

Complément à l'article « Propriétés électriques et optiques des polymères », André Moliton (*L'Act. Chim.*, 2008, 319, p. 24).

Annexe I : Étude de l'absorption dipolaire et interfaciale pour le poly(méthacrylate de méthyle) (PPMA)

En admettant que la variation de la polarisation dipolaire est proportionnelle à son écart à sa valeur d'équilibre – ce qui revient à admettre que cette polarisation dipolaire varie avec le temps, d'autant plus que son écart à sa valeur finale est grand –, on peut écrire :

$$\frac{dP_{(\text{dipole})}}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (P_{S(\text{dipole})} - P_{(\text{dipole})})$$

où τ_p est le temps de relaxation dipolaire et $P_{S(\text{dipole})}$ la valeur de la polarisation dipolaire à l'équilibre (obtenue au bout d'un temps théoriquement infini correspondant au régime statique). La résolution de cette équation différentielle conduit aux équations dites de Debye (ADD : absorption dipolaire Debye) et valables pour chaque type de dipôle :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$
$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

Les différents pics d'absorption obtenus en fonction de la température sont caractéristiques de la relaxation des différents groupements présents dans le polymère, comme on peut le voir sur la *figure*, relative au PMMA ; le pic α est obtenu à la température de transition vitreuse due à des mouvements browniens affectant les segments principaux de la chaîne, alors que le pic β est obtenu à la température de transition attribuée à la rotation des groupes ester.

De plus, la représentation dans le plan complexe (diagramme d'Argand) est un demi-cercle (dit de Debye) qui se transforme en un demi-cercle aplati (diagramme de Cole-Cole) en présence d'une distribution de temps de relaxation ; lorsqu'une absorption excédentaire se produit à très haute fréquence, on obtient l'arc asymétrique dit de Cole-Davidson.

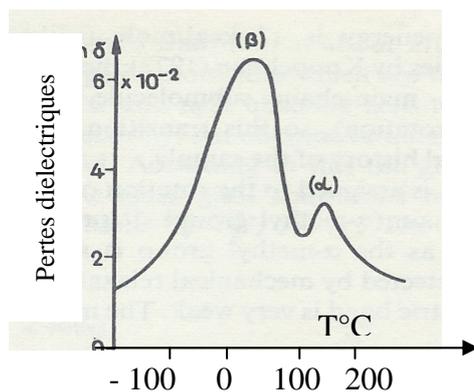


Figure a - Spectre diélectrique du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

Annexe II : Étude du polyparaphénylène $-(C_6H_4)_n-$ (PPP)

Le PPP est étudié ici dans le cadre de la théorie de Hückel. Les orbitales moléculaires relatives à un cycle isolé peuvent être obtenues à l'aide de la combinaison linéaire des orbitales atomiques. Pour un système périodique de période d , les orbitales moléculaires sont de la forme $\Psi_k(\vec{r}) = c_0 \sum_s e^{ik \cdot \vec{r}_s} \Psi_s(\vec{r})$,

où les fonctions $\Psi_s(\vec{r})$ sont les orbitales atomiques de type p_z des six atomes de carbone du benzène. k est déterminé à l'aide des conditions cycliques de Born Von Karman : $\Psi(r) = \Psi(r+L)$, où $L = Nd$ est la longueur de la chaîne périodique (qui contient ici $N = 6$ liaisons de longueur d). On en déduit $e^{ikL} = 1$, ce qui conduit pour k

à des valeurs de la forme $k_p = 2\pi \frac{p}{Nd} = \pi \frac{p}{3d}$, où p varie par valeur entière

de -3 à $+3$ (correspondant aux valeurs de k comprises entre $-\frac{\pi}{d}$ et $+\frac{\pi}{d}$ dans la première zone).

Aux six valeurs possibles de p correspondent six fonctions $\Psi_k(\vec{r}) = \Psi_{k_p}(\vec{r})$ associées aux six niveaux énergétiques de la forme $E_p = E_0 + 2t_0 \cos(kpd)$, reportés sur la partie gauche de la *figure b*. E_0 est l'intégrale coulombienne qui représente l'énergie d'un électron $2p_z$ d'un atome de carbone alors que t_0 est l'intégrale de transfert entre deux atomes de carbone adjacents du cycle. Compte tenu du spin, les trois niveaux les plus bas sont occupés et l'écart énergétique entre l'orbitale occupée la plus haute (HOMO) et l'orbitale inoccupée la plus basse (LUMO) est égal à $2t_0$. Expérimentalement, ce gap est évalué à environ $5,5$ eV (soit avec $E(\text{eV}) = 1,24/\lambda$ (μm) : $\lambda \approx 230$ nm, en accord avec le domaine UV du spectre de la *figure 3*).

Si l'on considère maintenant la chaîne de polymère, l'intégrale de transfert t_1 intercycle traduit le couplage entre les cycles adjacents situés en position *para* qui produit un éclatement en bande des orbitales HOMO et LUMO de type antinodal

(fonctions Ψ_{k1} et Ψ_{k2}). On obtient des bandes π et π^* , chacune de largeur $4t_1$: l'évolution du schéma de bande est indiquée en se déplaçant vers la droite de la *figure 7*. La variation de la fonction densité des états est finalement représentée sur la partie droite de la figure où il apparaît clairement la contribution des bandes π et π^* éclatées (ou non : solutions nodales).

Les résultats ainsi obtenus l'ont été sans faire intervenir les interactions interchaînes que l'on doit prendre en compte dans un raisonnement 3D. De plus, l'effet de la longueur de la chaîne (effet bathochrome avec l'allongement de la chaîne) qui varie dans un PPP synthétisé, donnera un effet d'élargissement dans la distribution des états π et π^* situés en bordure de bandes. En définitive, ces effets suppriment la discontinuité brutale en bord de bande obtenue lors du raisonnement dans le strict cadre du modèle unidimensionnel : on obtient ainsi des queues de bande (*figure 7*) semblables à celles observées dans le cas des semi-conducteurs amorphes.

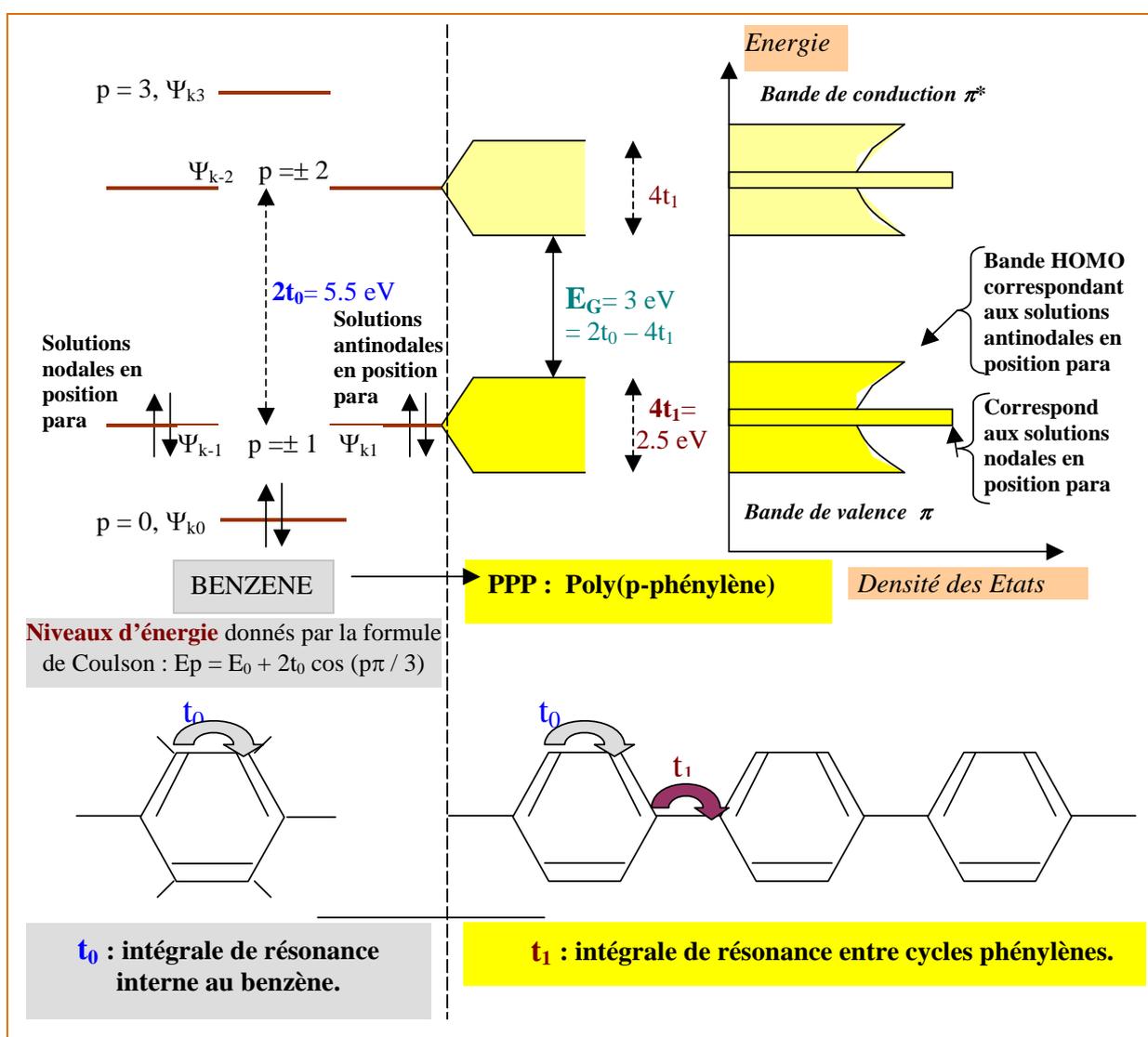


Figure b - Niveaux d'énergie d'une molécule de benzène (à gauche) et d'une chaîne de PPP (à droite).

Annexe III – Effet de charges supplémentaires étudié dans le cas du PPP

Nous étudions ici la position du niveau énergétique de charges supplémentaires dans le cas du PPP dont la forme stable à l'état neutre est la forme benzénique : courbe (a) du diagramme de configuration de la *figure c*. Il en résulte comme corollaire qu'en l'absence de charge sur la chaîne, la forme quinoïde est instable (courbe b). Lorsqu'un défaut devient chargé (par transfert de charge par exemple), une quasi-particule dénommée polaron apparaît et la chaîne quinoïde devient stable (courbe c). En effet, l'énergie E_{dist} que coûte la distorsion de la chaîne (pour passer de la forme benzénique à la forme quinoïde), est plus que compensée par l'énergie de relaxation E_{rel} qui apparaît suite au passage, dans l'état ionisé, de la forme benzénique (instable dans cet état ionisé : courbe d) à la forme quinoïde (courbe c).

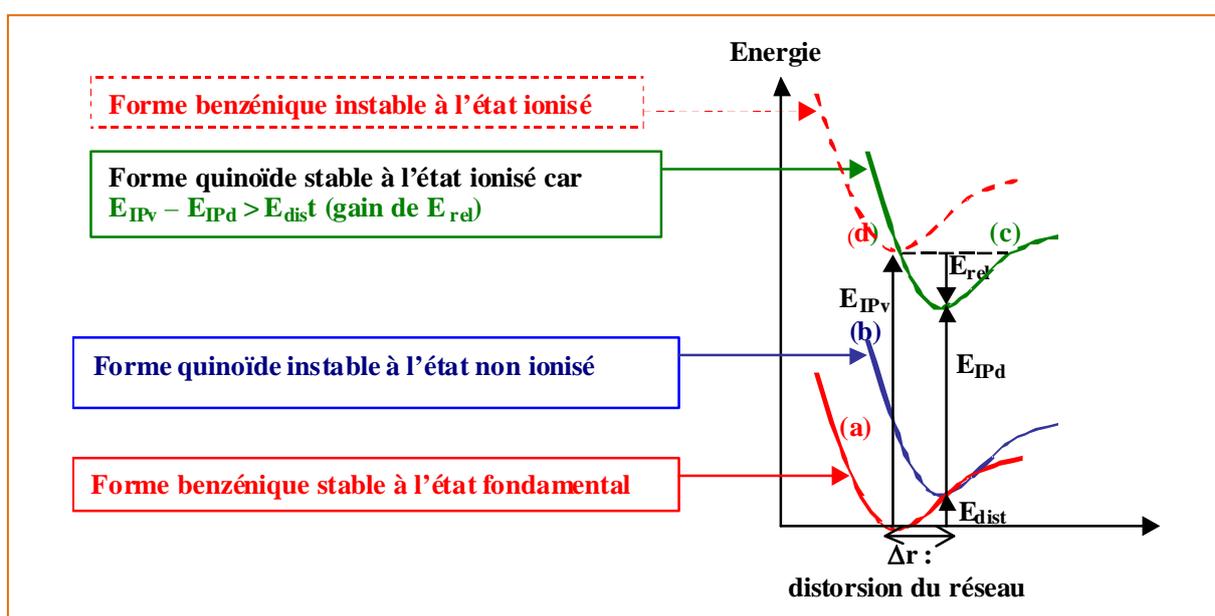


Figure c - Courbes de configuration pour des chaînes de PPP à l'état neutre ou ionisé.

La quasi-particule polaron correspond à une interaction charge-réseau au cours de laquelle la charge s'autopiège dans le réseau suite aux déformations qu'elle y induit ; les calculs montrent que cette quasi-particule est localisée sur environ cinq cycles (que l'on limite ici sur la *figure d* à trois cycles pour réduire la dimension de la figure).

Les évolutions des niveaux d'énergie avec la concentration des charges introduites (taux de dopage) sont résumées sur la *figure d(d)*, où l'on peut suivre l'évolution de la position du niveau de Fermi situé au milieu du premier niveau inoccupé et du dernier niveau occupé. Les niveaux associés aux deux défauts neutres (b) peuvent être interprétés comme venant de la combinaison liante ou antiliante d'une paire non liante d'états solitoniques situés en milieu de gap.

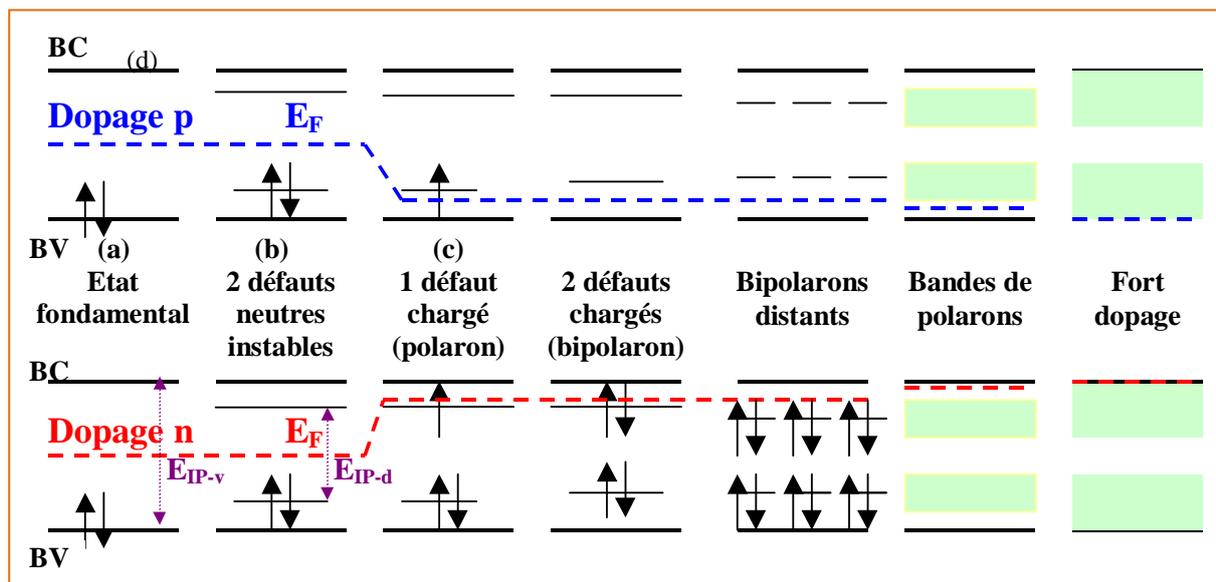
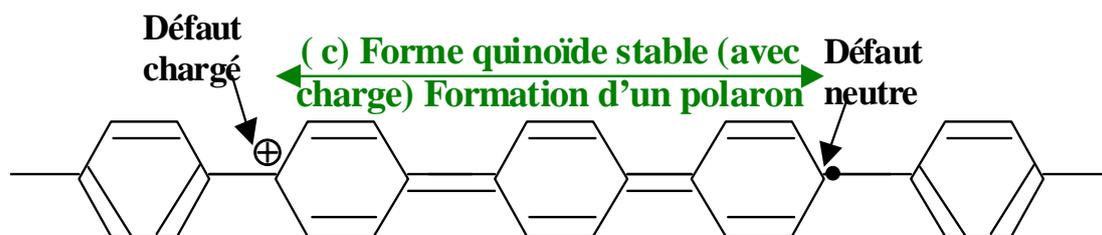


Figure d - Évolution des niveaux d'énergie en fonction du dopage p ou n : cas du PPP.

Annexe IV.

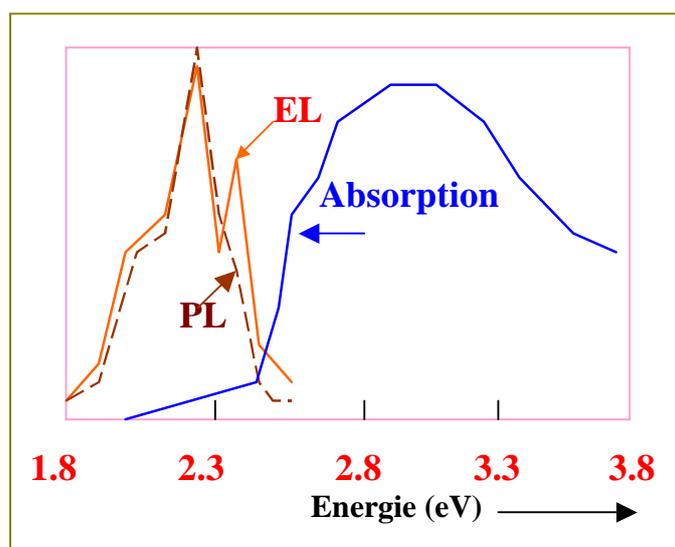


Figure e - Spectres obtenus avec le poly(paraphényllène)vinylène PPV.