle-ci est plus proche de celle du dimère 3 issu de la phase cubique.

La valeur expérimentale de l'énergie de cohésion dans le tetracyanoéthylène monoclinique est de 18,65 kcal/mol<sup>19</sup>. L'énergie d'interaction SAPT représente 80 % de l'énergie expérimentale. Le calcul de l'énergie de cohésion dans le dimère M par l'approche mixte :

$$E_{\text{int}}^{\text{mixte}} = E_{\text{int}}^{\text{SCF}} + E_{\text{disp}}^{200} \quad (18)$$

incorpore les effets d'échange - induction et permet d'obtenir un pourcentage de 65%. L'accord est alors moins bon, mais la description est plus physique.

Nous avons également déterminé les corrections de corrélation intra - moléculaire au premier ordre à l'énergie de dispersion et d'échange i.e. les termes :

$$\begin{aligned} E_{\text{ech}}^{11} &= E_{\text{ech}}^{110} + E_{\text{ech}}^{101} \\ E_{\text{disp}}^{21} &= E_{\text{disp}}^{210} + E_{\text{disp}}^{201} \end{aligned} \quad (19)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7. Les corrections de corrélation abaissent l'énergie d'échange et augmentent l'énergie de dispersion. La somme  $E_{\text{ech}}^{11} + E_{\text{disp}}^{21}$  est environ le sixième de l'énergie d'interaction SAPT  $E_{\text{int}}^{\text{SAPT}}$ . Elle apporte une contribution négligeable à l'énergie de cohésion du dimère.

	Dimère M
$E_{\text{ech}}^{11} = E_{\text{ech}}^{110} + E_{\text{ech}}^{101}$	-0,0136
$E_{\text{disp}}^{21} = E_{\text{disp}}^{210} + E_{\text{disp}}^{201}$	0,5541
$E_{\text{ech}}^{11} + E_{\text{disp}}^{21}$	0,5405

**TABLEAU 7**  
Corrections de corrélation intra - moléculaire au premier ordre  
(en kcal/mol).

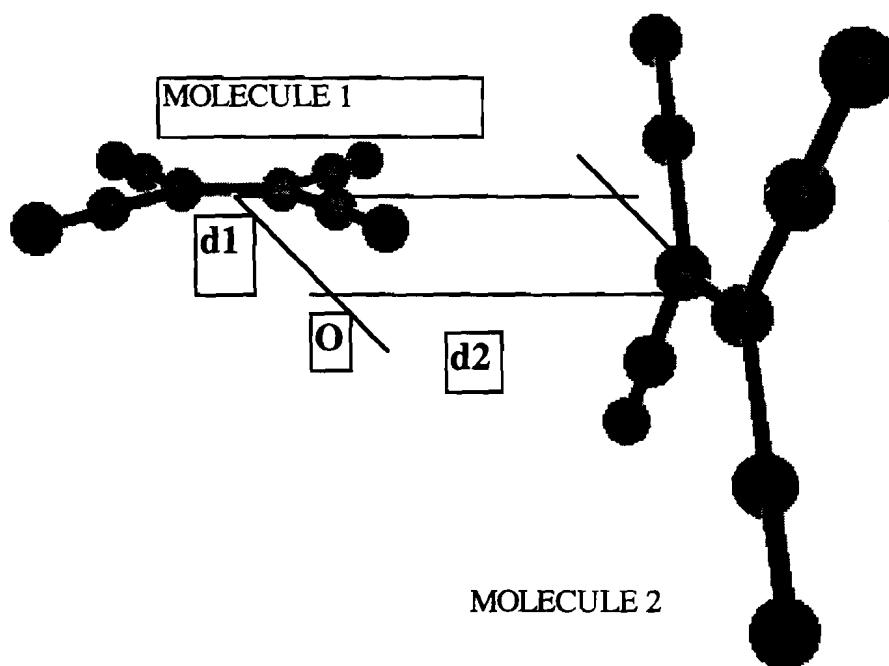
La différence entre les énergies expérimentale et calculée est due à la contribution de l'énergie de point zéro ainsi qu'à l'effet de l'environnement cristallin. En effet, outre les interactions à N corps, l'énergie de cohésion expérimentale contient également une part liée à la distorsion géométrique des molécules dans la phase solide. Or, comme nous l'avons indiqué en a°), le présent calcul ne tient pas compte de cette déformation. L'effet de la distorsion géométrique, estimé par la différence entre le calcul de la molécule isolée dans sa géométrie idéale et celui dans sa géométrie expérimentale était négligeable pour le cristal cubique (10% de l'énergie de cohésion du cristal cubique - voir chapitre IV). Pour le système monoclinique, cet effet est plus important et vaut environ 20% de l'énergie de cohésion cristalline.

### c°) Variation de l'énergie d'interaction - Cas du dimère 3

Nous avons également étudié la variation de l'énergie d'interaction SCF et des termes perturbatifs en fonction de la distance dans le dimère 3. Pour cela, nous avons fait varier indépendamment les paramètres d1 et d2 (figure 9) qui représentent les distances séparant l'origine O des centres de masse des deux molécules. L'orientation relative des molécules a été gardée fixe.

Nous avons ainsi obtenu deux courbes de potentiel représentées sur les figures 10 et 11 pour l'énergie d'interaction SCF. Ces résultats sont comparés à un calcul supermolécule DFT dans l'approximation de la densité locale à l'aide du programme DMOL. La fonctionnelle de Becke 1988<sup>19</sup> a été utilisée pour l'échange, celle de Lee - Yang - Parr<sup>20</sup> pour la corrélation. Nous avons également comparé ces résultats à ceux obtenus à l'aide d'un potentiel semi - empirique atome - atome de la forme :

$$V(r) = -\frac{A_{ij}}{r^6} + B_{ij}e^{-C_{ij}r} \quad (20)$$



**FIGURE 9**

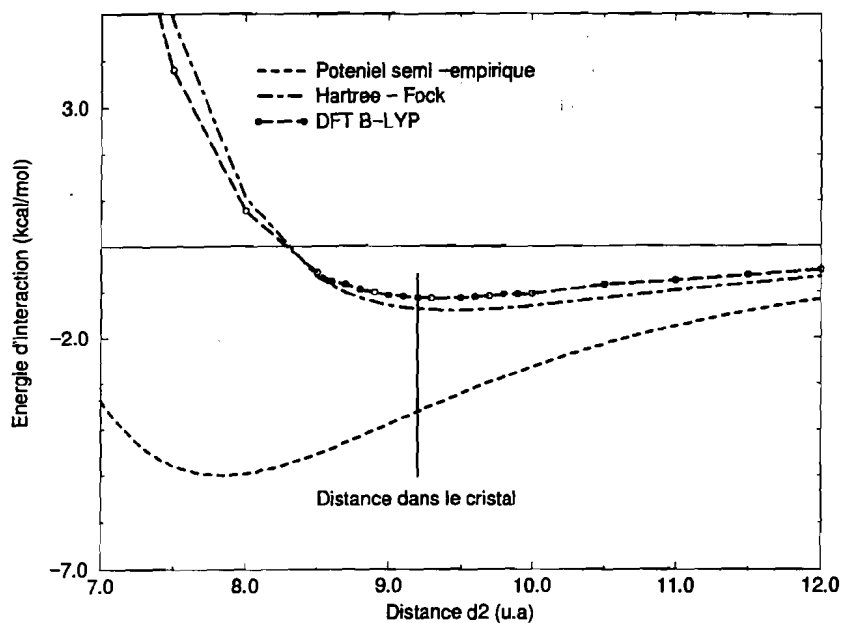


Dans l'expression (20),  $A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}$  sont des paramètres dépendant de la nature des atomes (i,j),  $r$  étant la distance les séparant. Les valeurs que nous avons choisies pour ces paramètres ont été obtenues par Govers<sup>21</sup> en les fittant sur les énergies de cohésion et la géométrie de plusieurs cristaux moléculaires contenant les atomes C et N. Elles ont également été utilisées dans les références 13 et 22 afin de calculer le spectre des phonons dans la phase monoclinique du TCNE. Elles sont représentées dans le tableau 8.

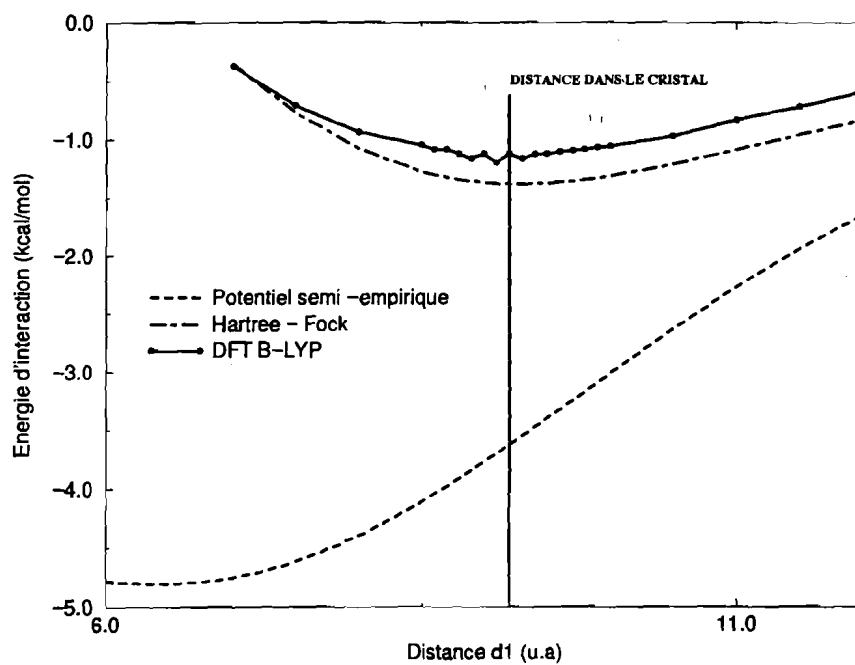
ij	$A_{ij}$ (kcal Å <sup>6</sup> mol <sup>-1</sup> )	$B_{ij}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$C_{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )
CC	568	83630	3,60
CN	374	11340	3,60
NN	762	105600	3,60

**TABLEAU 8**  
Paramètres du potentiel d'interaction.

Les résultats Hartree - Fock et DFT sont très éloignés de ceux du potentiel semi - empirique. La distance d'équilibre dans le cristal est de façon surprenante reproduite par les méthodes Hartree - Fock et DFT. La formule (20) par contre donne une distance d'équilibre plus faible (environ 8 u.a) ; cependant le puits de potentiel  $y$  est plus profond. Les courbes Hartree - Fock et DFT sont relativement plates, même si l'on y distingue clairement les différentes zones attractive et répulsive du potentiel d'interaction. L'incapacité de la DFT à décrire les interactions de dispersion est visible ; en effet l'énergie d'interaction DFT à l'équilibre est inférieure à celle calculée par la méthode Hartree - Fock. La DFT tient compte de la corrélation intra - moléculaire. L'allure quasi identique des résultats DFT et HF indique la faible influence des termes de corrélation intra - moléculaire aux énergies électrostatiques, d'induction et d'échange.

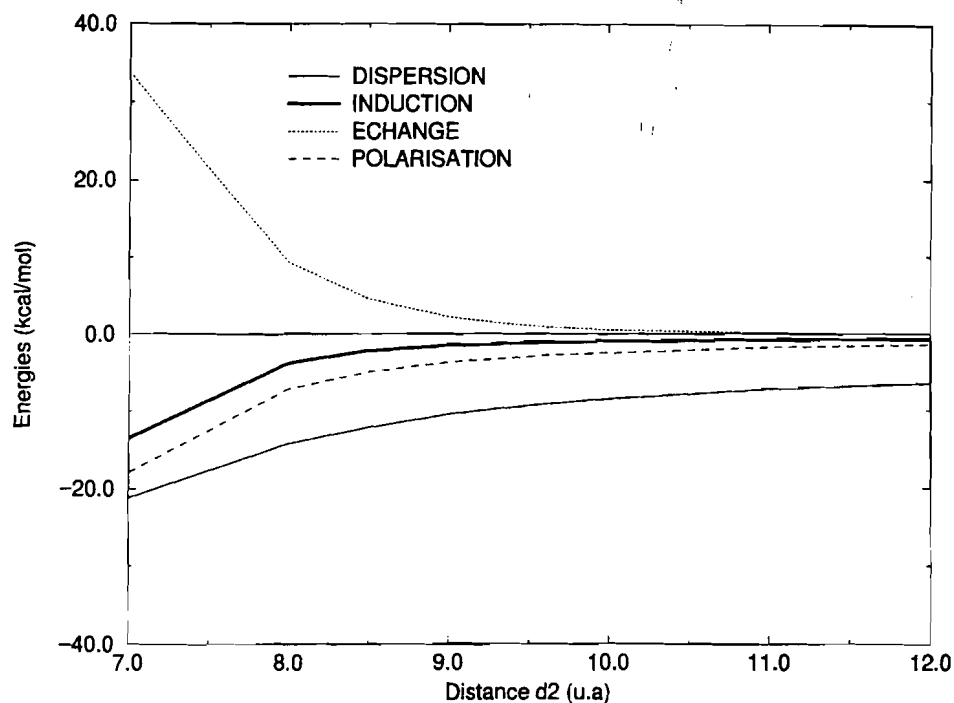


**FIGURE 10**

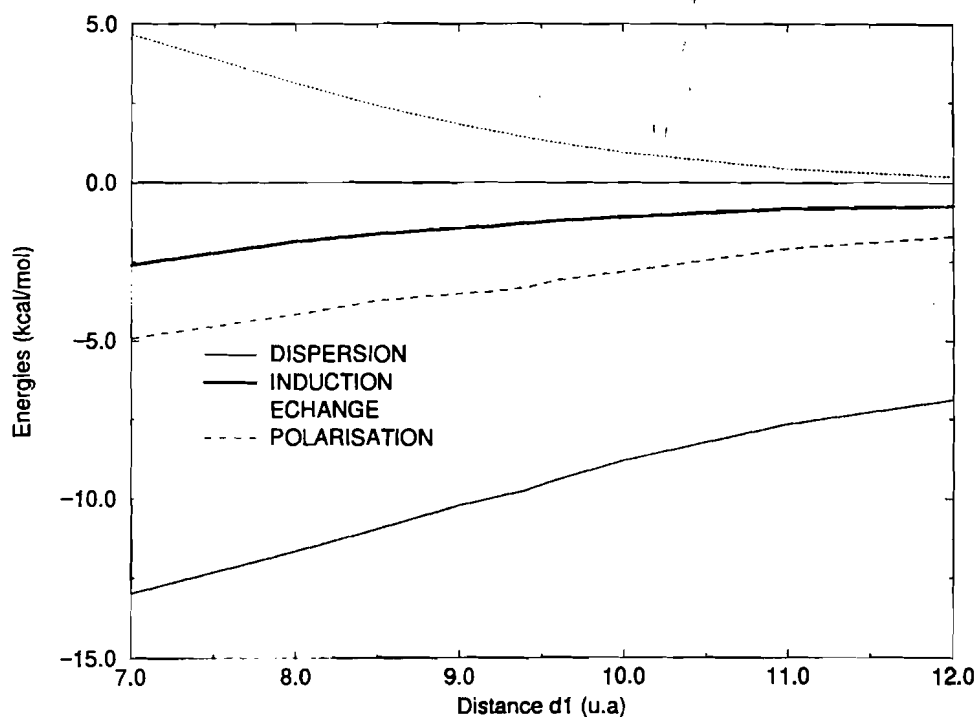


**FIGURE 11**

Nous avons également calculé pour les deux configurations du dimère 3, la variation des termes perturbatifs  $E_{pol}^{100}$ ,  $E_{ech}^{100}$ ,  $E_{ind}^{200}$ ,  $E_{disp}^{200}$  en fonction de  $d_1$  et  $d_2$ . Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 12 et 13.



**FIGURE 12**

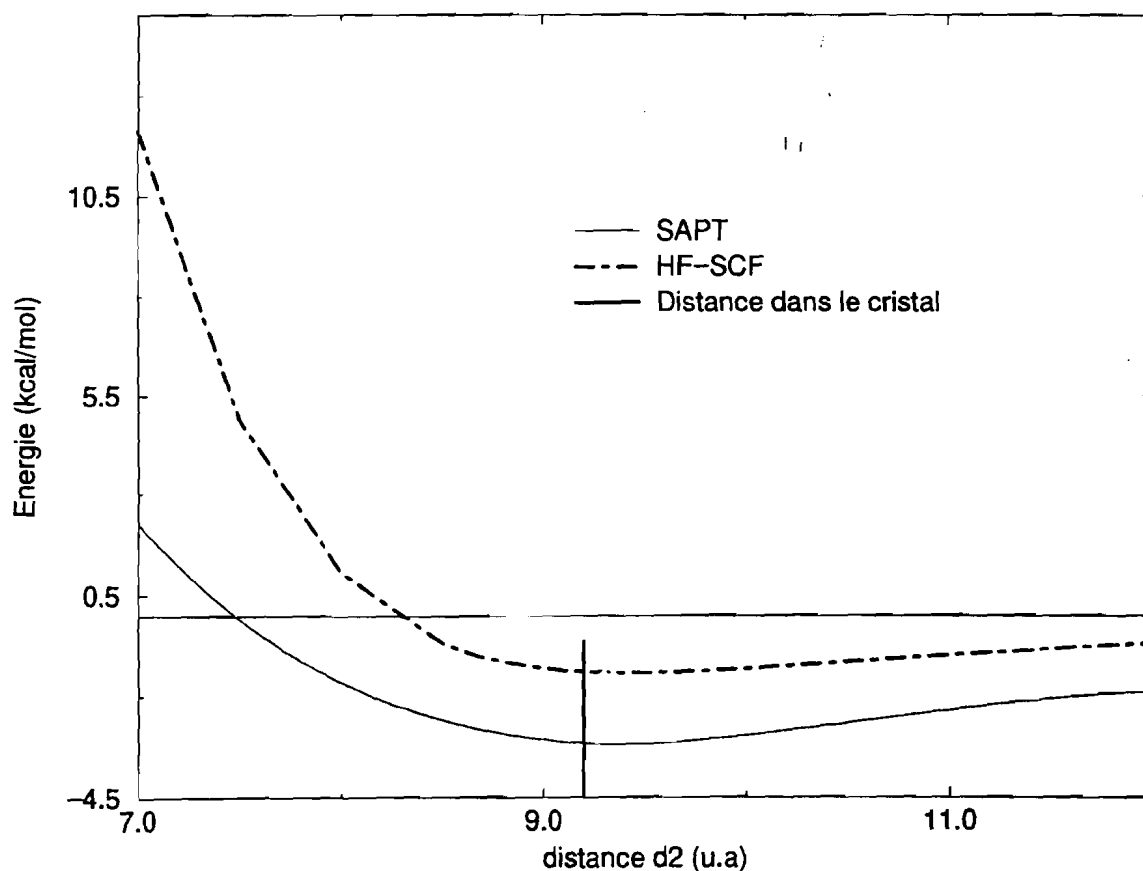


**FIGURE 13**

Dans ces graphes, le caractère attractif ou répulsif des différentes énergies apparaît clairement. L'énergie d'échange dans les deux configurations devient rapidement négligeable aux grandes distances ; l'énergie d'interaction est alors complètement dominée par les forces de dispersion. Les intensités des interactions entre molécules sont manifestement plus élevées dans la configuration 1, pour  $d_2$  compris entre 7 et 8 u.a. En effet, en abaissant  $d_2$ , on se rapproche de la configuration

répulsive des dimères 1 et 2. Or, nous avons déjà constaté que pour ces dimères les interactions dispersives d'induction et d'échange sont plus importantes que dans les autres dimères (voir b°). Il est également évident, que dans les deux configurations, l'équilibre n'est pas établi pour les valeurs cristallines de  $d_1$  et  $d_2$ . Au contraire, le calcul SAPT, en prenant en compte l'énergie de dispersion, décrit un équilibre des deux molécules pour  $d_1$  et  $d_2$  inférieurs à leurs valeurs dans le cristal, rejoignant ainsi l'approche semi - empirique (20).

Sur la figure 14 est représentée les variations des énergies d'interaction SAPT sans le terme de dispersion et supermolécule Hartree - Fock en fonction du paramètres  $d_2$  pour le dimère 3. L'approche perturbative se confond avec le calcul Hartree - Fock aux grandes distances. Cela révèle la décroissance de l'influence des recouvrements des fonctions d'onde moléculaires sur les interactions d'induction. Corrélativement, aux courtes et moyennes distances les résultats SAPT et Hartree - Fock divergent. Le calcul SAPT prédit comme l'approche supermolécule un équilibre à des distances identiques à celles existant dans le cristal.



**FIGURE 14**

### V.3.2°) Energies d'interaction dans le trimère, les clusters et les cristaux

Les énergies d'interaction Hartree - Fock  $E_{int}^{SCF}$  déterminées par l'approche supermolécule et corrigées de l'effet de superposition de base sont représentées dans le tableau 9 pour le trimère et les clusters de cinq et treize molécules.

	$E_{int}^{SCF}$	$E_{int}^{approx}$
Trimère	9,785	8,721
Cluster 5 molécules	22,012	14,680
Cluster 13 molécules	-8,158	-
Cristal monoclinique	-9,242	-
Cristal cubique	-38,479	-

**TABLEAU 9**  
Energies d'interaction SCF (kcal/mol).

On constate que le trimère est répulsif ainsi que le cluster de cinq molécules. Le second cluster est quant à lui attractif. Pour comprendre ces résultats, on peut approximer l'énergie d'interaction en considérant des interactions par paires entre les molécules plus proches voisines. Dans le cas du trimère, constitué des dimères 1 et 2 et dimère 3, on écrira :

$$E_{int}^{approx}(\text{trimere}) \approx E_{int}^{SCF}(\text{dimere1}) + E_{int}^{SCF}(\text{dimere2}) + E_{int}^{SCF}(\text{dimere3}) \quad (21)$$

Pour le cluster de cinq molécules, il y a deux configurations (dimère1), deux autres (dimère2) et quatre enfin du type (dimère 3). D'où :

$$E_{int}^{approx}(\text{cluster5}) \approx 2E_{int}^{SCF}(\text{dimere1}) + 2E_{int}^{SCF}(\text{dimere2}) + 4E_{int}^{SCF}(\text{dimere3}) \quad (22)$$

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau 9. Les formules approximatives (21) et (22) reproduisent à 90% environ le calcul Hartree - Fock pour le trimère et à 70% celui du cluster de cinq molécules. Les écarts entre  $E_{int}^{SCF}$  et  $E_{int}^{approx}$  proviennent des interactions à N molécules (N>2) qui sont prises en compte dans le calcul SCF. Les approximations (21) et (22) permettent de comprendre qualitativement le caractère répulsif des interactions dans le trimère et le cluster de 5 molécules.

En effet, les dimères 1 et 2 sont décrits comme répulsifs par le calcul SCF. Leurs énergies d'interaction sont identiques et environ quatre fois plus élevées (en valeur absolue) que l'énergie du dimère 3 cohésif. Dans le trimère, il y a deux configurations répulsives et une seule attractive.

L'énergie d'interaction y est donc entièrement dominée par le caractère répulsif des interactions dans les dimères 1 et 2.

Dans le cluster de 5 molécules, le nombre de configurations attractives augmente. Le rapport entre les configurations attractives et répulsives passe de 1 pour 2 dans le trimère à 4 pour 6 dans le cluster de cinq molécules. Il demeure cependant insuffisant pour stabiliser le système.

La situation est plus compliquée pour le cluster de treize molécules. Si on ne veut tenir compte que des interactions par paires, il est nécessaire de considérer d'autres types de dimères. Par exemple ceux formés par deux molécules parallèles dont les centres de masse sont situés dans les plans inférieur et supérieur. On peut cependant suspecter que l'adjonction de ces configurations, en plus des interactions à N molécules sont responsables de la stabilité du système. En effet, les molécules situées dans les plans inférieur et supérieur du cluster sont toutes dans une configuration attractive (type dimère 3) avec la molécule centrale. Elles sont par contre dans des configurations répulsives avec les autres molécules du plan central. Elles forment également entre elles (molécules 6-7, 7-8, 8-9, 9-7, 10-11, 11-12, 12-13, 13-10) des dimères de type 3. Il en résulte dans le cluster de 13 molécules, 20 configurations attractives de type dimère 3 contre 12 répulsives de type dimère 2. Par rapport au cluster de cinq molécules, la part des dimères attractifs augmente, mais elle demeure insuffisante pour stabiliser le système. Le caractère attractif obtenu par le calcul SCF provient donc probablement d'une part des dimères négligés, d'autre part des interactions à N corps qu'un modèle de paires ne peut reproduire.

Si on tient compte de l'énergie de dispersion dans les formules (21) et (22), alors le trimère et le cluster de cinq molécules deviennent stables.

Les énergies d'interaction Hartree - Fock (par maille élémentaire) des cristaux cubique et monoclinique sont également représentées dans le tableau 9. Pour le système cubique (trois molécules par maille élémentaire), le trimère s'avère incapable de décrire les interactions dans le cristal. L'énergie d'interaction du cluster de treize molécules s'écarte notablement de la valeur cristalline. Il en est de même pour le dimère M. Ainsi, si comme nous le verrons plus loin, les clusters s'avèrent satisfaisants pour la description des densités de charge et d'impulsion, il n'en est pas de même pour les énergies de cohésion. Ces remarques montrent l'importance de l'empilement moléculaire et de la symétrie de translation dans les interactions entre molécules.

### V.3.3°) Conclusion

Au vu de nos résultats, le calcul Hartree - Fock reproduit très pauvrement les interactions entre les molécules. L'énergie d'interaction SCF est également particulièrement sensible aux effets de superposition de base. Afin d'obtenir une valeur de l'énergie de cohésion proche de l'expérience, il nous apparaît nécessaire de prendre en compte les interactions dispersives. L'énergie de dispersion est la composante principale de l'énergie d'interaction entre les molécules de TCNE. L'approche perturbative limitée aux termes de polarisation, d'échange et d'induction, n'est pas fiable pour calculer avec précision l'énergie d'interaction SCF ; pour cela, nous avons du tenir compte des termes d'échange - induction. Cela peut être fait en adoptant une approche mixte supermolécule -

perturbation. Les termes de corrélation intra - moléculaire peuvent être en première approximation négligés dans l'évaluation de l'énergie de cohésion. Le caractère répulsif des interactions inter - moléculaires (dans l'approche super molécule) dans le cluster de cinq molécules et dans le trimère peut se comprendre à l'aide d'un modèle de dimères.

## V.4° PROFILS D'INTERACTION ET DENSITES D'INTERACTION

La densité d'interaction et le profil d'interaction permettent d'analyser l'influence des forces de cohésion sur les densités électroniques dans les espaces réel et réciproque. La densité (le profil) d'interaction est la différence entre la densité de charge (le profil Compton isotrope) du système moléculaire ou cristallin et la somme des densités de charge (des profils Compton isotropes) des molécules isolées.

L'étude des dimères a montré que l'effet de superposition de base devait être pris en compte dans le calcul des énergies d'interaction. Afin de s'affranchir de la BSSE, le profil et la densité d'interaction des systèmes finis et cristallins ont été déterminés en utilisant dans le calcul des densités des monomères la base du dimère.

### V.4.1° Densités d'interaction

La densité d'interaction du cristal cubique est représentée sur les figures 15a et 15b respectivement dans les plans  $\sigma$  et  $\pi$  d'une molécule dans la maille. Le plan  $\pi$  choisi est perpendiculaire au plan moléculaire et contient la double liaison éthylénique.

Lors de l'étude du TCNE et de ses composés d'insertion (II.2.1.b°), nous avons indiqué que l'allure des contours est gouvernée par l'attraction exercée par les atomes de carbone de la liaison éthylénique sur la répartition électronique fortement polarisable de la région C-C $\equiv$ N. Il en résulte des flux de densité dans le plan moléculaire le long de l'axe C-C $\equiv$ N : diminution de densité dans la région de la paire libre et le long de C $\equiv$ N, accroissement aux abords de l'atome d'azote. Le nuage de densité d'interaction positive proche de l'azote est polarisé vers le bras opposé C-C $\equiv$ N. Dans le plan  $\pi$ , on constate une contraction du nuage électronique et une polarisation en direction du site (0,0,0) dans le cristal.

Ces remarques se maintiennent au vu des contours de densité d'interaction de la molécule centrale (notée 1 dans la figure 8) du cluster de treize molécules dans les plans moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$  (figures 16a et 16b). Cette molécule est celle qui subit dans le cluster un environnement proche de celui du cristal. La densité d'interaction  $\sigma$  concorde qualitativement et quantitativement avec celle du cristal cubique. Dans le plan  $\pi$  par contre, la polarisation du nuage électronique est moins marquée dans le cluster.

La densité d'interaction dans les plans  $\sigma$  et  $\pi$  de la molécule centrale du cluster de cinq molécules est représentée sur les figures 17a et 17b.

L'allure des contours  $\sigma$  est identique à celles du cristal et du premier cluster : flux de densité de la région de la paire libre vers l'intérieur de la molécule, diminution le long de la liaison cyanure, augmentation de densité le long de la liaison simple aux abords de l'atome de carbone engagé dans la



liaison triple. Cependant, les amplitudes des contours sont moindres que celles du cluster de treize molécules et du cristal cubique. Ainsi, la déplétion de densité de la paire libre est plus faible dans le cluster de cinq molécules. La polarisation du nuage de densité d'interaction positive reste cependant visible.

Dans le plan  $\pi$  passant par la double liaison éthylénique, la polarisation du nuage électronique aux abords des carbones apparaît bien, l'amplitude des contours étant plus faible que dans le calcul cristallin.

Les différences entre les densités d'interaction des clusters de 5 et 13 molécules montrent l'importance des effets de l'empilement des molécules. Cela concorde bien avec les résultats révélés par les énergies d'interaction de ces deux systèmes : attractive dans le cluster de treize molécules, répulsive dans le cluster de cinq.

La densité d'interaction dans le trimère est représentée dans les plans des molécules le constituant sur les figures 18a, 18b et 18c. Pour les molécules 1 et 2, les caractéristiques des contours sont quasi identiques à celles observées sur les systèmes précédemment étudiés. La densité d'interaction dans les plans moléculaires n'a cependant plus la symétrie de la molécule. Les contours de le plan de la molécule 3 se distinguent notablement de ceux existant dans les plans des deux autres molécules. La densité d'interaction dans le plan de la molécule 3 est plus faible avec un contour maximal à  $0,015 \text{ e}/\text{Å}^3$ , contre le double dans les autres plans moléculaires ; elle est également plus symétrique.

Les densités d'interaction dans les plans moléculaires des dimères 1 et 3 (le dimère 2 est équivalent au dimère 1) sont représentées sur les figures 19a, 19b, 20a et 20b. Elles montrent que l'interprétation des contours du cristal cubique par l'interaction entre la densité pi de la double liaison éthylénique d'une molécule et la densité dans la région C-C $\equiv$ N est plausible.

Considérons le dimère 1. Sa configuration est telle que deux bras C-C $\equiv$ N de la molécule 1 embrassent de façon symétrique la double liaison éthylénique de la molécule 2. La plus courte distance entre deux atomes appartenant à des molécules différentes est celle reliant les azotes de la molécule 1 et les carbones de la molécule 2. Il en résulte la polarisation vers les carbones de la double liaison constatée sur la figure 19a ainsi que l'asymétrie de la densité d'interaction. Les bras C-C $\equiv$ N de la molécule 2 sont éloignées de la liaison C=C de la molécule 1 et disposés de façon symétrique par rapport à cette dernière. Ils ressentent peu et de façon identique le champ électrostatique local généré par la déplétion de charge sur les atomes de carbone de la double liaison éthylénique de la molécule 2. Les contours de densité d'interaction dans le plan de la molécule 2 (figure 19b) ont par conséquent la symétrie ponctuelle de la molécule. Le contour maximal ( $0,01 \text{ e}/\text{Å}^3$ ) est comme dans la molécule 1 ( $0,035 \text{ e}/\text{Å}^3$ ), localisé aux abords de l'atome d'azote. La polarisation est visible, mais cependant moins marquée que sur la figure 19a.

L'effet de la déplétion de charge sur l'atome de carbone de C=C est spectaculairement mis en évidence par la densité d'interaction du dimère 3 dans les plans des molécules 1 (figure 20a) et 2 (figure 20b). En effet, on constate que la densité d'interaction prend ses valeurs maximales le long du bras C-C $\equiv$ N de la molécule 1 pointé vers l'atome de carbone de la double liaison éthylénique de la

molécule 2. Dans le plan de la molécule 2, on remarque également dans le voisinage de cet atome de carbone, la présence de faibles contours positifs ( $0,005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) et une polarisation du nuage électronique.

A partir de ces deux dimères il est possible d'interpréter les contours du trimère et des clusters.

Par exemple, la molécule 1 du trimère forme le dimère 1 avec la molécule 2 ; les contours de densité dans le plan de la molécule 1 seront donc semblables à ceux de la figure 19a. Mais lorsqu'à cet ensemble, on adjoint la molécule 3, l'un des bras  $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  se trouve soumis à l'attraction de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  de cette dernière, ce qui polarise encore plus sa répartition électronique. D'où une asymétrie encore plus marquée de la densité d'interaction.

De même, l'amplitude plus grande des contours de densité d'interaction dans le cluster de treize molécules par rapport à celui de cinq molécules provient en partie des configurations attractives que forme la molécule centrale du premier cluster avec les molécules situées dans les plans inférieur et supérieur.

Les densités d'interaction du cristal monoclinique et du dimère M sont représentées sur les figures 21 et 22. Elles sont similaires à celles du TCNE cubique et ses clusters.

Les densités d'interaction dans les dimères issus de la phase cubique montrent des distorsions importantes du nuage électronique autour d'une molécule. Ces distorsions sont telles que le nuage électronique autour d'une molécule n'a plus la symétrie ponctuelle de celle-ci. Cela est dû au fait que les atomes symétriquement équivalents de chaque molécule ne voient pas le même environnement. Par conséquent, des moments dipolaires induits apparaissent. Dans le cristal par contre, chaque molécule « voit » un environnement similaire, le nuage électronique possède toujours la symétrie moléculaire. C'est ce que l'on constate par exemple dans la densité d'interaction autour de la molécule centrale des clusters. Les moments induits permanents qui apparaissent sont quadrupolaires. Il existe par conséquent un biais dans le calcul de l'énergie d'induction du dimère. Ce biais se retrouve également dans le calcul des énergies d'interaction des clusters en considérant des interactions par paires.

#### V.4.2°) Profils d'interaction

Dans l'introduction I, nous avons montré que l'énergie d'interaction moyenne s'exprimait en fonction du profil d'interaction par la relation (11). Cette dernière a été obtenue en utilisant le théorème du viriel.

Les profils d'interaction des dimères, clusters et formes monoclinique et cubique du TCNE sont représentés sur les figures 23, 24, 25, 26, et 27. La première constatation qui saute à l'esprit est l'allure quasi identique des profils d'interaction quelle que soit la taille du système considéré et sa phase cristalline : les pics sont situés aux mêmes valeurs de l'impulsion, leurs amplitudes étant différentes. L'étude énergétique des différents ensembles moléculaires a pourtant montré que ces systèmes avaient des comportements radicalement différents : les dimères 3, M, le cluster de 13 molécules, les cristaux cubique et monocliniques sont cohésifs, les autres sont répulsifs. Malgré cela, les densités d'interaction dans l'espace réel étudiées précédemment présentaient également des caractéristiques identiques. Nous en avons d'ailleurs conclu que l'allure des densités d'interaction était

entièrement gouvernée par les interactions entre la double liaison éthylénique et la région polarisable de la triple liaison cyanure. Ce que l'on observe alors dans la densité d'interaction, c'est la polarisation du nuage électronique qui entraîne des flux de densité dans les plans  $\sigma$  et  $\pi$  de la molécule. Le comportement identique des profils d'interaction montre qu'ils décrivent tous un même phénomène, qui fort probablement est la polarisation du nuage électronique. Cette dernière a un caractère fortement local, et se manifestera donc dans le profil d'interaction par des pics de faible intensité. C'est ce que l'on observe sur les figures 23 à 27.

Les densités d'interaction présentaient des caractéristiques qualitativement identiques. Il était cependant possible d'y distinguer les différents systèmes de molécules interagissantes : par les propriétés de symétrie de la densité électronique et/ou par l'amplitude des contours de densité. Il en est de même pour les profils d'interaction. En effet, même si leurs structures sont semblables, les hauteurs des pics varient selon le système considéré.

Pour tester la validité de la relation (11), nous avons calculé les énergies d'interaction moyennes (tableau 10) pour les différents systèmes à l'aide du profil d'interaction. Pour cela, nous avons légèrement modifié la relation (11) afin de tenir compte de l'écart au théorème du viriel généré par l'approximation utilisée. En effet, le calcul de l'énergie d'interaction à partir de la formule (11) est basé sur le théorème du viriel qui n'est pas satisfait de façon très précise à l'approximation utilisée. L'écart entre les coefficients du viriel théorique et calculé est de l'ordre de 0,01 environ pour tous les systèmes étudiés. L'expression (11) s'écrit donc maintenant:

$$\langle E_{int} \rangle = -3 \int_0^{\infty} q^2 \left[ \lambda_{syst} J_{syst}(q) - \sum_{mol} \lambda_{mol} J_{mol}(q) \right] dq \quad (11bis)$$

Dans (11bis), les  $\lambda_i$  sont les coefficients du viriel effectivement calculés.

Les résultats obtenus dans le tableau (10) sont en bon accord avec ceux issus du calcul Hartree - Fock (tableau 6). Les écarts existant entre les deux calculs sont dus pour une bonne part aux erreurs de troncature du profil Compton pour les grandes impulsions.

Dans le cas expérimental, plusieurs problèmes se posent:

- la résolution doit être grande afin de décrire correctement le profil aux grandes valeurs de l'impulsion;
- les systèmes réels sont des systèmes hors équilibre. Le théorème du viriel admet alors une correction qui tient compte des forces maintenant le système hors équilibre.

Dimères 1 et 2	6,231
Dimère 3	-0,985
Dimère M	-0,321
Trimère	10,103
Cluster de 5 molécules	23,514
Cluster de 13 molécules	-8,686
Cristal monoclinique	-8,322
Cristal cubique	-36,501

**TABLEAU 10**  
**Energies d'interaction moyennes calculées à l'aide des profils d'interaction**  
**(en kcal/mol)**

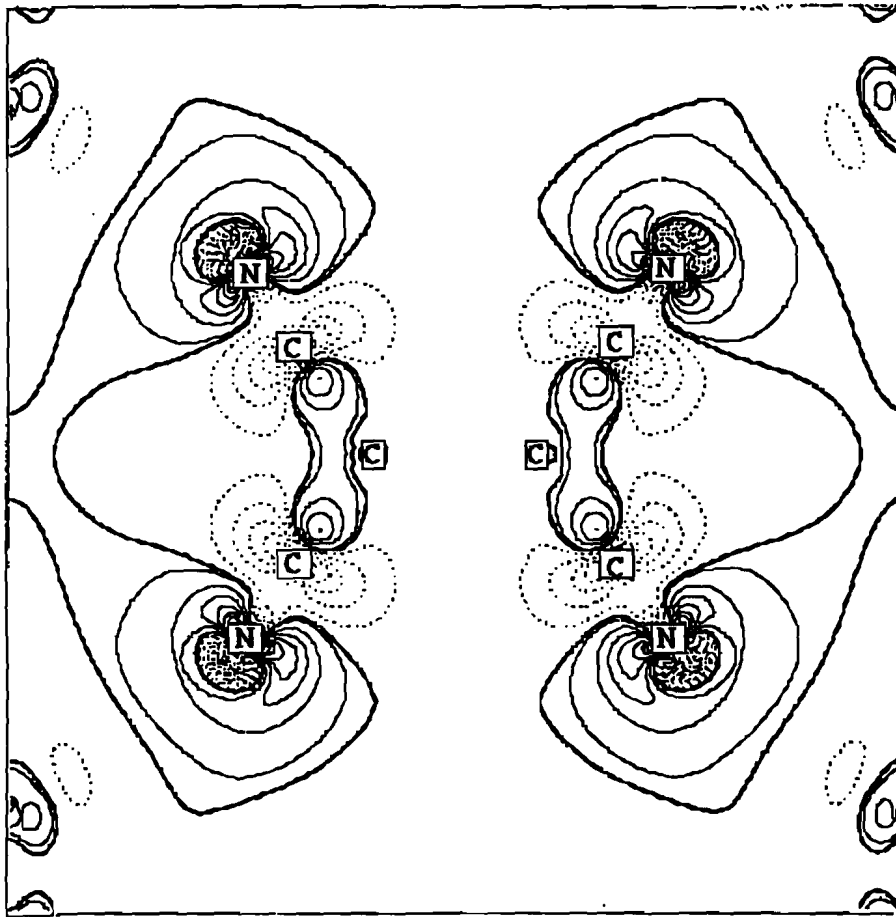
### V.4.3°) Conclusion

L'analyse des densités d'interaction montre essentiellement des effets liés à la polarisation de la densité de charge autour d'une molécule sous l'action du champ électrostatique généré par les molécules voisines. Cette polarisation se manifeste dans l'espace des impulsions aux petites valeurs de  $p$  par des pics de faible amplitude. L'allure identique des profils d'interaction, quelle que soit la symétrie, la taille ou la phase cristalline du système de molécules considéré indique que cette grandeur est liée à la nature physique des interactions entre les molécules. Dans la présente étude, étant donné que les fonctions d'onde utilisées sont de type Hartree - Fock, le profil d'interaction décrit les effets de polarisation et d'induction dans les interactions inter - moléculaires. Les interactions de dispersion, comme nous l'avons fait remarquer dans l'introduction, auront probablement pour effet d'augmenter la hauteur des pics aux petites valeurs de l'impulsion. Etant donné l'importance des forces dispersives dans l'énergie d'interaction, il est probable que leurs effets sur le profil d'interaction seront intenses.

Si l'on ne tient compte que des effets de polarisation et d'induction, alors les profils d'interaction sont trop faibles aux petits  $p$  pour être mesurables. Cependant, l'adjonction des effets dispersifs peut modifier la situation. Pour s'en assurer, il est possible d'effectuer des calculs incluant la corrélation électronique (CI ou MCSCF) sur des dimères de gaz rares. Dans ces systèmes, la principale contribution à l'énergie de cohésion provient des forces dispersives. De tels calculs permettraient de mettre en évidence les contributions dispersives au profil d'interaction.

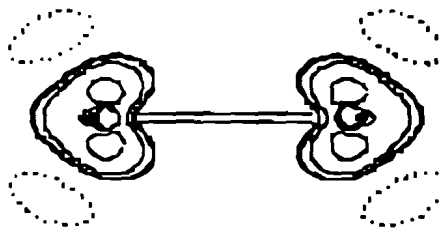
## V.5°/ CONCLUSION

Les résultats que nous avons obtenus montrent certains effets de l'interaction entre les molécules sur les densités de charge et d'impulsion. Un calcul prenant en compte les interactions est possible pour l'énergie, beaucoup plus difficile pour la fonction d'onde et donc les densités électroniques. Il y aurait cependant un intérêt très grand à essayer de mesurer les profils Compton des cristaux moléculaires avec une grande précision pour les faibles valeurs de l'impulsion. La molécule isolée étant aisément calculable, une information essentielle sur les forces de cohésion peut être estimée. La densité d'impulsion des molécules isolées est également accessible expérimentalement par diffraction électronique d'électrons rapides. La conjonction charge - impulsion n'a pas dit son dernier mot pour les cristaux moléculaires qui sont les plus répandus (et les moins onéreux) des matériaux.



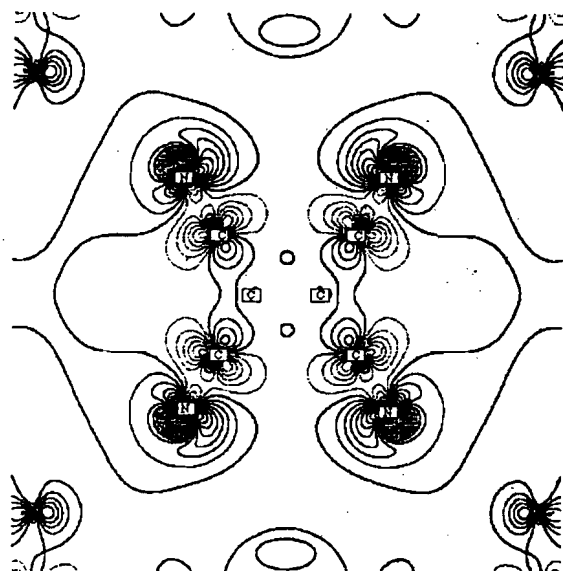
**FIGURE 15a**

Densité d'interaction du cristal cubique dans le plan  $\sigma$  d'une molécule dans le cristal.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{\AA}^3$ )



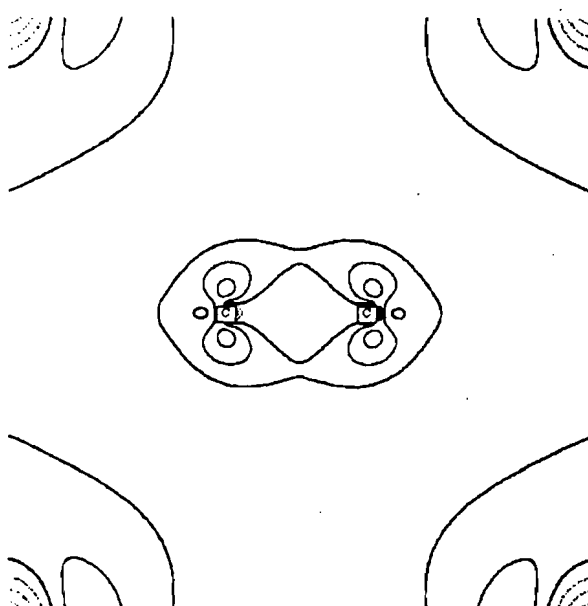
**FIGURE 15b**

Densité d'interaction du cristal cubique dans le plan  $\pi$  passant par la double liaison éthylénique.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{\AA}^3$ )



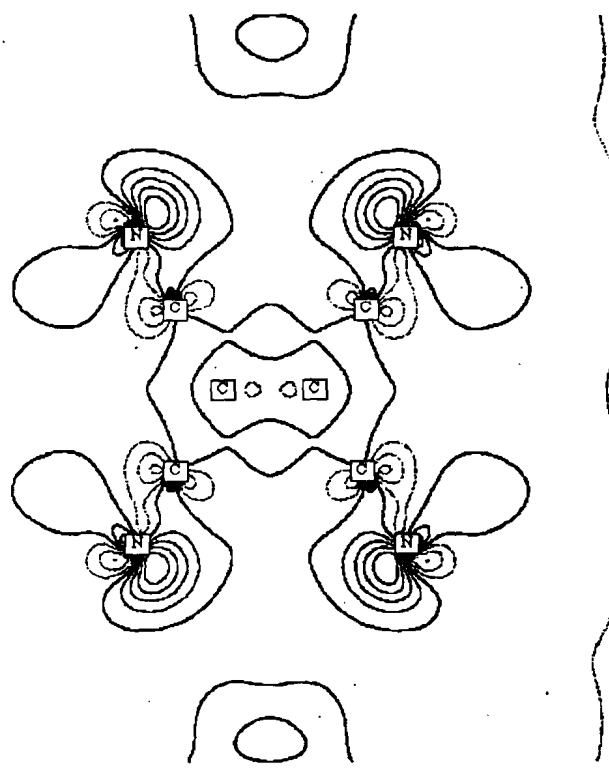
**FIGURE 16a**

Densité d'interaction du cluster de 13 molécules dans le plan  $\sigma$  de la molécule centrale.  
(Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )

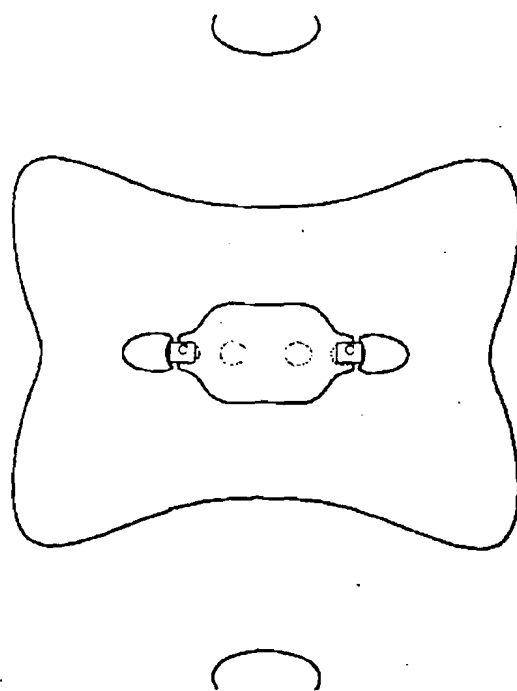


**FIGURE 16b**

Densité d'interaction du cluster de 13 molécules dans le plan  $\pi$  de la molécule centrale passant par la double liaison éthylénique.  
(Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )

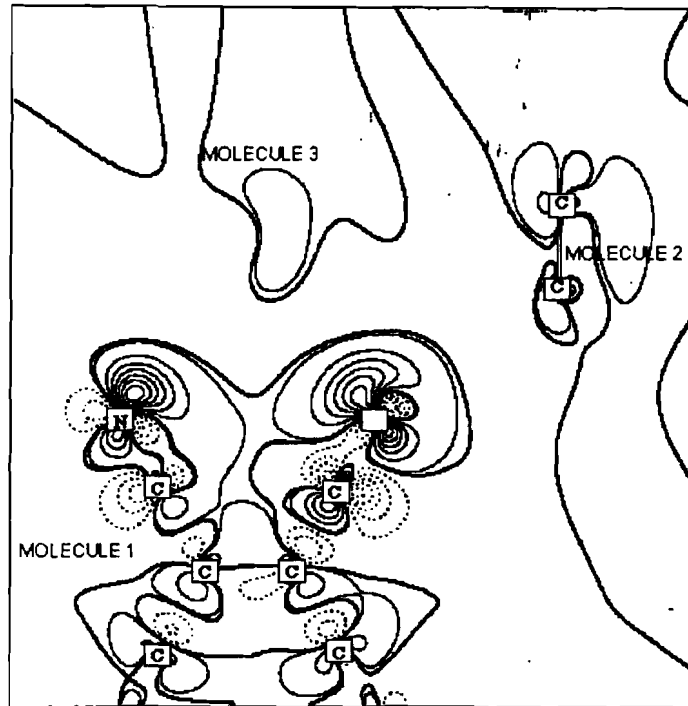


**FIGURE 17a**  
 Densité d'interaction du cluster de 5 molécules dans le plan  $\sigma$  de la molécule centrale.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )

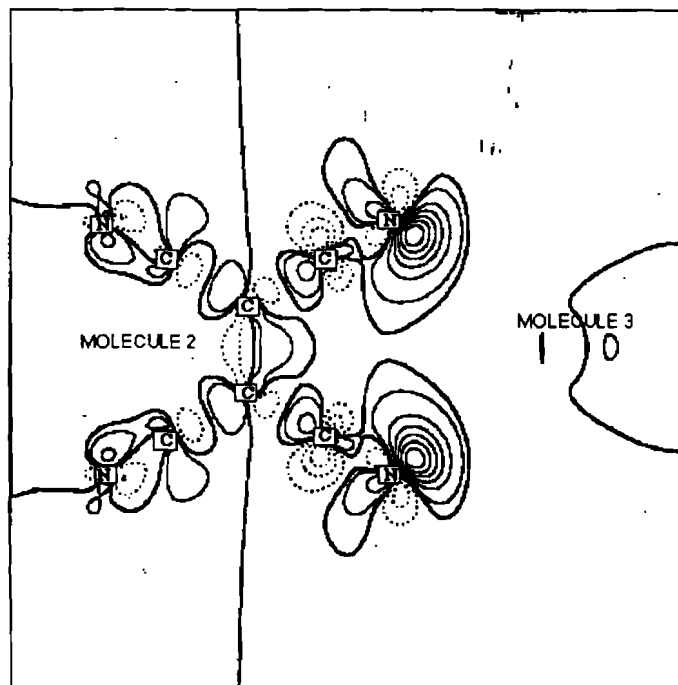


**FIGURE 17b**  
 Densité d'interaction du cluster de 5 molécules dans le plan  $\pi$  de la molécule centrale passant par la double liaison éthylénique.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )

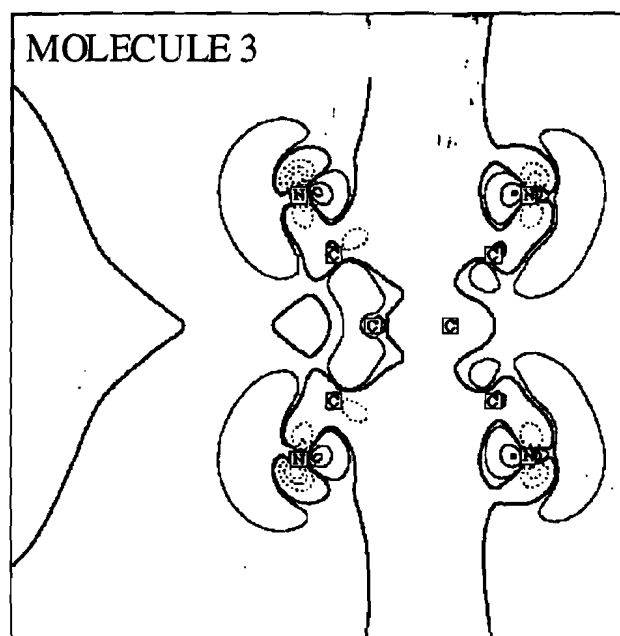




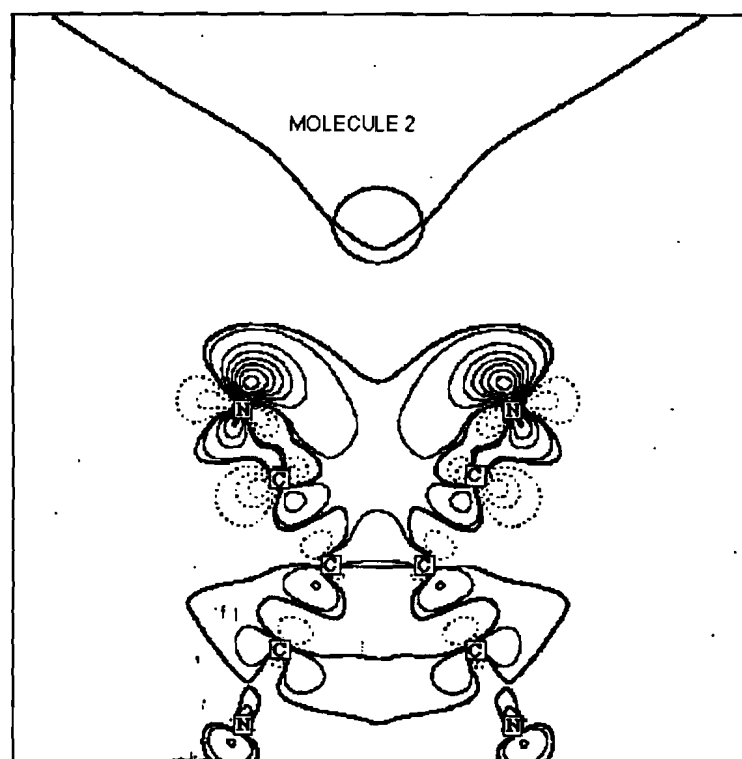
**FIGURE 18a**  
 Densité d'interaction du trimère dans le plan de la molécule 1.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )



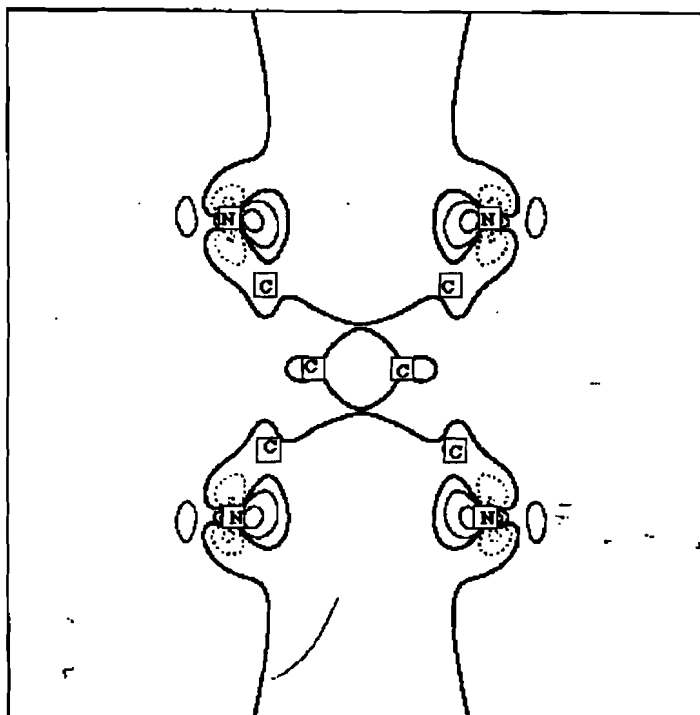
**FIGURE 18b**  
 Densité d'interaction du trimère dans le plan de la molécule 2.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )



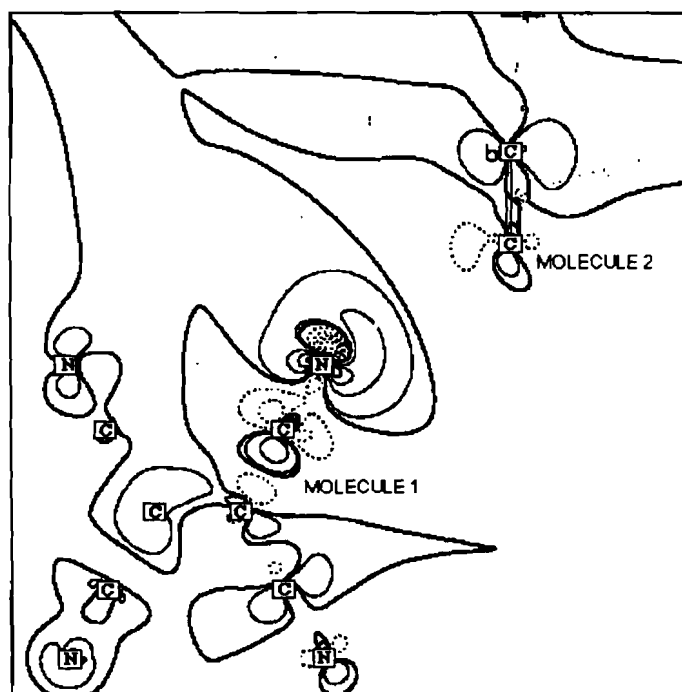
**FIGURE 18c**  
 Densité d'interaction du trimère dans le plan de la molécule 3.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )



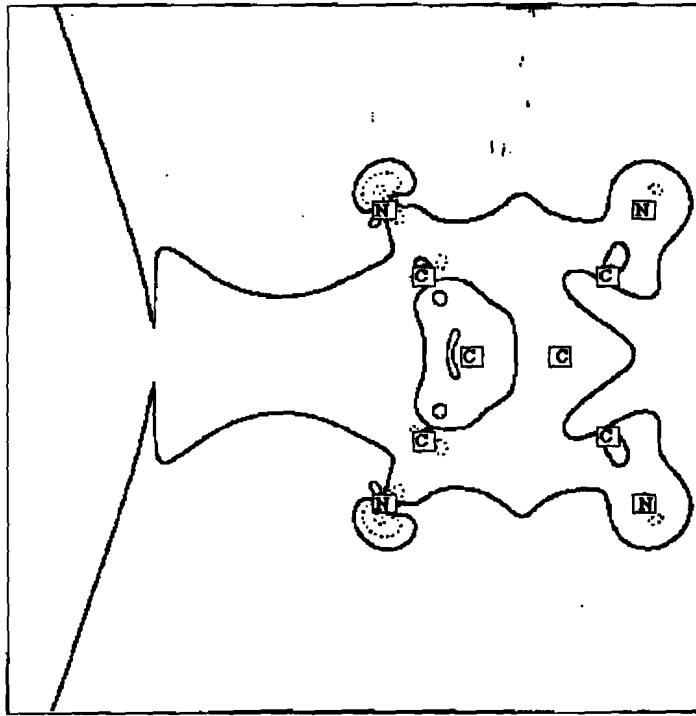
**FIGURE 19a**  
 Densité d'interaction du dimère 1 dans le plan de la molécule 1.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )



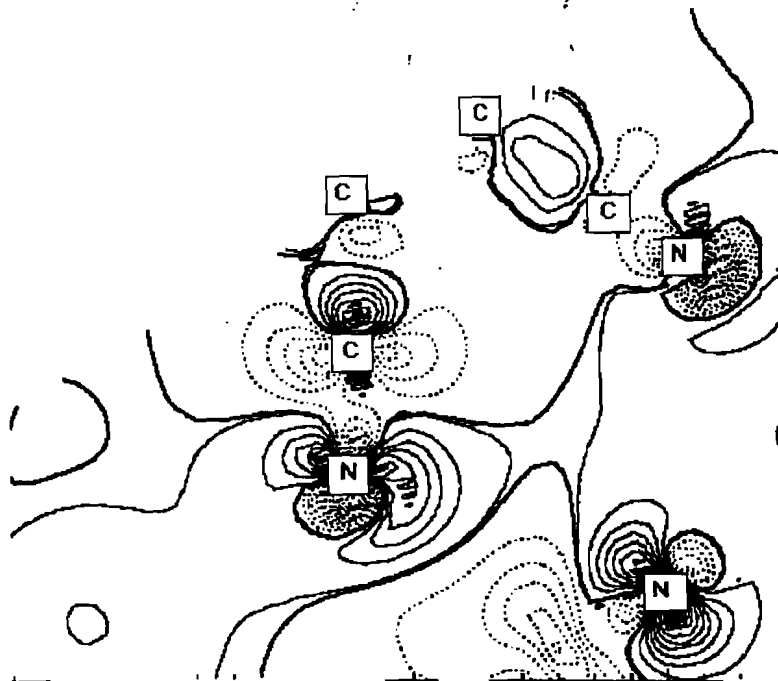
**FIGURE 19b**  
 Densité d'interaction du dimère 1 dans le plan de la molécule 2.  
 (Contours à  $0,005 \text{ e/Å}^3$ )



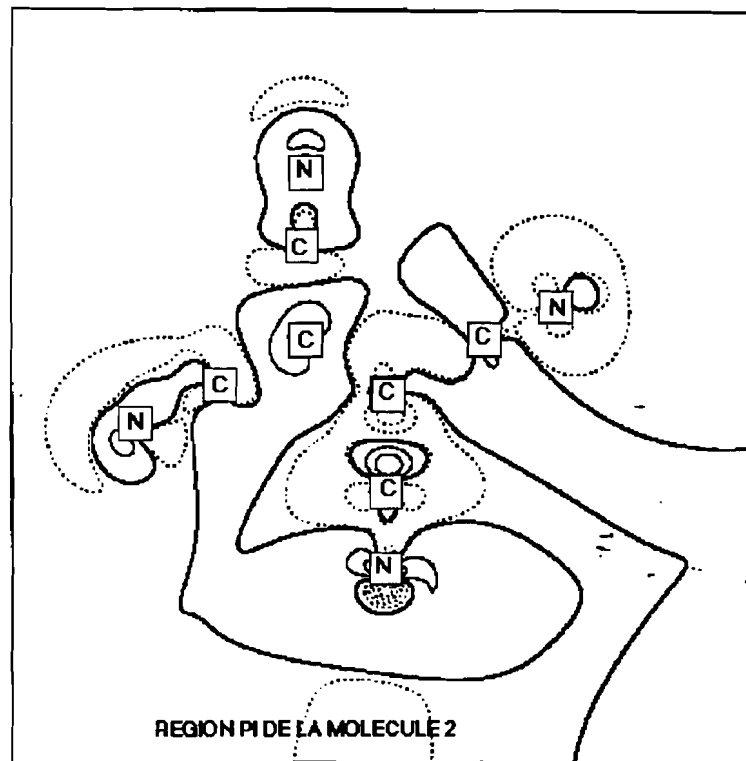
**FIGURE 20a**  
 Densité d'interaction du dimère 3 dans le plan de la molécule 1.  
 (Contours à  $0,005 \text{ e/Å}^3$ )



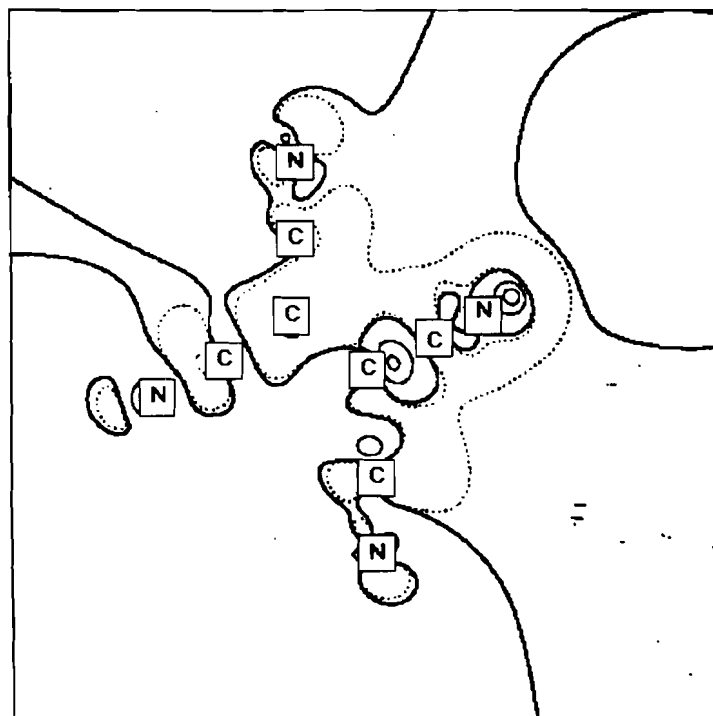
**FIGURE 20b**  
 Densité d'interaction du dimère 3 dans le plan de la molécule 2.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )



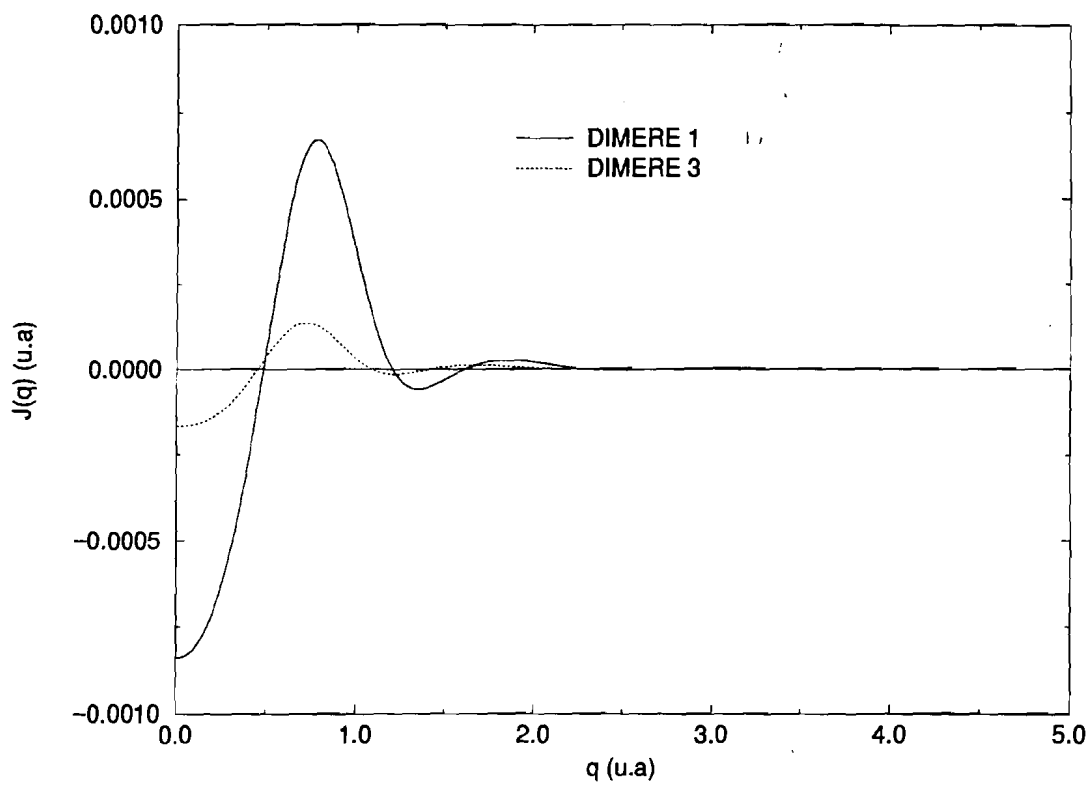
**FIGURE 21**  
 Densité d'interaction dans le cristal monoclinique.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )



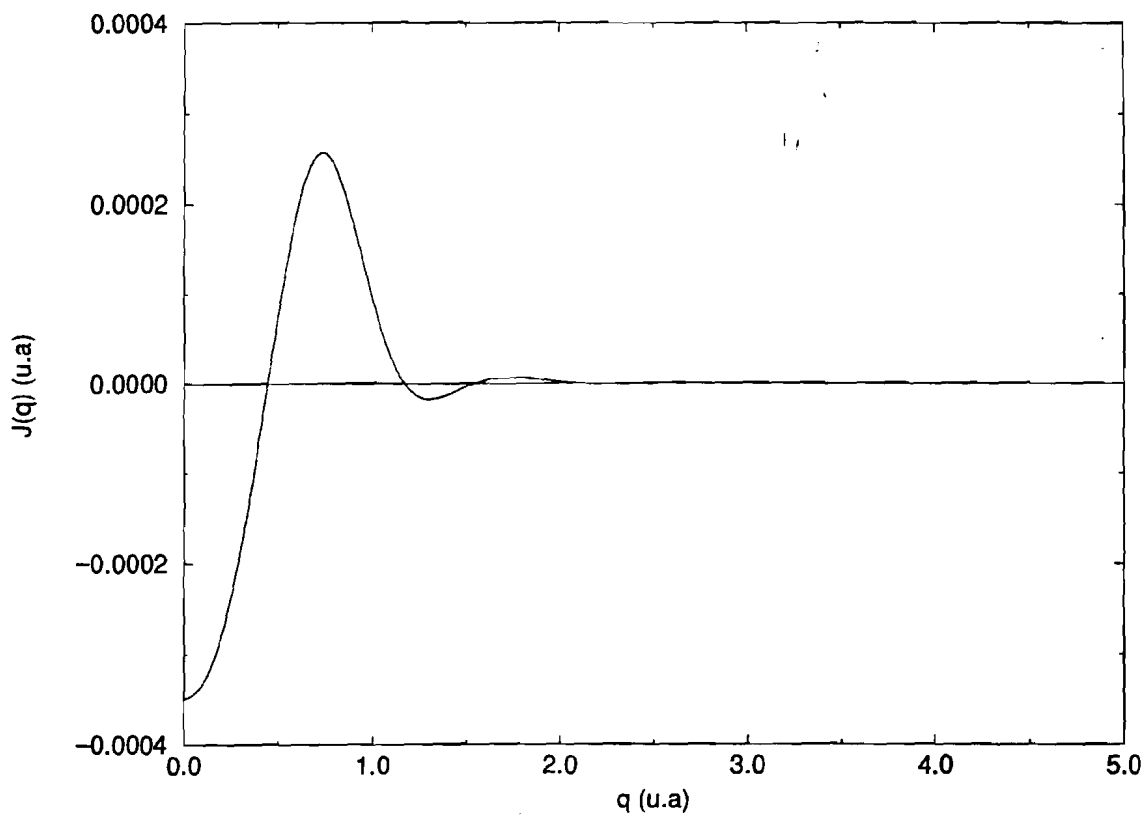
**FIGURE 22a**  
 Densité d'interaction du dimère M dans le plan de la molécule 1.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )



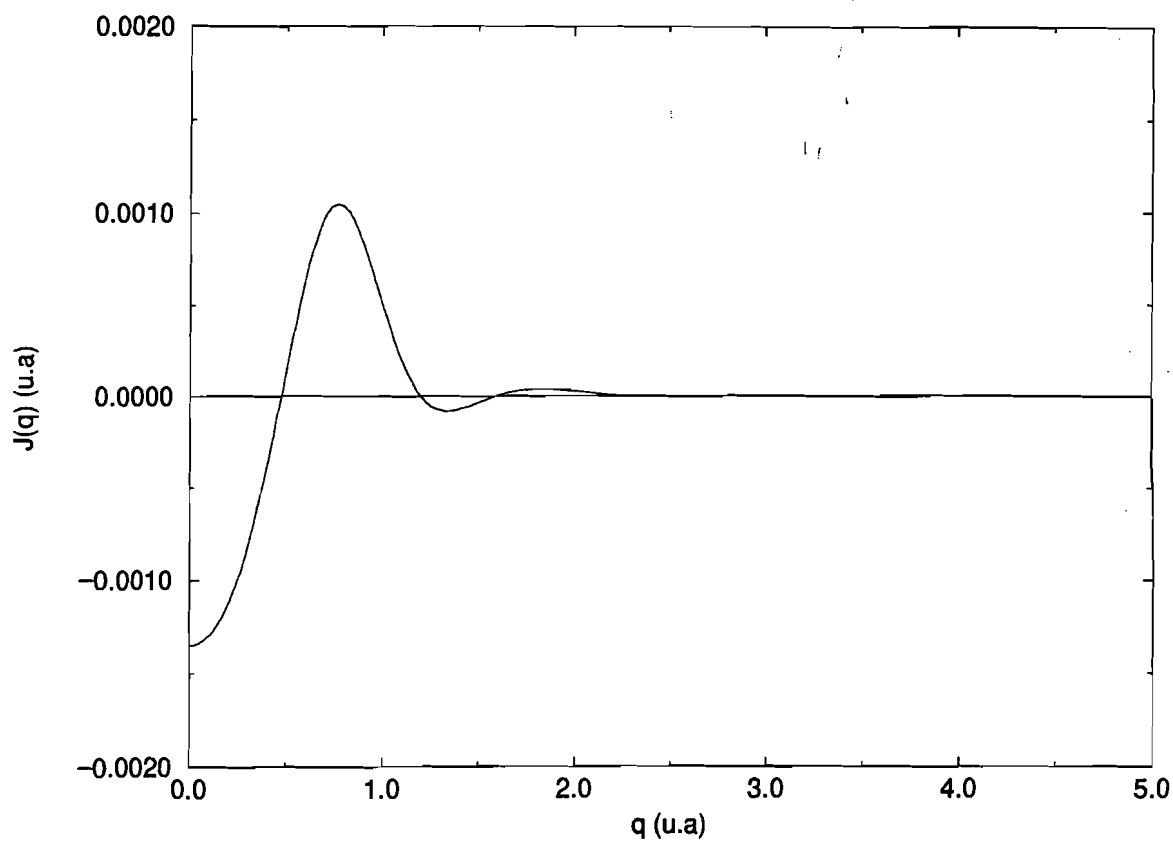
**FIGURE 22b**  
 Densité d'interaction du dimère M dans le plan de la molécule 2.  
 (Contours à  $0,005 e/\text{Å}^3$ )



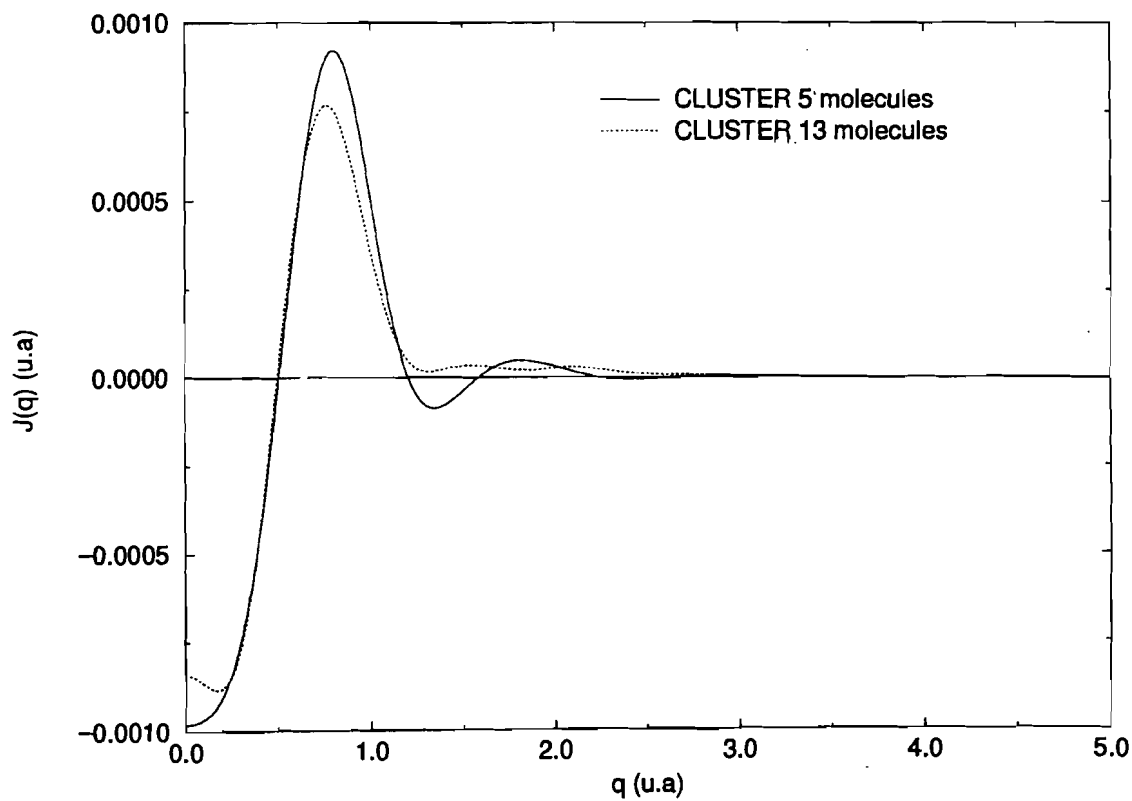
**FIGURE 23**  
**Profils d'interaction des dimères 1 et 3.**



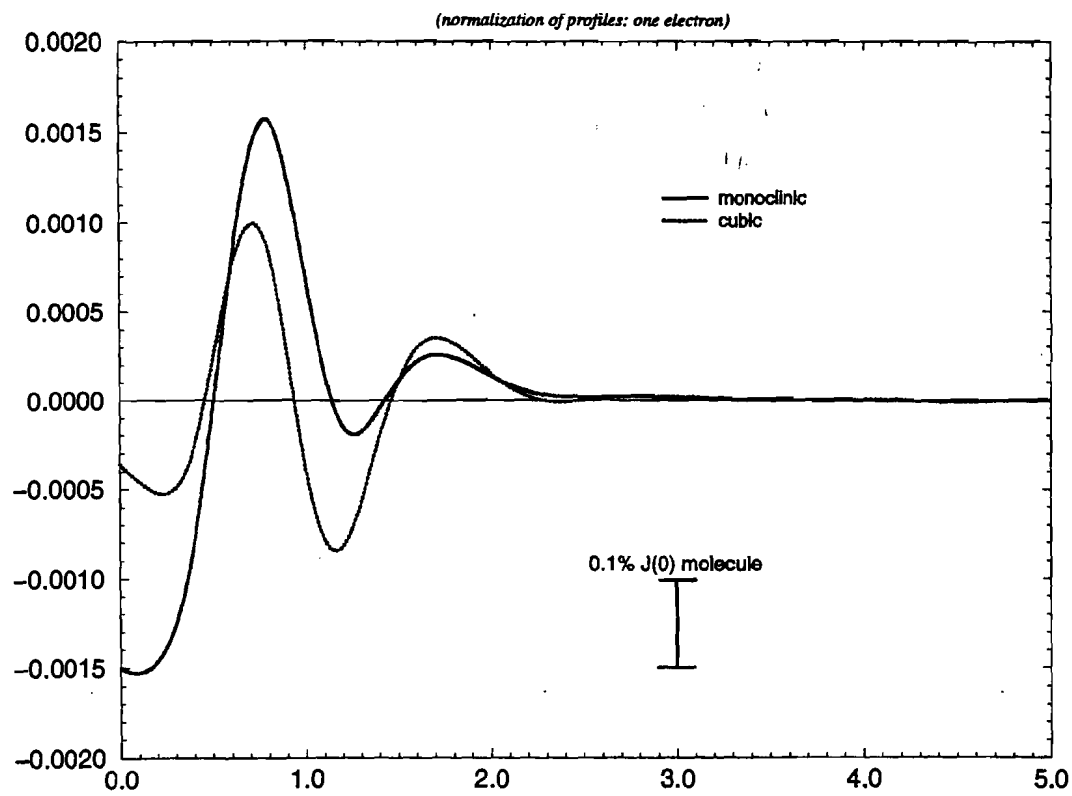
**FIGURE 24**  
**Profil d'interaction du dimère M.**



**FIGURE 25**  
**Profil d'interaction du trimère.**



**FIGURE 26**  
**Profils d'interaction des clusters.**



**FIGURE 27**  
**Profils d'interaction cristallins.**



## **BIBLIOGRAPHIE**

1. R. A. Buckingham, *Proc. roy. Soc.* **A168**, 264, (1938).
2. H. Bruning, Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, (1992).
3. G. H. A. Portuis, D. Feil, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **314**, 155, (1994).
4. U. Dinur, A. T. Hagler, *J. Chem. Phys.*, **97**, 9165, (1992).
5. K. Hermansson, *Acta Cryst. Section B*, **41**, 161, (1984).
6. E. D. Stevens, P. Coppens, *Acta Cryst. Section B*, **36**, 1864, (1980).
7. G. J. M. Velders, D. Feil, *Theor. Chim. Acta*, **86**, 391, (1993).
8. P. Pattison, W. Weyrich, *J. Phys. Chem. Solids*, **40**, 213, (1979).
9. C. Bellin, Thèse Université Paris VI, (1994).
10. J. M. Gillet, Thèse Université Paris VII, (1992).
11. L. Mendelsohn, V. H. Smith in *Compton scattering*, Ed. Brian Williams, McGraw-Hill, 102, (1977).
12. D. A. Bekoe, K. N. Trueblood, *Z. Kristallogr.*, **113**, 1, (1960).
13. S. L. Chaplot, A. Mierzejewski, G. S. Pawley, J. Lefebvre, T. Luty, *J. Phys. C : Solid state Phys.*, **16**, 625, (1983).
14. R. G. Little, D. Pautler, P. Coppens, *Acta Cryst.*, **B27**, 1493, (1971).
15. H. Hope, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 1057, (1968).
16. O. Hess, Thèse Université Paris VI, (1989).
17. J. P. Daudey, P. Claverie, J. P. Malrieu, *Int. J. Quantum Chem.*, **8**, 1, (1974).
18. K. Morokuma, K. Kitaura, *Chemical applications of atomic and molecular electrostatic potentials*, Ed. by P. G. Politzer and D. G. Truplier, Plenum Press, New - York, (1981).
19. A. D. Becke, *Phys. Rev.*, **A38**, 3098, (1988).
20. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.*, **B37**, 785, (1988).
21. H. A. Govers, *Acta Cryst.*, **A31**, 380-5, (1975).
22. T. H. M. van der Berg, A. van der Avoird, *J. Phys. Cond. Matter*, **1**, 4047, (1989).

## CONCLUSION GENERALE

Les calculs que nous avons menés sur le  $C_{60}$  et le graphite montrent que l'effet de délocalisation des électrons de valence dans le  $C_{60}$  observées par Moscovici et Loupias à travers une expérience de diffusion Compton, est essentiellement un phénomène d'origine moléculaire. Cette délocalisation est due à la rehybridation des états  $\pi$  suite aux contraintes structurales existant dans le  $C_{60}$ . Nous avons également montré que ce phénomène était reproduit par d'autres fullérènes comme le  $C_{70}$ . Suite aux contraintes stériques, la distribution de valence acquiert un caractère anisotrope, la densité de charge étant plus grande dans le volume extérieur. Il subsiste cependant de fortes corrélations électroniques dans le volume intérieur des fullérènes qui nécessiteraient pour être observées des expériences de diffusion Compton à grande résolution.

Nos calculs sont basés sur un modèle de cluster du graphite qui s'est révélé apte à reproduire de façon satisfaisante les anisotropies Compton expérimentales. Cela suggère la possibilité d'une étude systématique des différentes formes carbonées à l'aide d'une telle modélisation, moins coûteuse qu'un calcul de bandes, et cohérente sur un ensemble de composés.

Nous avons également effectué une étude de la structure de bandes du TCNE cubique ainsi que de ses composés d'insertion avec les alcalins. Les résultats obtenus indiquent que ces composés sont énergétiquement stables et manifestent des propriétés métalliques.

L'étude de ces composés à l'aide d'une analyse conjointe densité de charge - densité d'impulsion nous a permis d'y observer des effets de polarisation et de transfert de charge. Elle montre également l'intérêt d'une telle analyse combinée dans l'étude de la distribution électronique.

Les composés d'insertion du TCNE sont également modélisables par des clusters, lesquels reproduisent de façon satisfaisante les densités électroniques issues d'un calcul solide.

Nous pensons qu'il existe un grand intérêt à effectuer une synthèse de ces composés d'insertion. En effet, ceux-ci sont relativement simples à obtenir, peu coûteux et peuvent donner lieu à des matériaux ayant une grande variété de propriétés chimiques et physiques. Ce travail est présentement en projet dans notre laboratoire.

Enfin, nous avons mis en évidence les mécanismes de cohésion dans le TCNE cubique et monoclinique aussi du point de vue énergétique que de celui des densités électroniques. L'étude énergétique nous a permis de calculer l'énergie de cohésion à l'aide de méthodes perturbatives incluant la corrélation électronique. L'analyse des densités électroniques a montré que celles-ci étaient sensibles aux mécanismes physiques d'interaction dans les cristaux moléculaires. Les résultats obtenus sur les effets inductifs et électrostatiques, montrent que ceux-ci se manifestent aux petites valeurs de l'impulsion par des pics dans le profil d'interaction. Les forces d'induction et électrostatiques se manifestent dans la densité d'interaction par des phénomènes de polarisation et de flux d'une région à l'autre. Les calculs que nous avons menés ne contiennent pas l'effet des forces dispersives. Cependant, il est possible de montrer que la densité d'impulsion est plus sensible aux effets dispersifs que la densité de charge (P. Becker, à paraître). L'effet des forces dispersives sur la densité d'impulsion peut être théoriquement menée par un calcul de type multiconfigurationnel sur des dimères de gaz rare. Cependant, on peut déjà affirmer que les forces de dispersion se manifesteront

par des pics intenses aux petites valeurs de l'impulsion dans le profil d'interaction. Elles seront par contre difficilement visibles dans l'espace réel, étant essentiellement de nature diffuse, répartie sur tout le nuage électronique, et provenant du comportement collectif des électrons.

En définitive, on voit apparaître l'intérêt d'une analyse combinée charge - impulsion. Une expérience de diffraction par rayons X montrerait les effets de polarisation et de flux de charge faisant suite aux interactions entre les molécules, une expérience de diffusion Compton révélerait aux petites valeurs de l'impulsion des pics intenses caractéristiques des forces de dispersion.

La densité d'impulsion permet également d'accéder à l'énergie d'interaction dans le solide à l'aide du théorème du viriel. Les expériences de diffusion Compton à grande résolution permettraient d'obtenir une estimation de l'énergie d'interaction dans les solides moléculaires.

L'étude théorique effectuée dans ce travail s'est appuyée sur l'utilisation intensive de programmes de calcul ab - initio pour les systèmes moléculaires et cristallins et existant sur le marché, mais aussi sur des outils de calcul que nous avons développé pour le passage de l'espace réciproque à l'espace réel, et sur le calcul de l'énergie d'interaction dans les dimères.

Lorsque ce travail a été initié, nous nous sommes trouvés confrontés au problème du choix de la méthode théorique convenable. Il nous est très vite apparu, que les diverses méthodologies existantes souffraient chacune d'un ou plusieurs défauts. Ainsi, la prise en compte explicite de la corrélation dans le calcul de la fonction d'onde par les méthodes multiconfigurationnelles est impossible pour les systèmes que nous étudions, qui sont de taille importante. Quand aux méthodes DFT, elles ne permettent pas d'accéder à la densité d'impulsion comme nous l'avons fait remarquer dans ce mémoire. Il ne subsiste donc que la méthode Hartree - Fock. Elle possède l'avantage d'être bien définie et utilisable pour les gros systèmes. Elle permet d'obtenir une fonction d'onde d'ordre zéro qui constitue un excellent départ pour effectuer des corrections. Afin de prendre en compte les effets de corrélation électronique, nous avons choisi l'approche perturbative, qui s'avère bien définie et adaptée à l'étude des solides moléculaires. Nous avons réussi à mettre en oeuvre pratiquement cette difficile approche, de telle façon qu'elle soit utilisable pour l'étude de gros systèmes. Même si nous l'avons utilisé seulement dans l'évaluation de l'énergie, il faut noter qu'elle permet également d'accéder à la fonction d'onde et à la densité au premier ordre. Le second problème auquel nous nous sommes trouvés confrontés est celui du passage de l'espace réel à l'espace des impulsions. Nous avons dû développer pour cela, une procédure précise, générale, originale et applicable à divers systèmes quelles que soient leur symétrie et leur taille. Ainsi, nous avons réussi, et nous croyons avec succès, à étudier des systèmes complexes, en partant des mêmes données de calcul, en effectuant les mêmes approximations, bref en utilisant une même méthodologie.

Même si ce travail est surtout théorique, j'espère avoir pu montrer qu'il est possible pour tout un ensemble de molécules complexes, de clusters, de solides, de mener des études théoriques cohérentes entre elles. Ainsi lorsqu'on compare les résultats pour des ensembles aux couplages différents (dimères, clusters, cristaux), on est à peu près sûr que l'on compare directement la nature des interactions en présence, échappant à l'éternel débat sur la précision relative des méthodes théoriques.

## ANNEXE A

Dans le chapitre I, nous avons vu que l'expression de la matrice de Fock pour les systèmes cristallins s'écrivait :

$$F_{12}(\vec{k}) = H_{12}(\vec{k}) + B_{12}(\vec{k}) \quad (1)$$

Les indices 1 et 2 désignant les fonctions de Bloch  $\omega_1, \omega_2$  ; dans (1), on a :

$$H_{12}(\vec{k}) = T_{12}(\vec{k}) + Z_{12}(\vec{k}) \quad (2)$$

$$H_{12}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} \left\langle \chi_1^0 \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\vec{m}} \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{m} - \vec{s}_a|} \right| \chi_2^{\vec{g}} \right\rangle \quad (3)$$

somme d'un terme cinétique et d'un autre terme représentant l'attraction électrostatique entre les électrons et les noyaux. Dans l'expression (3), la somme sur  $\vec{g}$  et  $\vec{m}$  est étendue à tous les vecteurs du réseau direct, la somme sur a sur tous les atomes de la maille élémentaire;  $Z_a$  est la charge nucléaire,  $\vec{s}_a$  est la position du noyau dans la maille élémentaire du réseau direct.

Le terme coulombien dans l'expression (3) est divergent; il se combine avec un terme divergent dans l'hamiltonien biélectronique pour assurer la convergence totale.

Le second terme de la formule (1) représente le terme biélectronique s'écrivant à l'aide des intégrales d'échange et coulombiennes comme suit:

$$B_{12}(\vec{k}) = \nu^{-1} \int_{ZB} d\vec{h} \sum_{3,4} P_{34}(\vec{h}) b_{1234}(\vec{k}, \vec{h}) \quad (4)$$

avec  $\nu$  volume de la zone de Brillouin,  $\vec{h}$  et  $\vec{k}$  vecteurs du réseau réciproque.  $b_{1234}$  est une combinaison linéaire des intégrales de Coulomb et d'échange:

$$b_{1234}(\vec{k}, \vec{h}) = \sum_{\vec{g}, \vec{l}} \exp[i(\vec{k}\cdot\vec{g} + \vec{h}\cdot\vec{l})] d_{1234}^{\vec{g}, \vec{l}} \quad (5)$$

$$d_{1234}(\vec{g}, \vec{l}) = \sum_{\vec{m}} \left\langle \chi_1^0 \chi_2^{\vec{g}} \left| \chi_3^{\vec{m}} \chi_4^{\vec{m}+\vec{l}} \right. \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}} \left\langle \chi_1^0 \chi_3^{\vec{m}} \left| \chi_2^{\vec{g}} \chi_4^{\vec{m}+\vec{l}} \right. \right\rangle \quad (6)$$

P est la représentation de l'opérateur matrice - densité du premier ordre dans la base des fonctions de Bloch:

$$P_{12}(\vec{k}) = 2 \sum_i a_{1i}^*(\vec{k}) a_{2i}(\vec{k}) \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_i(\vec{k})) \quad (7)$$

Dans la formule (7),  $\varepsilon_F$  est l'énergie de Fermi.

L'énergie électronique par maille élémentaire s'écrit :

$$E = T + E_{ech} + E_{coul} \quad (8)$$

avec :

$$T = \sum_{12\bar{g}} P_{12}^{\bar{g}} \langle \chi_1^0 | -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 | \chi_2^{\bar{g}} \rangle \quad (9) \text{ énergie cinétique ;}$$

$$E_{ech} = -\frac{1}{4} \sum_{\bar{g}\bar{i}} \sum_{12} \sum_{34} P_{12}^{\bar{g}} P_{34}^{\bar{i}} \sum_{\bar{m}} \langle \chi_1^0 \chi_3^{\bar{m}} | \chi_2^{\bar{g}} \chi_4^{\bar{i}+\bar{m}} \rangle \quad (10) \text{ énergie d'échange;}$$

$$E_{coul} = E_{ee}^{coul} + E_{en} \quad (11) \text{ énergie coulombienne.}$$

L'énergie coulombienne est la somme de deux termes, le premier représente la répulsion électron - électron, le deuxième terme l'attraction électron - noyaux. Ils s'écrivent:

$$E_{ee}^{coul} = \frac{1}{2} \sum_{\bar{g}\bar{i}} \sum_{12} \sum_{34} P_{12}^{\bar{g}} P_{34}^{\bar{i}} \sum_{\bar{m}} \langle \chi_1^0 \chi_2^{\bar{g}} | \chi_3^{\bar{m}} \chi_4^{\bar{i}+\bar{m}} \rangle \quad (12)$$

$$E_{en} = -\sum_{12} \sum_{\bar{g}\bar{m}} \sum_a P_{12}^{\bar{g}} \langle \chi_1^0 | \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{m} - \vec{s}_a|} | \chi_2^{\bar{g}} \rangle$$

Pour obtenir l'énergie totale, il faut bien entendu ajouter à l'énergie électronique l'énergie de répulsion nucléaire.

Les notations sont identiques à celles du chapitre I; dans les expressions (9) - (12) on a:

$$P_{ij}^{\bar{g}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{g}} P_{ij}(\vec{k}) \quad (13)$$

avec  $N$  nombre de mailles élémentaires; c'est la représentation dans l'espace direct de la matrice densité.

Les intégrales d'échange et de Coulomb se présentent sous forme de séries infinies dont le calcul constitue une étape délicate dans la résolution des équations Hartree - Fock. Le programme CRYSTAL contrôle l'évaluation de ces intégrales à l'aide de cinq paramètres ITOL1, ITOL2, ITOL3, ITOL4, ITOL5. Les deux premiers paramètres sont relatifs aux séries de Coulomb, les trois autres aux séries d'échange.

A°/ Considérons le terme  $\langle \chi_1^0 \chi_2^{\bar{g}} | \chi_3^{\bar{m}} \chi_4^{\bar{l}+\bar{m}} \rangle$  dans les intégrales coulombiennes; il décrit l'interaction de deux pseudo - charges  $q_1$  et  $q_2$  associées aux distributions  $\chi_1^0 \chi_2^{\bar{g}}$  et  $\chi_3^{\bar{m}} \chi_4^{\bar{l}+\bar{m}}$ . Ces pseudo - charges décroissent exponentiellement vers zéro lorsque  $|\bar{g}|$  et  $|\bar{l}|$  augmentent; le caractère exponentiel provient de l'utilisation de gaussiennes cartésiennes. CRYSTAL, pour estimer ces pseudo - charges, classe l'ensemble des orbitales atomiques ayant les mêmes nombres quantiques principaux et angulaires en couches (par exemple les couches 2s, 3p, 3d). A chacune de ces couches est associée une gaussienne adjointe de type s, dont l'exposant est égal à celui de la gaussienne la plus diffuse appartenant à la couche. Ainsi, toutes les orbitales atomiques d'une couche possèdent une même gaussienne adjointe. Chaque pseudo - charge est alors estimée par le recouvrement des gaussiennes adjointes associées à chaque orbitale atomique. Lorsque ce recouvrement est inférieur à une certaine valeur  $S_c$ , l'intégrale biélectronique est négligée. Le paramètre ITOL1 est relié à  $S_c$  par la relation  $ITOL1 = -\log_{10}(S_c)$ .

Il en est de même pour le terme  $\langle \chi_1^0 \chi_3^{\bar{m}} | \chi_2^{\bar{g}} \chi_4^{\bar{l}+\bar{m}} \rangle$  dans l'évaluation des intégrales d'échange. Cette fois - ci, on a  $ITOL3 = -\log_{10}(S_{ech})$ .

Ce critère permet de réduire le nombre d'intégrales à calculer. En effet, étant donné que plusieurs orbitales atomiques sont associées à la même gaussienne adjointe, ce critère permet de négliger l'ensemble des intégrales biélectroniques d'une couche donnée. Il assure la troncature des sommations sur les indices  $\bar{g}, \bar{l}$  pour les intégrales coulombiennes,  $\bar{m}$  pour les intégrales d'échange.

B°/ L'interaction des deux distributions  $\chi_1^0 \chi_2^{\bar{g}}$  et  $\chi_3^{\bar{m}} \chi_4^{\bar{l}+\bar{m}}$  dans la série coulombienne diminue lorsque  $|\bar{m}|$  augmente. Pour une distribution donnée  $\chi_1^0 \chi_2^{\bar{g}}$ , il existe un ensemble fini B de vecteurs  $\bar{m}$  pour lesquels elle se recouvre avec  $\chi_3^{\bar{m}} \chi_4^{\bar{l}+\bar{m}}$ . Pour cet ensemble de vecteurs, l'intégrale est évaluée de façon exacte. Pour les vecteurs en dehors de cet ensemble, la distribution  $\chi_3^{\bar{m}} \chi_4^{\bar{l}+\bar{m}}$  est développée en multipôles et l'intégrale est calculée à l'aide de cette expansion multipolaire. Afin de construire l'ensemble B, on compare le recouvrement S entre ces deux distributions avec ITOL2. Si  $ITOL2 > \log_{10}(S)$ , l'intégrale est évaluée explicitement.

C°/ Les critères de troncature des sommations sur  $\bar{g}, \bar{l}$  dans la série d'échange sont assurés par les paramètres ITOL4 et ITOL5. Ces paramètres s'écrivent  $ITOL4 = -\log_{10}(P_{ech})$ ,  $ITOL5 = -\log_{10} P_{ech}^n$ . Lorsque les recouvrements  $\int \chi_1^0 \chi_2^{\bar{g}} d\bar{r}$ ,  $\int \chi_3^0 \chi_4^{\bar{g}} d\bar{r}$  sont plus petits que  $P_{ech}$ , la somme sur  $\bar{g}, \bar{l}$  est tronquée. Le second critère porte sur la charge associée à la distribution  $\chi_2^0 \chi_4^{\bar{l}}$ . Lorsque cette dernière est supérieure à  $P_{ech}^n$ , alors l'intégrale est évaluée.

D°/ La reconstruction de la matrice de Fock dans l'espace direct nécessite l'intégration dans la zone de Brillouin :

$$P_{12}^{\bar{g}} = 2 \sum_i \int_{ZB} e^{i\bar{k} \cdot \bar{g}} a_{1i}^*(\bar{k}) a_{2i}(\bar{k}) \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_i(\bar{k})) d\bar{k} \quad (14)$$

L'intégration dans la zone de Brillouin de l'expression (14) nécessite la résolution des équations de Hartree - Fock en certains points de la zone de Brillouin. Ces points  $\vec{k}_i$  appartiennent au réseau de Monkhorst (référence 31 du chapitre I) dont les vecteurs fondamentaux sont donnés par  $\frac{\vec{b}_1}{s_1}, \frac{\vec{b}_2}{s_2}, \frac{\vec{b}_3}{s_3}$ . Les  $\vec{b}_i$  sont les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque, les  $s_i$  sont entiers et appelés facteurs de contraction de Monkhorst. On a donc:

$$\vec{k}_i = (n_{1i}/s_1)\vec{b}_1 + (n_{2i}/s_2)\vec{b}_2 + (n_{3i}/s_3)\vec{b}_3 \quad (15)$$

avec  $n_{1i}, n_{2i}, n_{3i}, 0 \leq n_{ji} < s_j$  entiers. Les facteurs de contraction sont définis de telle façon que les points hautement symétriques de la zone de Brillouin appartiennent à l'ensemble K. Lorsque des fonctions ayant la symétrie ponctuelle du cristal sont considérées, on peut se restreindre à la partie irréductible de la zone de Brillouin. Chaque point de K possède un poids qui lui est attaché et qui est proportionnel au nombre de vecteurs dans son étoile. La somme des poids est égale à un.

La qualité de l'échantillonnage ainsi effectué dépend de la valeur des facteurs de contraction. Pour les isolants et les semi - conducteurs, l'échantillonnage peut être moins précis que dans le cas des conducteurs. Les facteurs de contraction dépendent également de la symétrie du cristal. Dans le programme CRYSTAL, ces paramètres sont notés IS1, IS2, IS3.

Les valeurs propres sont développées suivant des ondes planes dont le nombre est contrôlé par le paramètre ISHF. Le paramètre ISHF est particulièrement important pour les conducteurs.

La seconde étape consiste à définir un nouveau réseau, plus dense que le réseau de Monkhorst, de la même manière que celui - ci. Ce second réseau est appelé réseau de Gilat, les facteurs de contraction le définissant étant notés ISP1=ISP2=ISP3=ISP dans le programme CRYSTAL. Le réseau de Gilat (référence 32 du chapitre I) permet de diviser l'espace des vecteurs d'onde en petits domaines sphériques dans lesquels on effectue une approximation linéaire pour intégrer les valeurs propres et déterminer l'énergie de Fermi dans les conducteurs.

La détermination des densités d'états totale et projetées utilise une procédure différente basée sur un développement en polynômes de Legendre.

Ces techniques d'intégration sont décrites en détail dans les références 5 à 7 du chapitre I.

E°/ Pour les calculs effectués dans ce travail, nous avons choisi les valeurs de paramètres suivantes:

- pour le cristal cubique de TCNE: ITOL1=6; ITOL2=8; ITOL3=6; ITOL4=7; ITOL5=14; IS1=IS2=IS3=8; ISP=8; ISHF=8; Les critères de convergence sur l'énergie et les valeurs propres sont de  $10^{-6}$ .

- pour les composés d'insertion: ITOL1=6; ITOL2=8; ITOL3=6; ITOL4=7; ITOL5=14; IS1=IS2=IS3=8; ISP=16; ISHF=16; Les critères de convergence sur l'énergie et les valeurs propres sont de  $10^{-6}$ .

- pour le cristal monoclinique: ITOL1=6; ITOL2=8; ITOL3=6; ITOL4=7; ITOL5=14; IS1=IS2=IS3=4; ISP=8; ISHF=8; Les critères de convergence sur l'énergie et les valeurs propres sont de  $10^{-6}$ .

La détermination des densités d'états totale et projetées a été effectuée en utilisant vingt polynômes de Legendre.



## ANNEXE B

Dans cette annexe, nous présentons la dérivation de l'énergie d'interaction dans la méthode SRS telle qu'elle a été présentée dans la référence 26 du chapitre I par Rybak & al.

On part de l'hamiltonien  $H$  pour un dimère AB constitué de deux monomères A et B:

$$H(\xi, \lambda_A, \lambda_B) = F + \xi V + \lambda_A W_A + \lambda_B W_B \quad (1)$$

avec:

-  $F$  opérateur de Fock du dimère supposé constitué de molécules non interagissantes:

$$F = F_A + F_B \quad (2)$$

Dans l'expression (2),  $F_C$  est l'opérateur de Fock du monomère C ( $C = A, B$ ).

-  $W_C$  opérateur d'interaction des électrons du monomère C ( $C = A, B$ ). Il est obtenu par la décomposition de Moller - Plesset de l'hamiltonien total  $H_C$  du monomère:

$$W_C = H_C - F_C \quad (3)$$

-  $V$  est l'opérateur d'interaction entre les monomères défini par l'expression (4):

$$V = H - H_0 \quad (4)$$

$$H_0 = H_A + H_B$$

Le but du jeu est donc de résoudre l'équation de Schrödinger du dimère:

$$H\Psi = E\Psi \quad (5)$$

avec  $\Psi$  fonction d'onde totale du dimère et  $E$  énergie totale du dimère.

Pour compléter cette présentation, précisons sur quels espaces agissent les hamiltoniens totaux  $H_A, H_B, H$  des monomères et du dimère.

L'opérateur  $H$  agit sur les déterminants de Slater construits à partir des spin - orbitales virtuelles et occupées décrivant l'ensemble des états des  $N_A + N_B = N$  électrons du dimère. Cet opérateur préserve donc l'antisymétrie des fonctions d'appartenant à l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  construit à partir des spin - orbitales.

L'opérateur  $H_C$  agit sur l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_C$  du monomère C. Son action sur la fonction d'onde totale du dimère préserve seulement l'antisymétrisation des  $N_C$  électrons du monomère C. Il n'est donc pas un opérateur légitime dans l'espace  $\mathcal{H}$ . Afin qu'il puisse agir sur  $\mathcal{H}$ , on considère

le produit tensoriel  $\mathcal{C}_A \otimes \mathcal{C}_B$  qui contient tous les produits  $\Psi_i \Psi_j$  de déterminants de Slater avec  $\Psi_i \in \mathcal{C}_A$  et  $\Psi_j \in \mathcal{C}_B$ . L'espace produit  $\mathcal{C}_A \otimes \mathcal{C}_B$  contient  $\mathcal{C}$  lorsque la base est complète (le nombre de spin - orbitales est infini). En effet, toute fonction d'onde antisymétrique peut être alors développée suivant les produits  $\Psi_i \Psi_j$  (référence 28 du chapitre I).

Pour une base finie, on a toujours  $\mathcal{C} \subset \mathcal{C}_A \otimes \mathcal{C}_B$  à condition que les spin - orbitales des monomères soient construits à partir des mêmes fonctions de base. Ceci est le cas lorsqu'on utilise une base centrée sur le dimère. Toutes les spin - orbitales sont alors développées sur des fonctions centrées sur les atomes du dimère.

Ecrivons maintenant les expressions de  $H, W_C, F_C, V$ . On a:

a°)

$$V = \sum_{i \in A} v_A(\vec{r}_i) + \sum_{j \in B} v_B(\vec{r}_j) + \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{1}{r_{ij}} + V_0 \quad (6)$$

$$\text{avec: } v_B(\vec{r}_i) = -\sum_{\beta \in B} \frac{Z_\beta}{r_{\beta i}}, \quad v_A(\vec{r}_j) = -\sum_{\alpha \in A} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha j}}, \quad V_0 = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha \beta}}. \quad v_B(\vec{r}_i) \text{ décrit l'attraction}$$

exercée par les noyaux du monomère B sur un électron du monomère,  $v_A(\vec{r}_j)$  l'attraction nucléaire du monomère A sur un électron de B et  $V_0$  décrit la répulsion nucléaire entre les deux monomères. Le troisième terme de (6) décrit l'interaction entre les électrons du monomère A et ceux du monomère B.

b°)

$$F_C(\vec{r}_k) = -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{\alpha \in C} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha k}} + \sum_{j=1}^{N_C} [J_j(\vec{r}_k) - K_j(\vec{r}_k)] \quad (7)$$

avec  $J_j, K_j$  opérateurs de Coulomb et d'échange du monomère C (C = A, B).

c°)

$$W_C = H_C - F_C = \sum_{i \in C} \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} [J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)] \quad (8)$$

Appelons  $\phi_\mu^A(\phi_\mu^B)$  les spin - orbitales du monomère A (monomère B) considérées orthonormales, fonctions propres des opérateurs de Fock des monomères. On définit à partir d'elles les opérateurs de création  $a_\mu^+, b_\mu^+$  et d'annihilation  $a_\mu, b_\mu$  agissant respectivement dans les espaces  $\mathcal{C}_A$  et  $\mathcal{C}_B$ . Ces opérateurs satisfont aux relations de commutation et d'anticommuation suivantes:

$$\{a_\mu, a_\nu\} = \{b_\mu, b_\nu\} = \{a_\mu^+, a_\nu^+\} = \{b_\mu^+, b_\nu^+\} = 0 \quad (9)$$

$$\{a_\mu^+, a_\nu\} = \{b_\mu^+, b_\nu\} = \delta_{\mu\nu} \quad (10)$$

$$[a_\nu, b_\nu] = [a_\mu^+, b_\nu] = [a_\mu, b_\nu^+] = [a_\mu^+, b_\nu^+] = 0 \quad (11)$$

avec  $[ ]$ ,  $\{ \}$  respectivement commutateur et anticommutateur.

Les équations (9) et (10) proviennent des conditions d'orthonormalisation des spin - orbitales d'un même monomère. L'équation (11) émane du fait que les électrons sont traités comme des particules discernables lorsqu'ils appartiennent à des monomères différents. Cela ne constitue pas une approximation puisque la fonction d'onde exacte du dimère peut être développée suivant les produits des déterminants de Slater des monomères.

En seconde quantification, les opérateurs  $W_C, F_C, V$  s'écrivent:

$$F_C = (f_C)_\mu^\nu c_\nu^\mu \quad (12)$$

$$W_C = \frac{1}{4} w_{\mu\nu}^{\lambda\kappa} c_{\lambda\kappa}^{\mu\nu} - w_{\nu\gamma}^{\mu\gamma} c_\mu^\nu \quad \gamma \in C \quad (13)$$

$$V = v_{\mu\nu}^{\lambda\kappa} a_\lambda^\mu b_\kappa^\nu + (v_A)_\mu^\lambda b_\lambda^\mu + (v_B)_\nu^\kappa a_\kappa^\nu + V_0 \quad (14)$$

avec:

$$(f_C)_\nu^\mu = \langle \phi_\mu^C | F_C | \phi_\nu^C \rangle = \varepsilon_\mu^C \delta_{\mu\nu} \quad (15)$$

$\varepsilon_\mu^C$ , énergie orbitalaire;

$$w_{\mu\nu}^{\lambda\kappa} = \left\langle \phi_\mu(1)\phi_\nu(2) \left| \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \right| \phi_\lambda(1)\phi_\kappa(2) \right\rangle \quad (16)$$

$P_{12}$  opérateur de permutation de deux électrons 1 et 2;

$$v_{\mu\nu}^{\lambda\kappa} = \left\langle \phi_\mu(1)\phi_\nu(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_\lambda(1)\phi_\kappa(2) \right\rangle \quad (17)$$

Dans ces expressions, on a:  $c_{\mu\nu\dots}^{\lambda\kappa\dots} = c_\lambda^+ c_\kappa^+ \dots c_\nu c_\mu$ ,  $c = a, b$ , ainsi que la convention de sommation d'Einstein (sommation sur les indices bas et haut répétés).  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  ( $\rho, \sigma, \tau, \omega$ ) représentent les spin - orbitales occupées (virtuelles).  $\lambda, \kappa, \mu, \nu$  représentent des spin -orbitales aussi bien occupées que virtuelles.

Si on prend comme hamiltonien non perturbé l'opérateur de Fock du dimère (formule (2)), la fonction d'onde d'ordre zéro du dimère s'écrit  $\Phi = \Phi_A \Phi_B$ , l'énergie du dimère vaut  $E_0 = E_A + E_B$  avec:

$$F\Phi = E_0\Phi \quad (18)$$

$$F_A \Phi_A = E_A \Phi_A \quad (19)$$

$$F_B \Phi_B = E_B \Phi_B \quad (20)$$

On peut alors appliquer la théorie des perturbations Rayleigh - Schrödinger et obtenir l'expression de l'énergie d'interaction. Cette procédure nécessite de considérables manipulations algébriques. Rybak & al proposent d'utiliser l'ansatz Coupled - Cluster (CC) sur la fonction d'onde exacte  $\Psi$  du dimère i.e. :

$$\Psi = e^T \Phi \quad (21)$$

avec T opérateur de cluster du dimère défini par l'expression (22):

$$T = \sum_{n=0}^{N_A} \sum_{m=0}^{N_B} T_{nm} \quad (22)$$

T est la somme des opérateurs de clusters qui créent n excitations sur le monomère A et m excitations sur le monomère B.  $T_{nm}$  s'écrit donc:

$$T_{nm} = \left( \frac{1}{n! m!} \right)^2 t_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m} a_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\rho_1 \dots \rho_n} b_{\beta_1 \dots \beta_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m} \quad (23)$$

avec  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  ( $\rho_1, \dots, \rho_n$ ) orbitales occupées (virtuelles) du monomère A et  $\beta_1, \dots, \beta_m$  ( $\sigma_1, \dots, \sigma_m$ ) orbitales occupées (virtuelles) du monomère B. Les quantités  $t_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m}$  sont dites amplitudes de clusters; on les suppose antisymétriques pour les quatre groupes d'indices. L'équation (21) constitue une généralisation à un dimère de la forme standard de la méthode CC. L'avantage de la méthode CC est qu'elle respecte le caractère extensif de l'énergie par construction. La théorie des perturbations sous sa forme standard nécessite par contre des manipulations mathématiques permettant de détecter et d'annuler des termes non extensifs.

L'équation de Schrödinger du dimère prend alors les formes équivalentes suivantes:

$$e^{-T} (H - E) e^T |\Phi\rangle = 0 \quad (24)$$

$$(H - E) e^T |\Phi\rangle = 0 \quad (25)$$

En projetant l'équation (24) sur un état excité  $\Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m}^{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m} = a_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\rho_1 \dots \rho_n} b_{\beta_1 \dots \beta_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m} |\Phi\rangle$ , on obtient:

$$\langle \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m}^{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m} | e^{-T} [F + \xi V + \lambda_A W_A + \lambda_B W_B] e^T | \Phi \rangle = 0 \quad (27)$$

Dans la dérivation de (27), on utilise le fait que l'état excité est orthogonal à  $\Phi$ . L'expression (27) permet d'écrire d'obtenir T en fonction des paramètres  $\xi$ ,  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$  i. e.  $T = T(\xi, \lambda_A, \lambda_B)$ .

En projetant (25) sur  $\Phi$ , on obtient:

$$E(\xi, \lambda_A, \lambda_B) = E_0 + \langle \Phi | (\xi V + \lambda_A W_A + \lambda_B W_B) e^T | \Phi \rangle \quad (28)$$

L'expression (28) est dérivée en utilisant la condition de normalisation intermédiaire  $\langle \Phi | \Psi \rangle = 1$ . L'énergie totale du dimère est donc écrite en fonction des paramètres  $\xi$ ,  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$ . Elle comprend la somme des énergies des monomères isolés  $E_0$ , l'énergie d'interaction  $E_{int}$  ainsi que les corrections de corrélation Moller - Plesset  $E(0, \xi, \eta)$  aux énergies des monomères non perturbés. Il faut donc soustraire à l'énergie totale les termes  $E_0$  et  $E(0, \xi, \eta)$  pour obtenir  $E_{int}$ .

Pour obtenir l'équation (28), aucune exigence d'antisymétrie de la fonction d'onde exacte du dimère n'a été posée. L'expression (28) contient donc le développement complet de l'énergie d'interaction du dimère dans la méthode Rayleigh - Schrödinger. De même, aucune approximation n'a été utilisée dans la dérivation de (27) et (28). La relation (28) contient donc tous les effets d'échange. L'échange est négligé lorsqu'un développement en série de Taylor autour de  $\xi=1$  est utilisé pour approximer  $E=E(\xi, \lambda_A, \lambda_B)$ . Les termes de polarisation sont par conséquent définis comme les coefficients dans le développement en série de  $E(\xi, 1, 1)$ . De même, les corrections de corrélation intra - monomère sont définies comme les coefficients du développement en triple série de  $E(\xi, \lambda_A, \lambda_B)$  au voisinage de  $\xi=\lambda_A=\lambda_B=0$  soit donc:

$$E(\xi, \lambda_A, \lambda_B) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \xi^n \lambda_A^i \lambda_B^j E_{pol}^{(nij)} \quad (29)$$

L'approche SRS consiste à introduire dans (28) la condition d'antisymétrisation sur tous les électrons du dimère; l'expression (27) permettant d'obtenir les amplitudes de clusters est par contre gardée telle quelle. La relation (28) se transforme alors en:

$$\begin{aligned} E(\xi, \lambda_A, \lambda_B) &= E_0 + \langle \Phi | (\xi V + \lambda_A W_A + \lambda_B W_B) A_0 e^T | \Phi \rangle \\ &= E_0 + \frac{\langle \Phi | (\xi V + \lambda_A W_A + \lambda_B W_B) A e^T | \Phi \rangle}{\langle \Phi | A e^T | \Phi \rangle} \end{aligned} \quad (30)$$

avec  $A$  antisymétriseur complet du dimère.

L'équation (30) est obtenue en remplaçant l'équation de Schrödinger (25) par l'équation (31):

$$(H - E) A e^T | \Phi \rangle = 0 \quad (31)$$

On vérifie aisément que pour  $\xi=\lambda_A=\lambda_B=1$ ,  $E(1,1,1) = E(1,1,1)$ . Cependant, ces deux quantités sont des fonctions différentes des paramètres  $\xi$ ,  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$ . Les corrections d'échange sont définies par les relations:

$$\begin{aligned} E_{\text{ech}}^{(nij)} &= E^{(nij)} - E_{\text{pol}}^{(nij)} \\ \mathcal{E}(\xi, \lambda_A, \lambda_B) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \xi^n \lambda_A^i \lambda_B^j E^{(nij)} \end{aligned} \quad (32)$$

L'étape suivante consiste à développer l'opérateur  $e^T$  en série de Taylor, i.e.  $e^T = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{T^k}{k!}$ ; en tenant du compte du fait que  $F$  est un opérateur à une particule, on obtient la relation  $e^{-T} F e^T = F + [F, T]$ . L'expression (27) se transforme alors en:

$$\left\langle a_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\rho_1 \dots \rho_n} b_{\beta_1 \dots \beta_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m} \Phi[F, T] + D|\Phi \right\rangle = 0 \quad (33)$$

avec  $D = e^{-T}(\xi V + \lambda_A W_A + \lambda_B W_B)e^T$ . L'équation (33) est l'équation de Schrödinger dans la méthode SRS.

En utilisant le théorème de Wick (référence 29 du chapitre I) pour développer le commutateur contenu dans (33) on obtient:

$$-\varepsilon_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m} t_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m} + \left\langle a_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\rho_1 \dots \rho_n} b_{\beta_1 \dots \beta_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m} \Phi | D | \Phi \right\rangle = 0 \quad (34)$$

$$\text{avec: } \varepsilon_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m} = \varepsilon_{\alpha_1}^A + \dots + \varepsilon_{\alpha_n}^A + \varepsilon_{\beta_1}^B + \dots + \varepsilon_{\beta_m}^B - \varepsilon_{\rho_1}^A - \dots - \varepsilon_{\rho_n}^A - \varepsilon_{\sigma_1}^B - \dots - \varepsilon_{\sigma_m}^B.$$

En introduisant la super - résolvante d'un opérateur  $X$  quelconque défini par l'expression:

$$R_{nm}(X) = \frac{1}{(n!m!)} \left\langle a_{\rho_1 \dots \rho_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n} b_{\sigma_1 \dots \sigma_m}^{\beta_1 \dots \beta_m} \Phi | X | \Phi \right\rangle \times \frac{a_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\rho_1 \dots \rho_n} b_{\beta_1 \dots \beta_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m}}{\varepsilon_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m}} \quad (35)$$

on obtient  $T_{nm} = \mathcal{R}_{nm}(D)$  soit donc:

$$T = \mathcal{R} \left[ e^{-T} (\xi V + \lambda_A W_A + \lambda_B W_B) e^T \right] \quad (36)$$

$$\mathcal{R} = \sum_{n=0}^{N_A} \sum_{m=0}^{N_B} \mathcal{R}_{nm}, \quad n+m > 0 \quad (37)$$

En partant de  $T=0$ , en utilisant  $e^{-T} X e^T = X + [X, T] + \frac{1}{2!} [[X, T], T] + \dots$  dans des itérations successives,  $T$  se développe en série de Taylor:

$$T(\xi, \lambda_A, \lambda_B) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \xi^k \lambda_A^l \lambda_B^m T^{(klm)} \quad (38)$$

Le développement (38) introduit dans l'expression (28) permet d'obtenir les corrections  $E_{pol}^{(nij)}$ . Ces développements mathématiques exigent de calculer des commutateurs; cela peut se faire en utilisant le théorème de Wick.

L'énergie d'échange est déterminée d'une façon similaire (référence 30 du chapitre I). Précisons cependant que la dérivation des termes d'échange est effectuée en négligeant tous les termes de recouvrement d'ordre supérieur à deux (approximation  $S^2$ ).

Nous présentons maintenant les expressions finales des termes énergétiques que nous avons programmés. La dérivation explicite de ces formules peut être trouvée dans les références 28 et 29. On suppose que les systèmes moléculaires sont à couches fermées.

Dans les expressions ci - dessous les indices  $aa'a'' \dots (rr'r'' \dots)$  désignent les orbitales occupées (virtuelles) du monomère A, les indices  $a'b'b'' \dots (ss's'' \dots)$  les orbitales occupées (virtuelles) du monomère B. Ces expressions font intervenir les intégrales mono et bi - électroniques sur les orbitales moléculaires.

$a^{\circ}) E_{pol}^{(100)} = 4v_{ab}^{ab} + 2(v_A)_b^b + 2(v_B)_a^a + V_0$ ; c'est l'énergie d'interaction électrostatique Hartree - Fock entre les monomères;

\*  $E_{pol}^{(120)} = 2D_1 + D_2$ ; correction de corrélation intra - monomère A à l'énergie électrostatique; la correction pour le monomère B est obtenue en remplaçant les indices relatifs à A par ceux de B. Dans cette expression on a:

$$D_1 = \theta_{rr'}^{aa'} v_{ar''}^{rr'} t_a^{r''} - \theta_{rr'}^{aa'} v_{aa'}^{ra''} t_a^{r''} \text{ et } D_2 = \theta_{rr'}^{aa'} (w_B)_{r''}^{r'} t_{aa'}^{rr''} - \theta_{rr'}^{aa'} (w_B)_a^{r''} t_{aa'}^{rr'}$$

avec:

$$t_{rr'}^{aa'} = \frac{v_{rr'}^{aa'}}{\epsilon_{rr'}}, \quad t_r^a = \frac{(w_B)_r^a}{\epsilon_r}, \quad \theta_{rr'}^{aa'} = 4t_{rr'}^{aa'} - 2t_{rr'}^{a'a}, \quad t_{aa'}^{rr'} = (t_{rr'}^{aa'})^*, \quad t_a^{r''} = (t_r^a)^* \text{ et}$$

$$w_C(\bar{r}) = v_C(\bar{r}) + 2 \sum_{k \in C} \int \frac{\phi_k^*(\bar{r}') \phi_k(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}', \quad (w_C)_k^l = (v_C)_k^l + v_{km}^{lm} \quad (C = A, B).$$

$$b^{\circ}) E_{ind}^{(200)} = \frac{2(w_B)_r^a (w_B)_a^r}{\epsilon_a - \epsilon_r} + \frac{2(w_A)_s^b (w_A)_b^s}{\epsilon_b - \epsilon_s} \text{ énergie d'induction Hartree - Fock entre les}$$

monomères.

$$c^{\circ}) E_{disp}^{(200)} = 4 \frac{v_{rs}^{ab} v_{ab}^{rs}}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \text{ énergie de dispersion entre les monomères; les corrections de}$$

corrélation à l'ordre 2 à l'énergie de dispersion s'écrivent:

$$\begin{aligned}
E_{disp}^{(210)} &= 2t_{rs}^{ab} g_{ar'} t_{a'b}^{r's} + 4t_{rs}^{ab} v_{r'b}^{a's} \theta_{aa'}^{rr'} \\
E_{disp}^{(211)} &= 2P_{rs}^{ab} Q_{ab}^{rs} / \epsilon_{rs}^{ab} + 2\theta_{rr'}^{aa'} \theta_{ss'}^{bb'} v_{a'b}^{r's} t_{ab}^{r's'} \\
E_{disp}^{(220)} &\approx E_{disp}^{(220)}(S) + E_{disp}^{(220)}(Q) \\
E_{disp}^{(220)}(S) &= 4X_r^a Y_a^r / \epsilon_a^r \\
E_{disp}^{(220)}(Q) &= v_{a''b}^{r's} \theta_{aa'}^{rr'} \theta_{r'r''}^{a'a''} t_{rs}^{ab} - 2t_{aa''}^{rr'} \theta_{rr'}^{aa'} v_{a''b}^{r's} t_{r''s}^{a''b} \\
&\quad - 2t_{aa''}^{rr'} \theta_{rr'}^{aa'} v_{a'b}^{r''s} t_{r''s}^{a''b} + t_{a''b}^{r's} g_{aa'} \theta_{r'r''}^{a'a''} t_{rs}^{ab} \\
&\quad - 2t_{rr''}^{aa'} g_{aa'} t_{a''b}^{r's} t_{r''s}^{a''b} - 2t_{rr''}^{aa'} g_{aa'} t_{a''b}^{r's} t_{r''s}^{a''b}
\end{aligned}$$

avec:

$$\begin{aligned}
t_{rs}^{ab} &= v_{rs}^{ab} / \epsilon_{rs}^{ab}, g_{ll'}^{kk'} = 4v_{ll'}^{kk'} - 2v_{l'l}^{kk'} \\
P_{rs}^{ab} &= \theta_{ss'}^{bb'} v_{rb'}^{as'} + t_{rs'}^{ab'} g_{b's}^{s'b} \\
Q_{rs}^{ab} &= \theta_{rr'}^{aa'} v_{sa'}^{br'} + t_{r's}^{a'b} g_{a'r}^{r'a} \\
\theta_{ss'}^{bb'} &= 4t_{ss'}^{bb'} - 2t_{ss'}^{b'b} \\
t_{ss'}^{bb'} &= v_{ss'}^{bb'} / \epsilon_{ss'}^{bb'} \\
X_r^a &= g_{a'r}^{r'r'} t_{r'r''}^{aa'} - g_{a'a''}^{ar'} t_{rr''}^{a'a''} \\
Y_a^r &= v_{r's}^{rb} t_{ab}^{r's} - v_{as}^{a'b} t_{a'b}^{rs}
\end{aligned}$$

d°)  $E_{ech}^{(100)} = -2(\omega_B)_a^r S_r^b S_b^a - 2(\omega_A)_b^s S_s^a S_a^b - 2v_{rs}^{ab} S_r^b S_s^a$  est l'énergie d'interaction d'échange Hartree - Fock entre les monomères dont les corrections de corrélation intra - monomère s'écrivent:

$$\begin{aligned}
E_{ech}^{(110)} &= -2\theta_{rr'}^{aa'} (\omega_B)_a^r S_r^b S_a^b - \theta_{aa'}^{rr'} v_{r'b}^{a's} S_s^a S_r^b - \theta_{rr'}^{aa'} v_{ab}^{rs} S_s^r S_a^b \\
E_{ech}^{(111)} &= -2\theta_{aa'}^{rr'} \theta_{bb'}^{ss'} v_{rs}^{ab} S_r^b S_s^a - 2\theta_{rr'}^{aa'} \theta_{bb'}^{ss'} v_{as}^{rb} S_s^r S_a^b
\end{aligned}$$

avec:  $S_\kappa^\mu = \langle \phi_\kappa^A | \phi_\mu^B \rangle$  intégrale de recouvrement entre les orbitales moléculaires.

Les corrections de corrélation du monomère B sont obtenues en interchangeant les symboles de A et B.

Nous avons programmé ces expressions en langage C; la description de ce code est faite dans le chapitre I.



## ANNEXE C

Dans cette annexe, nous discutons de l'influence du taux de covalence sur les contributions atomiques à la densité d'états. Pour cela, nous avons adopté le modèle de covalence perturbative développé par J.M Gillet dans sa thèse (référence 35 du chapitre IV). L'avantage d'un tel modèle réside dans la possibilité d'exprimer les contributions atomiques en fonction d'un paramètre simulant le taux de covalence des liaisons entre les atomes du cristal.

Considérons un système composé de deux atomes par maille, l'un électronégatif (noté -) et l'autre électropositif (noté +). On suppose que l'on a deux orbitales atomiques  $\chi_+$  et  $\chi_-$  centrées respectivement sur les atomes + et -. Les fonctions de Bloch associées  $\Phi_+$  et  $\Phi_-$  s'écrivent :

$$\begin{aligned}\phi_+(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sqrt{S_{++}(\vec{k})}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \chi_+(\vec{r} - \vec{d}_+ - \vec{l}) \\ \phi_-(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sqrt{S_{--}(\vec{k})}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \chi_-(\vec{r} - \vec{d}_- - \vec{l})\end{aligned}\tag{1}$$

avec  $\vec{k}$  vecteur d'onde,  $\vec{l}$  vecteur de translation du réseau direct, N nombre de mailles élémentaires,  $\vec{d}_+$  position de l'atome + dans la maille,  $\vec{d}_-$  position de l'atome -.  $S_{++}(\vec{k})$  et  $S_{--}(\vec{k})$  sont les matrices de recouvrement des orbitales atomiques dans l'espace  $\vec{k}$  ; elles sont reliées aux matrices dans l'espace réel par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}S_{++}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} s_{++}(\vec{l}) \\ S_{--}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} s_{--}(\vec{l})\end{aligned}\tag{2}$$

avec :

$$\begin{aligned}s_{\mu\nu}(\vec{l}) &= \langle \chi_\mu(\vec{r} - \vec{d}_\mu) | \chi_\nu(\vec{r} - \vec{d}_\nu - \vec{l}) \rangle \\ \mu, \nu &= \{+, -\}\end{aligned}\tag{3}$$

La fonction d'onde totale s'écrit donc :

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = C_+(\vec{k})\phi_+(\vec{k}, \vec{r}) + C_-(\vec{k})\phi_-(\vec{k}, \vec{r})\tag{4}$$

Si on considère un hamiltonien effectif à une particule  $H$ , ses éléments de matrice dans la base des fonctions de Bloch s'écrivent :

$$H_{\mu\nu}(\vec{k}) = \langle \phi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) | H | \phi_{\nu}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle \quad (5)$$

$$\mu, \nu = \{+, -\}$$

On a donc l'équation aux valeurs propres :

$$\sum_{\nu=+,-} C_{\nu}(\vec{k}) [H_{\mu\nu}(\vec{k}) - E(\vec{k})\Delta_{\mu\nu}(\vec{k})] = 0 \quad (6)$$

avec  $\Delta_{\mu\nu}(\vec{k})$  matrice de recouvrement des fonctions de Bloch ; elle s'exprime en fonction des recouvrements des orbitales atomiques comme suit :

$$\Delta_{\mu\nu}(\vec{k}) = \langle \phi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) | \phi_{\nu}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \frac{S_{\mu\nu}(\vec{k})}{\sqrt{S_{\mu\mu}(\vec{k})S_{\nu\nu}(\vec{k})}} \quad (7)$$

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres, il faut déterminer les éléments de matrice de l'hamiltonien. Les éléments diagonaux s'écrivent :

$$H_{\mu\mu}(\vec{k}) = \frac{1}{NS_{\mu\mu}(\vec{k})} \sum_{\vec{l}} \sum_{\vec{l}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{l} - \vec{l}')} \langle \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{l}) | H | \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{l}') \rangle \quad (8)$$

En effectuant l'approximation selon laquelle l'élément de matrice de l'hamiltonien entre fonctions localisées est proportionnel à leur recouvrement i.e. :

$$\langle \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{l}) | H | \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{l}') \rangle \approx \epsilon_{\mu} s_{\mu\mu}(\vec{l} - \vec{l}') \quad (9)$$

on obtient :

$$H_{\mu\mu}(\vec{k}) = \frac{1}{NS_{\mu\mu}(\vec{k})} \sum_{\vec{l}} \sum_{\vec{l}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{l} - \vec{l}')} \epsilon_{\mu} s_{\mu\mu}(\vec{l} - \vec{l}') \quad (10)$$

$$H_{\mu\mu}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{\mu}}{NS_{\mu\mu}(\vec{k})} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} s_{\mu\mu}(\vec{l}) = \frac{\epsilon_{\mu}}{N}$$

Dorénavant, on posera  $N=1$ .

De façon identique, on pose pour les éléments non diagonaux :

$$\langle \chi_\mu(\bar{r} - \bar{d}_\mu - \bar{l}) | H | \chi_\nu(\bar{r} - \bar{d}_\nu - \bar{l}') \rangle \approx \eta_{\mu\nu} s_{\mu\nu} (\bar{l} - \bar{l}') \quad (11)$$

On a par conséquent :

$$H_{\mu\nu}(\bar{k}) = \eta_{\mu\nu} \Delta_{\mu\nu}(\bar{k}) \quad (12)$$

L'équation aux valeurs propres est celle d'un système à deux niveaux ; sous forme matricielle, elle s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_+ - E(\bar{k}) & \Delta(\bar{k})\{\eta - E(\bar{k})\} \\ \Delta^*(\bar{k})\{\eta - E(\bar{k})\} & \varepsilon_- - E(\bar{k}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_+(\bar{k}) \\ C_-(\bar{k}) \end{bmatrix} = 0 \quad (13)$$

avec  $\Delta(\bar{k}) = \Delta_{+-}(\bar{k})$  et  $\eta = \eta_{+-}$ .

Par diagonalisation (on néglige  $E(\bar{k})$  devant  $\eta$ ), on trouve :

$$\begin{aligned} E_+(\bar{k}) &= \frac{\varepsilon_+ + \varepsilon_-}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_+ - \varepsilon_-)^2 + 4\Delta^2 \eta^2} \\ E_-(\bar{k}) &= \frac{\varepsilon_+ + \varepsilon_-}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_+ - \varepsilon_-)^2 + 4\Delta^2 \eta^2} \end{aligned} \quad (14)$$

avec  $E_+(\bar{k})$  énergie de l'état anti-liant et  $E_-(\bar{k})$  énergie de l'état liant.

Dans le cas d'un système purement ionique,  $E_-(\bar{k})$  est proche de  $\varepsilon_-$  et  $E_+(\bar{k})$  est proche de  $\varepsilon_+$ . On a alors  $\eta\Delta \ll \varepsilon_+ - \varepsilon_-$ . On peut donc effectuer un développement en perturbation en considérant un hamiltonien purement ionique  $H_0$  perturbé par un potentiel  $V = H - H_0$ .

Pour l'état liant, on trouve alors au second ordre :

$$\begin{aligned} E(\bar{k}) &= \varepsilon_- + \langle \phi_- | V | \phi_- \rangle + \frac{|\langle \phi_- | V | \phi_+ \rangle|^2}{\varepsilon_- - \varepsilon_+} \\ E(\bar{k}) &= \varepsilon_- + H_{--} - H_{0--} + \frac{|H_{+-} - H_{0+-}|^2}{\varepsilon_- - \varepsilon_+} \end{aligned} \quad (15)$$

Soit :

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_- + \frac{|\eta - \varepsilon_-|^2 \Delta^*(\vec{k})\Delta(\vec{k})}{\varepsilon_- - \varepsilon_+} \quad (16)$$

De même la fonction de bande perturbée de l'état liant est proche de  $\phi_-$  et a pour coefficients  $C_+(\vec{k})$  et  $C_-(\vec{k})$  tels que :

$$C_+(\vec{k}) = C_-(\vec{k})\Delta(\vec{k})\frac{\eta - \varepsilon_-}{\varepsilon_- - \varepsilon_+} \quad (17)$$

On voit ainsi que le paramètre caractéristique de la liaison est  $\lambda = \frac{\eta - \varepsilon_-}{\varepsilon_- - \varepsilon_+}$ . Lorsque  $\lambda$  vaut zéro, le système est purement ionique. Les valeurs non nulles de  $\lambda$  correspondent à un système partiellement covalent.

A l'aide de la condition de normalisation, on obtient:

$$|C_-(\vec{k})|^2 = \frac{1}{1 + (2\lambda + \lambda^2)\Delta(\vec{k})\Delta^*(\vec{k})} \quad (18)$$

En considérant  $\lambda$  faible, on obtient:

$$\begin{aligned} |C_-(\vec{k})| &= 1 - (\lambda + \lambda^2)\Delta(\vec{k})\Delta^*(\vec{k}) \\ C_+(\vec{k}) &= \lambda\Delta(\vec{k})C_-(\vec{k}) \end{aligned} \quad (19)$$

Calculons maintenant les contributions atomiques à la densité d'états de la bande occupée :

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = C_-(\vec{k})\phi_-(\vec{k}, \vec{r}) + \lambda C_-(\vec{k})\Delta(\vec{k})\phi_+(\vec{k}, \vec{r}) \quad (20)$$

La contribution de l'atome électronégatif s'écrit :

$$\rho_-(\varepsilon) = \frac{2}{V_B} \sum_{\vec{l}} \int_{ZB} s_{--}(\vec{k}) [C_-(\vec{k})]^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \delta[\varepsilon - E(\vec{k})] d\vec{k} + \frac{2}{V_B} \sum_{\vec{l}} \int_{ZB} s_{+-}(\vec{k}) \lambda \Delta(\vec{k}) [C_-(\vec{k})]^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \delta[\varepsilon - E(\vec{k})] d\vec{k} \quad (21)$$

Celle de l'atome électropositif a pour expression :

$$\rho_+(\varepsilon) = \frac{2}{V_B} \sum_{\vec{l}} \int_{ZB} s_{+-}(\vec{k}) \lambda \Delta(\vec{k}) [C_-(\vec{k})]^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \delta[\varepsilon - E(\vec{k})] d\vec{k} + \frac{2}{V_B} \sum_{\vec{l}} \int_{ZB} s_{++}(\vec{k}) \lambda^2 \Delta^2(\vec{k}) [C_-(\vec{k})]^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \delta[\varepsilon - E(\vec{k})] d\vec{k} \quad (22)$$

En utilisant les relations (19), on constate que le premier terme de la contribution de l'atome électro-négatif comprend une part purement ionique qui ne dépend ni du recouvrement avec le cation, ni du paramètre  $\lambda$ . Le second terme dépend de  $\Delta$  et  $\lambda$  ; dans le cas d'une liaison covalente, il est non nul. La contribution de l'atome électropositif dépend par contre pour tous ses termes du recouvrement  $\Delta$  et du paramètre de covalence  $\lambda$ . Dans le cas purement ionique,  $\lambda$  s'annule ainsi que  $\rho_+(\varepsilon)$ . Dans le cas partiellement covalent, l'atome électropositif apporte une contribution à la densité d'états.

Ainsi, à l'aide du partitionnement de Mulliken de la densité d'états, on a accès à la nature de l'interaction entre les atomes.