

LES METAUX - ORGANIQUES

* Matériaux organiques généralement isolants : $\sigma < 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$

car généralement pas de recouvrement d'orbitales entre les $\neq$ cycles

$\rightarrow$ pas de mobilité e^- .

* Métaux conducteurs : $\sigma = 6,4 \cdot 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ (Cu)

géné métal : $\sigma = f(T)$ $\sigma \nearrow$ qd $T \downarrow$

* SC : $\sigma \downarrow$ qd $T \downarrow$ $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$

* 2^e caractéristique des métaux : optique, par chute de réflectivité (fig 3)

au "drude edge." $R\% = f(E)$ courbe caract.,

$\rightarrow$ métal = réflectivité très $\nearrow$ (fig 4) avant la fréquence de plasma.

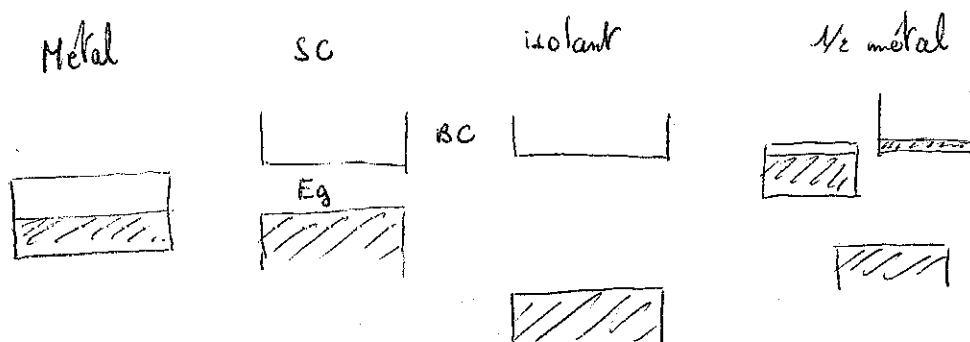
* Métaux-organiques : anisotropes : métaux selon 1 axe, SC selon 1 autre.

Certains mat org peuvent présenter cette chute (par ex $\text{N}^+ = \text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{N}^+ \text{ clo}^-$)

$\rightarrow$ possède 1 très gde réflectance à partir d'une certaine valeur de λ , puis redescend après. fig 5

Sur métal-org, $R\%$ reste const $\rightarrow$ m à très gde λ .

1 Origine des prop elec des solides



ds 1 cristal: $Nat \rightarrow N$ oscillateurs couplés $N \sim 10^{23}$

$\rightarrow$ interact^o conduisant en subdivisions des bandes d'énergies
en $Nb^d \rightarrow$ coalescence en 1 seule bande.

niveaux de valence $\rightarrow$ b^d valence

— supérieurs $\rightarrow$ b^d de + hte energie appelée b^d de conduc^o

Point de vue b^d energetique: p 3.

on aboutit à 1 structure de b^d caractéristique d'un métal, ce
qui n'est pas le cas de I_2 .

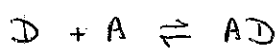
En fait il y a format^o d'un gap par alternance des longueurs
de liaison (Liaison - antiliane): déplacement d'atome.

A 1 certaine T, le métal peut passer SC ou Isolant: T de Peierls
donnant lieu au fait précédent: l'instabilité de Peierls.

2 Complexe moléculaire à transfert de charge

C'est 1 subs formée par l'interact^o de 2 ou plusieurs molécules (ou ions) qui présente
1 struct^o cristalline indept^e et qui peut se dissocier de façon réversible au
moins partielle en ses comp originaux, en $V(g)$ ou en solut^o.

Celui-ci se forme au contact entre 1 donneur et 1 accepteur

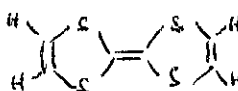


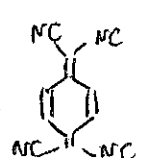
Point de vue spectroscopie électronique:

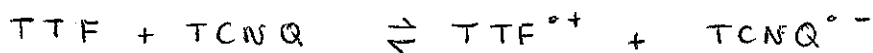
Spect (AD) = Spect (A) + Spect (D) + 1 bande supplémentaire au $\ominus$ appelée
bande à transfert de charge.

Il^s forment 1 entité stable entre la covalence et le ionique.

+ ① p 6 : bande DECT

ex: donneur: tetrathiafulvalène:  TTF

accepteur: tetracyanoquinodiméthane:  TCNQ



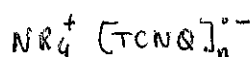
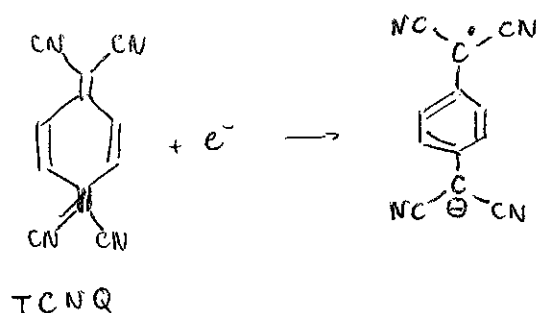
possible car $\text{pot d'ionisat}^{\circ}$ du donneur est bas, meilleur donneur.
passage d'1 e^- $\text{TTF} \rightarrow \text{TCNQ}$

3 Sels ions radicaux

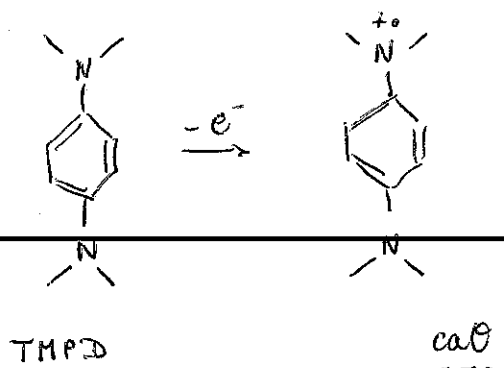
c'est 1 syst stable formé d'1 ion radical $X^{\pm\bullet}$ (anion ou cat radical) et d'1 contre ion (portant la charge opposée, sans e^- célibataire).

$\rightarrow$ comporte 1 espèce chargée + 1 e^- célibataire

$\rightarrow$ contre ion sans e^- célib (diamagnétique).



anions



cat

* l'attraité e^- que d'1 accepteur est la $\neq$ d'E entre l'espèce non chargée avec 1 e^- at séparé et l'E de l'anion A^-

$$E_A = E_{(A+e^-)} - E_{A^-}$$

* l'énergie d'ionisat^o d'1 donneur et la $\neq$ d'E entre la molécule neutre et le cat D^+

$$I_D = E_{(D+e^-)} - E_{D^+}$$

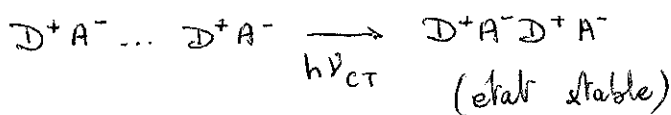
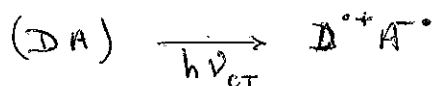
$$\rightarrow \boxed{\Delta E_{CT} = I_D - E_A} \quad (\text{gaz})$$

ds 1 (sol) $\rightarrow$ energie de Madelung supplémentaire.

caract des complexes à transfert de charge (CT) : spectre UV vis proche IR

le spectre est la Σ des 2 composés, + 1 b^{de} supplémentaire séparant ds le proche IR.

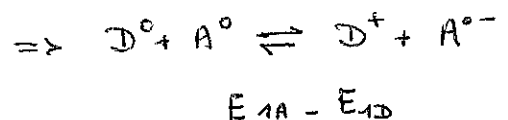
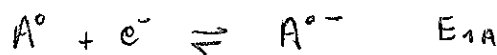
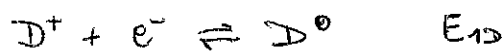
λ	333 nm	2000 nm
ν	30030 cm ⁻¹	5000 cm ⁻¹



en soln⁰ :

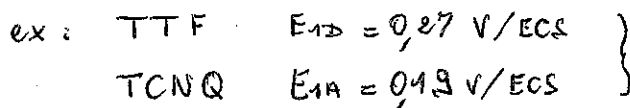


pos⁰ de l'éq = f (affinité, potentiel donneur)



$$\rightarrow \ln K = \ln \frac{|D^+||A^-|}{|D^0||A^0|} = \frac{F}{RT} (E_{1A} - E_{1D})$$

$$\rightarrow \boxed{\log K = 16,95 (E_{1A} - E_{1D})} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$



$$\log K = -1,356$$

$$\rightarrow K \approx 0,04$$

TCNQ = Semi conducteurs

Mais TTF-TCNQ : Métal organique. (p5)
au dessus de 60 K ~

$\sigma \nearrow$ qd $T \downarrow$

4 Structure cristalline des métaux-organiques

p 11 : empilement régulier

les molécules planes sont face à face $\Rightarrow$ recouvrement de certaines orbitales π , important de la direction de l'empilement $\rightarrow$ caractère métallique selon $[010]$, mais pas selon les autres axes

$\rightarrow$ anisotropie : TTF-TCNQ quasi unidimensionnel.

Ces emp^t rég ne se trouvent que ds les sels ions radicalaires et seulement de certains Comp à CT : structure ségréguée.

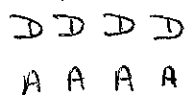


fig 6 p 7 : struct d'un sel ion radical, les contre ions perchlorate sont tétraédriques.

chaînes régulières : monadique p 8 fig 17

chaîne à 2 régularités : diadic p 8 fig 18

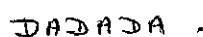
Empilement des CT :

constate :

les CT dont la stoech $\neq 1/1$ cristallisent en chaînes $\neq$ à ceux des sels ions radicalaires.

par ex : fig 3 p 9 , fig 3 p 8

les CTC est $1/1$ cristallisent en chaînes alternées : structures



par ex : fig ①, ② p 9

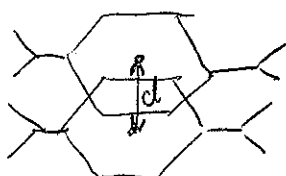
les seuls exep⁰ sont TTF-TCNQ et ses dérivées.

structure p 12 : devant en noir TCNQ } struct ségréguée et non
derrière en blanc TTF } pas alternée.

Géométrie des chaînes :

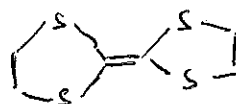
fig 18 p 8 : la distance d peut être $< \sum \text{rayons de } W \text{ der } W$. (de 0,2 Å)

table IX p 10 : 3,47 Å de d pour TCNQ
or 1,92 Å $\rightarrow$ 3,44 Å de $\sum r$ de $W \text{ der } W$



TCNQ

pour TTF : 3,47 Å



$$n_{\text{Sautre}} : 2 \cdot 1,85 = 3,70 \text{ Å}$$

cond⁰ = circula⁰ e^- sur TCNQ et circula⁰ trous sur TTF

passage possible par recouvrement des orbitales 2p de TCNQ

fig 19 p 10 : et fig 25 p 13 et fig 3 p 8

cas a : la + forteq⁰ : recouvrement externe. Glissent selon y.

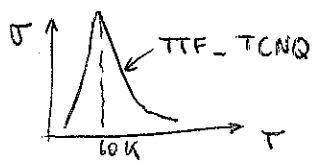
Répulsion coulomb $\rightarrow$ séparat⁰ des molécules $\rightarrow$ décalage pour minimiser la répulsion.

e^- suppl $\rightarrow$ occupe la + basse orbitale "lumo".

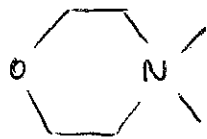
+ recouvrement important : + bande de cond⁰ $\nearrow$: + conductivité $\nearrow$.

transi⁰ structurales

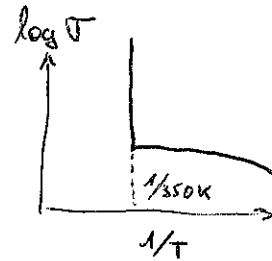
Les $\neq$ mat a⁰ caract métal voient leur σ^0 $\nearrow$ qd T $\nearrow$ jusqu'à 1 K⁰ où la σ^0 décroît rapidement. C'est 1 transi⁰ structurale,



observable $\tilde{\epsilon}$ étant 1 transi⁰ de Peierls.

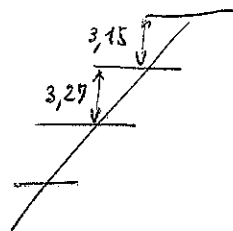


NEM-TCNQ



correspond à la transi⁰ :

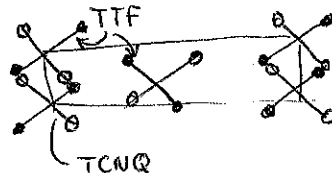
à 413°K :



alors qu'à 95 C : isodistants.

→ chgt des distances inter TCNQ.

TTF-TCNQ : complexe à transfert de charge : $TTF^0 + TCNQ^0 \rightleftharpoons TTF^{+} + TCNQ^{-}$
réseau monoclinique
empilement ségrégué :



g^{te} de type bande (métallique) le long de empilement } g^{de} anisotropie
g^{te} diffusive ailleurs $\perp$ empilement.

la g^{te} transverse est br^{ée} $\neq$ de la g^{te} axiale : quasi unidimensionnel.

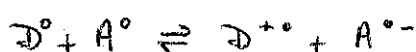
en moyenne, transfert de charge partiel : 0,6 e⁻ seulement

Une telle struct ne serait pas stable avec 1 transfert de charge total, car elle est instable 1/2 à la distorsion de réseau due à l'instabilité de Peierls.

Interac⁰ interchaînes : jouent 1 rôle ds la stabilisat⁰ de la struct, (1 complexe à trans⁰ de chg cristalline g^{ne} de 1 empilement alterné). qui est ici ségrégué.

4 Propriétés optiques

Spectres d'absorp⁰
considérons $\mu V \rightarrow iR$



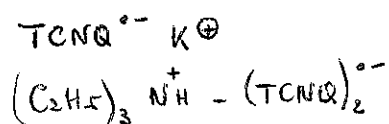
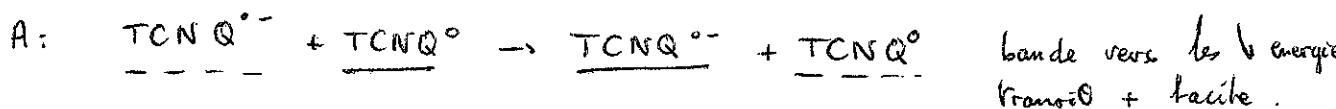
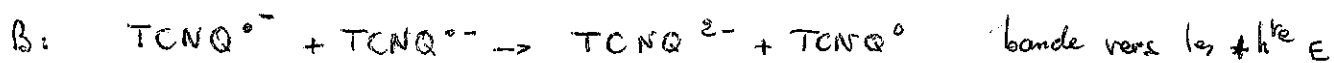
spectre total = Σ spectres individuels.

TCNQ⁰ : $\lambda_{max} = 393 \text{ nm}$

TCNQ⁻ : $\lambda_{max} = 840 \text{ nm}$

voir fig 1 p14 : 4 types de bandes ABCD

TTF-TCNQ :	A : 2941 cm^{-1}		CT ₂
(solide)	B : 11176 -	$\lambda = 835 \text{ nm}$	CT ₁
	C : 15900 -	$\lambda = 689 \text{ nm}$	
	D : 30000 -	$\lambda = 333 \text{ nm}$	



La bande A est caractéristique des él^{ts} à transfert de charge et la 5^{te} est $\uparrow$.

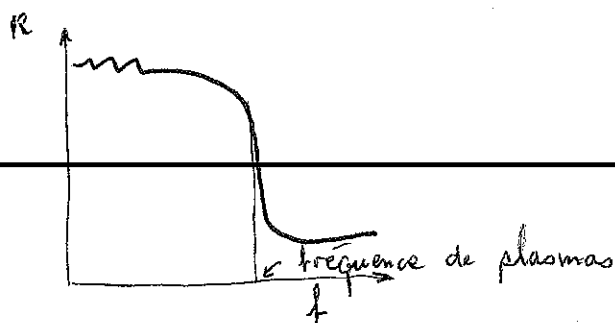
L'existence de cette bande est caractéristique de conducteurs organiques.

voir fig 2 p14.

→ bande part remplie → état métal.

Réflectivité spéculaire :

métal : bord de Drude :



plasma : ds 1 (s) $\uparrow$ ou $\downarrow$ SC, $\exists$ 1 ens d' e^- et de trous qui peuvent être consid. $\uparrow$ form^r $\uparrow$ plasma thermique, (Langmuir) région où la densité moy de charges locale, $+$ ou $-$, sont $n =$, de sorte que la charge résult. d'espace est ≈ 0 .

C'est donc 1 milieu où les $1+1$ et $1-1$ sont = avec au - 1 type de charges et mobile.

1 perturbat de 1 plasma $\rightarrow$ oscillat à 1 fréquence de résonance

$$\omega_p = \frac{4\pi n e^2}{m}$$

m : masse moy des porteurs

n : nb de porteurs (e^-) par m de vol.

forme de la courbe $\Rightarrow$ métal ou non métal.

Mesures de R : d'après la courbe on peut calculer la conductivité optique à fréquence nulle :

$$\sigma_{opt} = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi}$$

τ = τ de relaxat.

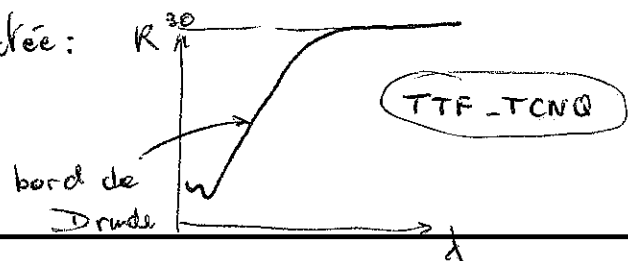
elle devrait être = à la σ^{re}_{elec} à la $m^e T$.

sur TTF-TCNQ : $\omega_p = 1,8 \cdot 10^{15} / \text{sec}$

$\tau_{opt} = 835 \text{ Scm}^{-1}$

$\sigma_{elec}/\text{monocristal} = 300-500 \text{ Scm}^{-1}$ γ : 1 peu $<$.

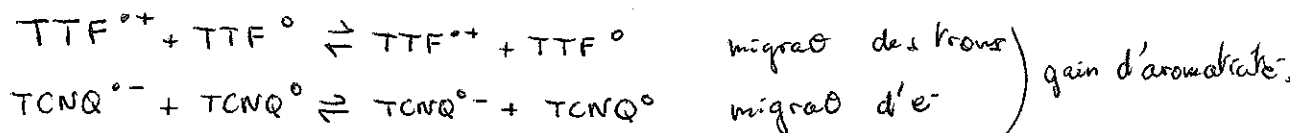
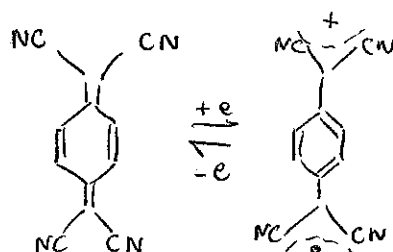
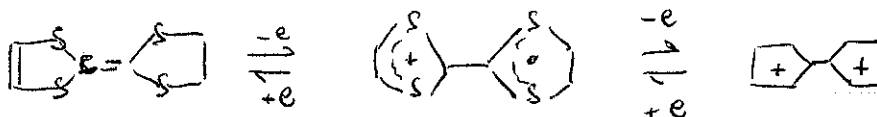
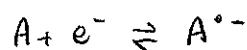
Réflectivité sur poudre compactée :



si R a cette forme : métal et en + avoir 1 idée de la σ^{re}_{elec}

5 Condi^o à réaliser pour obtenir 1 métalorganique

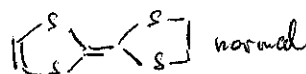
Gain d'aromaticité : $D^0 \xrightleftharpoons[-e^-]{+e^-} D^{+}$



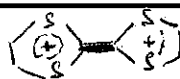
métal : $\sigma = ne\mu$ $\mu = \frac{e\tau}{m}$

dépend de la constante de l'éq TTF/TCNQ : $K = \frac{|\text{TTF}^{\bullet +}| |\text{TCNQ}^{\bullet -}|}{|\text{TTF}| |\text{TCNQ}|}$

par RX : $T < T_{MI} (60K)$: liaisons proches du



$T > 60K$: liaisons proches du ca^o :



→ TTF chargés.

Effets stériques

Les molécules de donneur et d'A doivent être ~ planes.

Considérations de charges

longueur de bande conduct = f (recouvrement orbitales)

pour ↑ recouvrement → ↑ n^o d'e⁻

mais effet inverse : répulsion de Coulomb qui tend à éloigner les molécules.

Symétrie orbitale

Orbitales qui se recouvrent ont le même signe de l'onde $\rightarrow$ recouvrement positif.

Ces considérations ne permettent pas de prévoir si le mat sera métallorganique.

ex: R1S-Na-TCNQ p16 : structure $\rightarrow$ matériau SC.

entre NMAI-TCNQ et NMP-TCNQ : 5 ordres de grandeur en σ .

SC

$$d = 3,25 \text{ \AA}$$

1 at d'N

métal org

$$d = 3,26 \text{ \AA}$$

2 at d'N

ex HMTSF-TCNQ

métal

d_{don}

$$3,6$$

d_{acc}

$$3,26$$

HMTSF-TCNQF₄

isolant ($\sigma < 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$)

$$3,68$$

$$3,24$$

interprétation

$\rightarrow$ interaction de Coulomb. (Thorence)



empilement d'accepteur $\rightarrow$ E répulsion de Coulomb

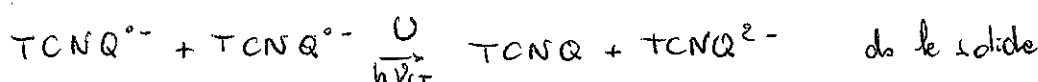
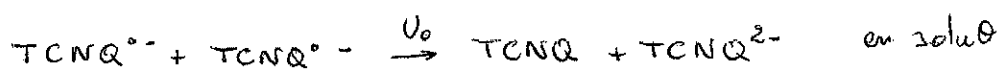
$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{14,3 \text{ eV}}{r(\text{\AA})}$$

d_{acc} entre 3 et 4 \AA $\rightarrow$ $E \sim 3,4 \text{ eV}$ grande.

si elles ne sont pas réduites du solide, elle sont beaucoup plus grande que la largeur de bande associée aux e^- délocalisés.

Soit $(\text{TCNQ})_2^{2-}$

Sous l'effet d'un photon: $U = h\nu_{\text{CT}} = U_0 - V_1$



V_1 = énergie de répulsion E (du solide)

Les e^- non appariés sur 1 emp^t de $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ seront localisés si le

interac^o de Coulomb sont gds (si U est $\uparrow$).

La σ sera limité par U :

si $U > E_{BC}$: isolant de Mott.

$$E_{BC} = 4t \pm 0,5 eV$$

↗ valeur de l'intégrale d'échange.

$$\left. \begin{array}{l} \text{TCNQ en solut} : \quad CT : 949 \text{ nm} \rightarrow U = 1,3 \text{ eV} \\ \text{K-TCNQ} : \quad CT : 1239 \text{ nm} \rightarrow U = 1 \text{ eV} \end{array} \right\} \text{ gds } \frac{1}{4} E_{BC}$$

→ isolant ou SC car l'énergie nécessaire au transfert d' e^- est bcp + importante que l'énergie des électrons associés à la BC.

Complexes de donne II : $I < 1$: sur 1 courte échelle de t les emp^t peuvent être représenté $\hat{c}$ contenant des molécules de TCNQ^o neutre et de TCNQ⁻ chargés.



$U < 4t \rightarrow$ complexe conducteur.

Les complexes à transfert de charges sont bon conducteurs s'ils sont de valence mixte.

bande d'absorpt^o déplacée vers les faibles n^o d'ondes (faibles E).

Qu'est ce qui détermine S (degré de Transf de charges):



E_M atteinte qd crist^{al} totat^t ionique.

Il faut 1 certaine E pour arracher 1 e^- au donneur (I), compensée par l'attrait^e de l'accepteur (A):

$I - A =$ énergie mol de transfert de charges.

$e^-(\text{cristal}) \rightleftharpoons$ struct neutre et 1 struct totat^t ionique.

$$E_M = \frac{\pm q^2}{\pi} \text{ atteinte lorsque crist^{al} ionique}$$

$I - A$ énergie mol de transfert de charge

p 17:

$$\text{si } \beta < 1: E_B(\beta) = -\beta [\beta E_M - (I - A)]$$

$$\beta = 1: E_B(\beta) = (I - A) - E_M$$

E_M importante et $I - A$ faible : sels ions radicaux complètement ioniques.

E_M gde car ion petit (r petit) : par ex Na, Rb
(très important)

$$E_M = \frac{14,3}{r}$$

avec TTF : I + élevée que pour Na $\rightarrow I - A$ plus élevée

($A = 0$ puisque $r \propto \text{TCNQ}$).

très important + $\downarrow \rightarrow E_M \downarrow$.

$\rightarrow$ ensemble de valence mixte avec TTF-TCNQ.

E_M calculable, qd on connaît la struct cristallographique.

Si on ne connaît pas E_M, I ou A : si on compare uniquement des complexes CT,

la taille des donneurs ne varie pas énormément $\rightarrow E_M$ varie peu (≈ 0).

ex: TTF et NMP

si on compare entre eux les potentiels

de réduction des cat (TTF...) de la m^{me} condio (liq par électrochim par ex),

on peut comparer: fig du bas p 17:

en abscisse: pot red de donneur

en ordonnée: conductivité

Tous les complexes CT sont de la m^{me} région, très fortement conducteurs $\frac{1}{2}$
aux sels ions radicaux, très $\downarrow$ conducteurs.

$\sim 10^6$ conductivité entre les sels et les complexes

dans I: $\beta = 1$ (transfert de charge total car donneur donne très facilement $1 e^-$)

$\rightarrow$ isolants, état complètement ionique.

à l'autre bout: $\beta = 0 \rightarrow$ pas de conduct (pas de m^{me} de particules).

dans II: $0 < \beta < 1 \rightarrow$ pot red permettant l'équilibre a^- - donneur
 $\rightarrow$ conducteurs.

$\Rightarrow$ $\exists$ 1 relas entre la liaison ionique et la sté des complexes CT:

* donneurs de pte dim et faible pot d'ioniser $\Rightarrow$ complexes H^+ ioniques avec TCNQ
 $\rightarrow$ isolants de Mott.

* donneurs de dim trop ↑ et/ou pot d'ionisat trop ↑ ⇒ solide moléculaire neutre → isolants.

* donneurs avec 1 combinaison intermédiaire de dim et pot d'ionisat
→ complexes facilement ioniques avec TCNQ

ces complexes forment 1 CT partiel et sont de bons conducteurs.

p 22 : entre les 2 droites : complexes très bons conducteurs ou métaux organiques.

équation des droites :

$$a: E_1(A) = E_1(D) + 0,02 \text{ V}$$

$$b: E_1(A) = E_1(D) - 0,34 \text{ V}$$

$$\boxed{-0,02 \leq E_1(D) - E_1(A) \leq 0,34} \Rightarrow \text{bons conducteurs.}$$

potentiels accessibles en électrochimie

c'est une condit° nécessaire mais pas forcément suffisante.

qq exep^o : K₂Mn ...

6 Obten^o d'un "Métal Organique" : conclusion

1) Empilement à l'état cristallin

mixte : DA DA ... ← se en isolants

ségrégué : DDD ou AAA ← peuvent être métaux-org.

La gde majorité des complexes CT forment des empilements mixtes ($S \approx 0$)
l'interact° attractive de CT entre D (ds 1 empilement de Donneurs) ou entre A (ds 1 empilement d'accepteurs) est très faible. Par contre, l'interact° D-A est bcp + forte.

→ empilement mixte favorisé.

Les emp^t de type DA DA peuvent être formés.

Les emp^t de type DDD sont formés ds les cas où le recouvrement est relativement faible :

- D et A ont des géométries très ≠
- D et A plans, mais les orbitales frontières n'ont pas les signes convenables.

On forme des empilements séparés lorsque le recouvrement D-A est ↓

- D et A ont des géométries très différentes. (TCNQ, Va)
- D — sont plans, mais les orbitales frontières n'ont pas les signes convenables.

Stoechiométrie

D-TCNQ : 1-2 meilleure σ^{te} que ceux ayant la st 1-1.

Qd st $\neq$ 1-1 : 1 des empilements sera de valence mixte.

Ces complexes forment des empilements séparés

pour 1-2 : 2 types d'empilement.

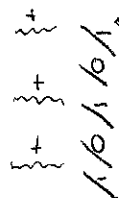
→ nb égal d'empilement donneur et d'accepteur : TEA-TCNQ₂ : $\sigma = 4.5 \text{ cm}^{-1}$
(classe III per)

→ de de réseau (d) le double pour le donneur.

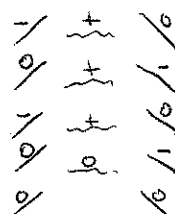
→ nb double d'empilement d'accepteur et $d_d = d_a$: qn-TCNQ_2 $\sigma = 100$.
(classe IV) per.

→ $\sigma^{te} \nearrow$.

classe III :



recouvrement orbitalaire classe IV :



empilement DADA (mixte) : passage direct de l'état neutre à l'état ionique.

empilement séparé : pas d'état neutre, mais empilement de valence mixte ou des empilements ioniques. On passe d'un empilement mixte à un empilement ionique.

Ce passage se fait pour la valeur de l'énergie de Madelung :

$$E_M = I - A$$

ionique	ionique
	Valence mixte
neutre	
empilement mixte	empilement séparé