

Que peut apporter la connaissance de la liaison chimique à l'approche mécanistique de la supraconductivité à haute T_C ?

Michel Pouchard, Professeur Emérite, ICMCB, 33600 Pessac.

Dix questions à un chimiste candide sur les cuprates à « haute T_C » :

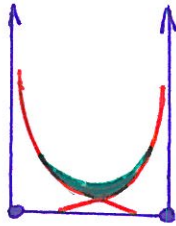
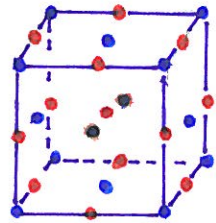
- Pourquoi les trous de dopage des cuprates à haute T_C se font-ils aussi facilement ?
- Comment varient avec le dopage en trous des paramètres comme : l'ionocité et la covalence de la liaison Cu-O, la longueur d'écrantage, les forces de Coulomb et les forces de Van der Waals, le paramètre de Hubbard U ... ?
- Quel peut être le rôle des phonons, du magnétisme... ?
- Quel type d'excitation, d'excitons ?
- Quelle analogie peut-on proposer entre la solvatation des ions en chimie et les interactions porteurs de charge –dipôles dans un milieu hyperpolarisable dopé ?
- La dimérisation en paire d'ions est-elle transposable aux paires d'électrons (trous) ?
- Ordre ou désordre des paires de trous pour une condensation de Bose-Einstein, symétrie locale, cristal de Wigner 2D... ?
- Les électrons non liants sont-ils aussi non liants qu'on le dit ?
- Le temps moyen des interactions est-il un paramètre clé ?
- Peut-on imaginer un mécanisme unique reliant CBE à BCS ?

J'essayerai d'aborder ces divers aspects avec l'œil naïf d'un chimiste.

POURQUOI ?

COMPOSITION

P, α, R_H
PROPRIETES
 X, M



STRUCTURE

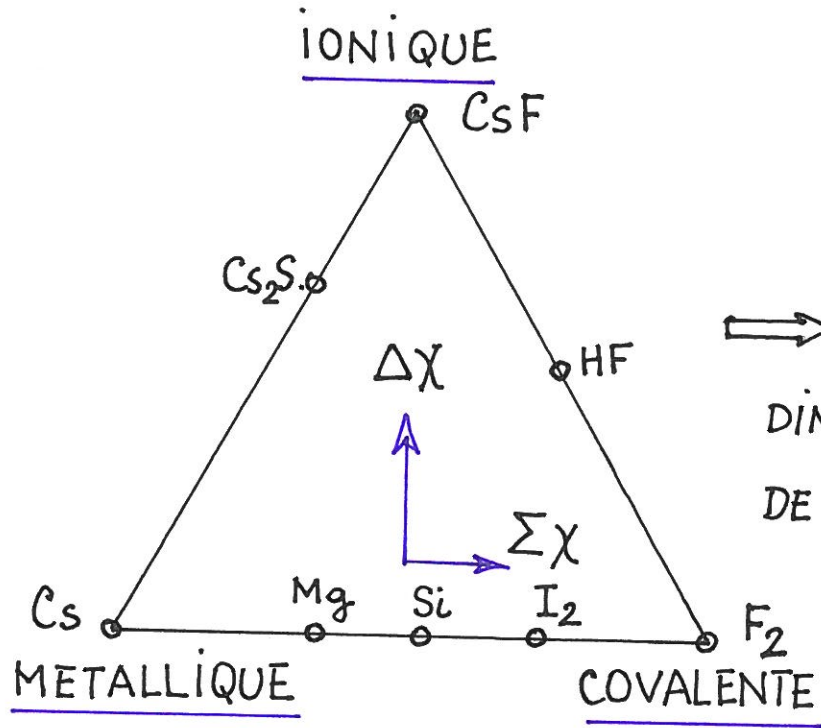
LIAISON

CHIMIE DU SOLIDE

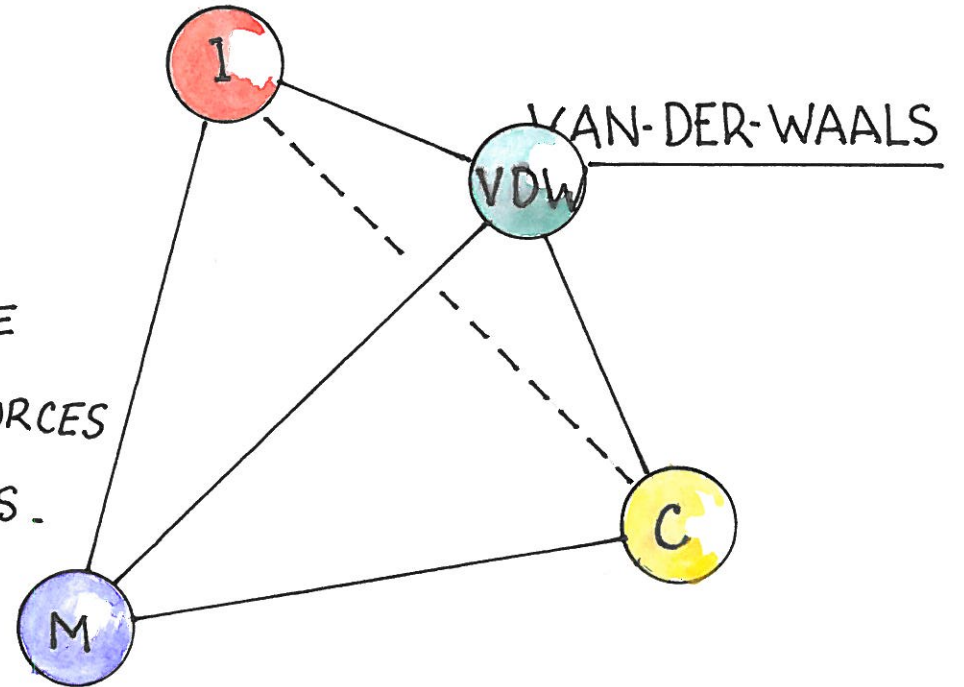
SIR NEVIL MOTT (Janvier 1990)

To understand, for instance, the new superconductors, it is essential to bring together the insights of chemistry and physics, and there is no place where

LIAISON CHIMIQUE



⇒ UNE QUATRIEME
DIMENSION, LES FORCES
DE VAN DER WAALS.



~ VAN ARKEL-KETELAAR ~

• POLARISATION \propto

• DIMENSIONNALITE

LIAISON COVALENTE [LCAO]

⇒ TRES COURTE DISTANCE ($S_{ij} > 0$)

⇒ POPULATION DE MULLIKEN

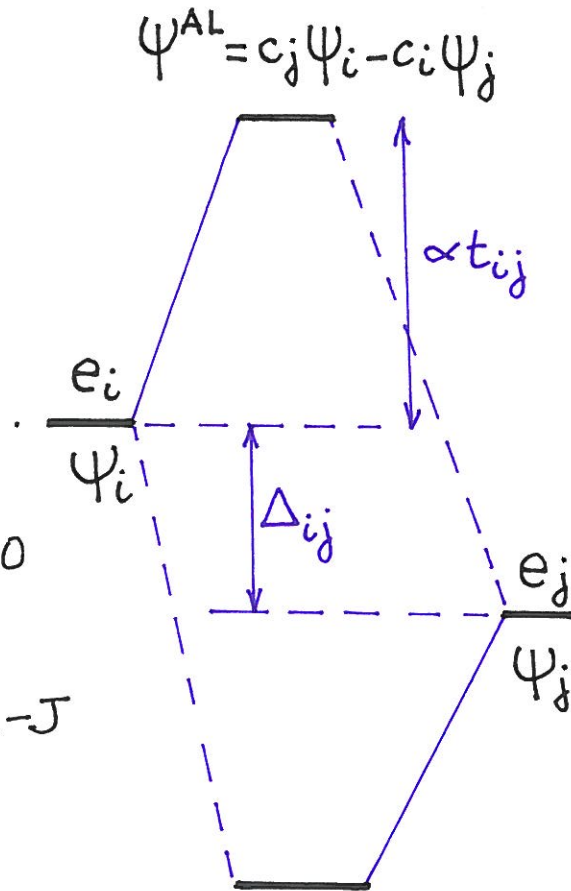
($+c_i c_j S_{ij}$) ENTRE NOYAUX I ET J.

⇒ ENERGIE CINETIQUE $T \uparrow (> 0)$

ENERGIE POTENTIELLE $|V|, V < 0$

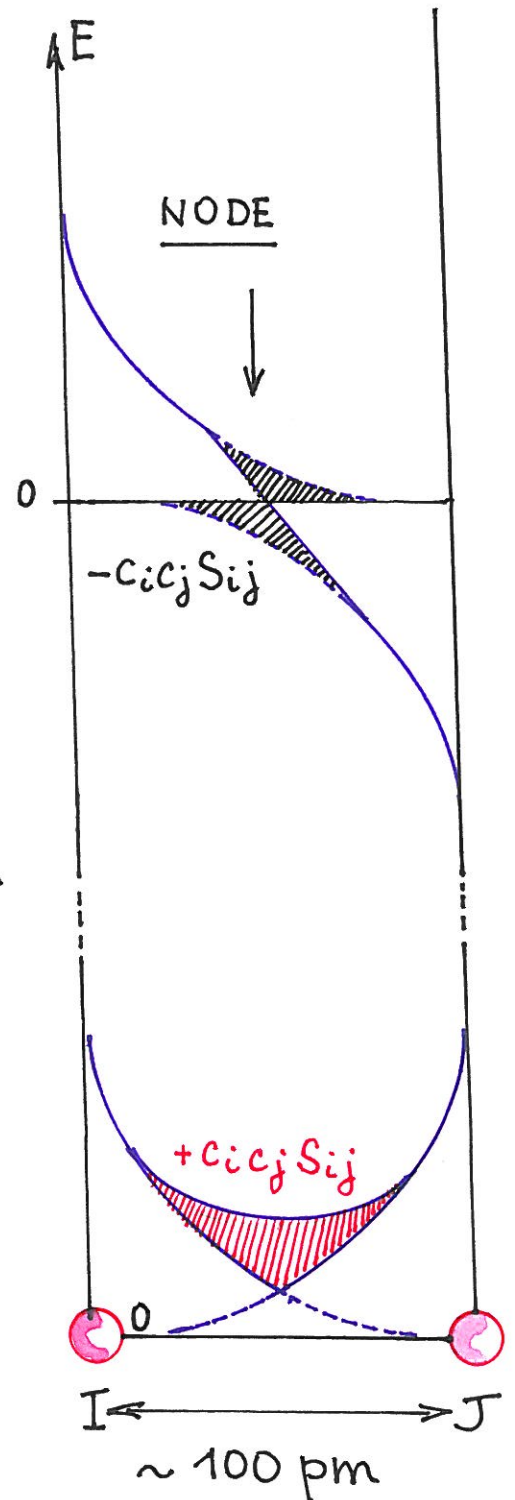
CROÎT D'AVANTAGE → LIAISON I-J

⇒ LIAISON CHIMIQUE = PICOELECTRONIQUE



$$\psi^L = c_i \psi_i + c_j \psi_j$$

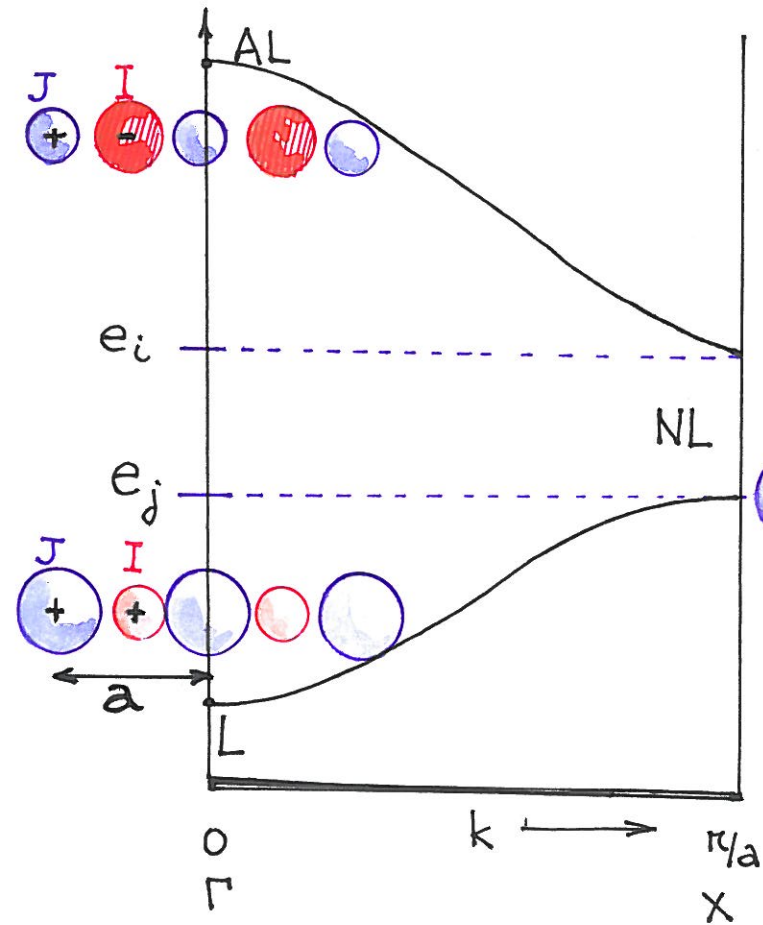
($c_j > c_i$)



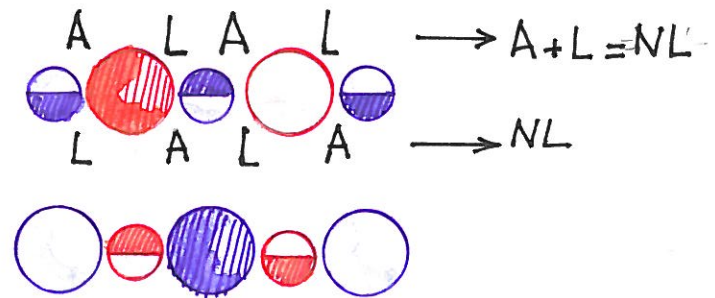
LE SOLIDE ?

⇒ MODULER LES ORBITALES MOLECULAIRES DE LA MAILLE (ψ^L ET ψ^{AL}) PAR UNE ONDE PLANE DEFINIE DANS L'ESPACE DES k .

$$\phi(k) = \sum_{n=0}^N \exp(ikna) \times \psi_n \quad (1D) \quad \text{AVEC} \quad \sum^{ZB} \phi_k^{(1,2,3...m)} = \text{STRUCTURE ELECTRONIQUE}$$

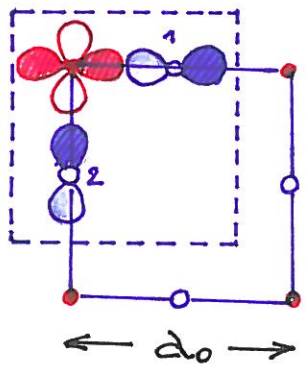


NON LIAISON = COMPENSATION SYMETRIQUE $L + AL$
 INSTABILITE (DISTORTION, PHONONS)



SUCCESSION TEMPORELLE $L \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow A$.

CUPRATES ?



2D $[CuO_2]^{n-}$

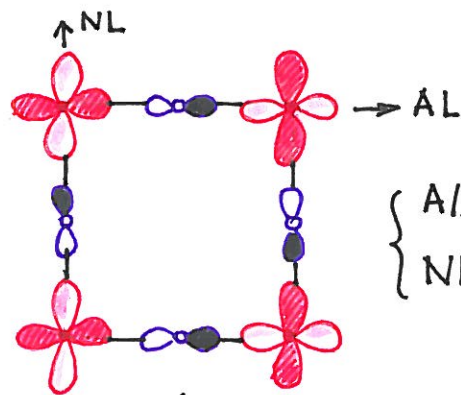
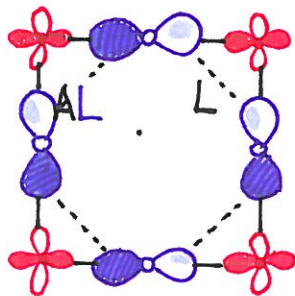
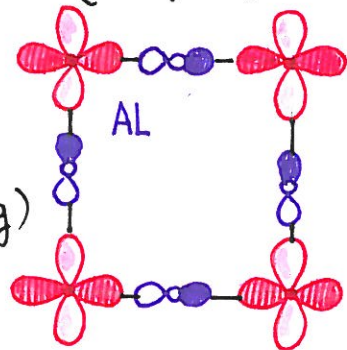
$\begin{cases} NL (Cu-O) \\ NL (O-O) \end{cases}$

$Cu 3d_{x^2-y^2} (b_{1g})$

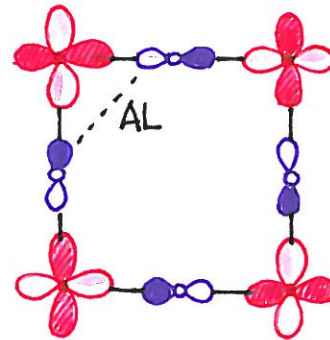
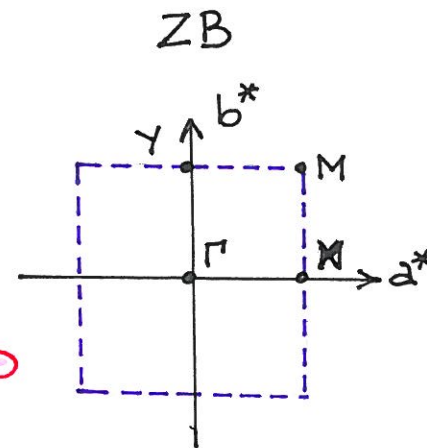
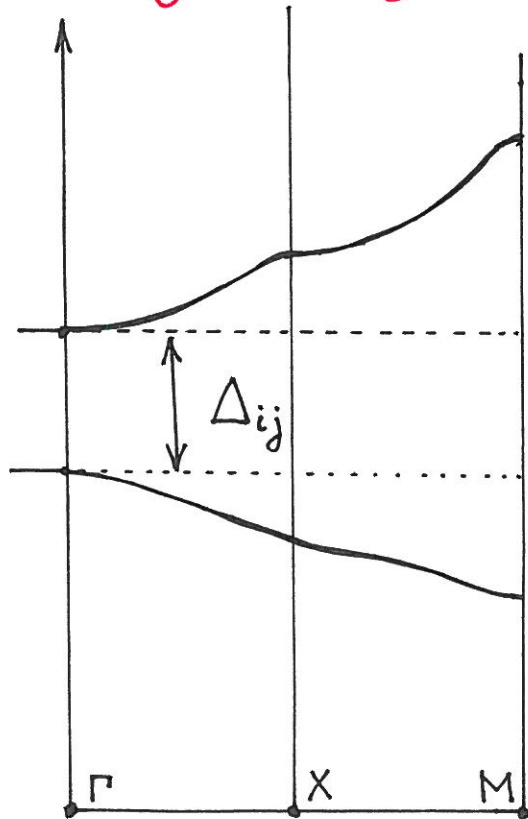
$O_1 2p_x (1)$

$O_2 2p_y (2)$

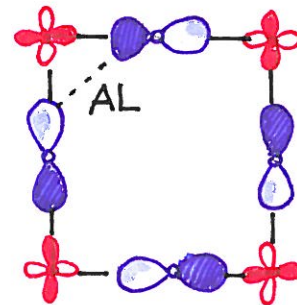
$\begin{cases} (t_{Cu-O}) \{ NL (Cu-O) \\ (t_{O-O}) \{ NL (O-O) \end{cases}$



$\begin{cases} A/2 (Cu-O) \\ NL (O-O) \end{cases}$

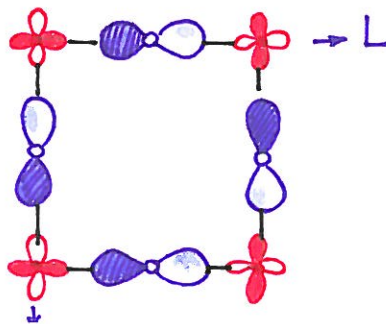


$\begin{cases} AL (Cu-O) \\ AL (O-O) \end{cases}$



$\begin{cases} L (Cu-O) \\ AL (O-O) \end{cases}$

QUEL SIGNE DE Δ_{ij} ?

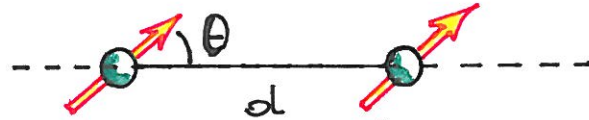


$\begin{cases} L/2 (Cu-O) \\ NL (O-O) \end{cases}$

FORCES DE VAN DER WAALS .

⇒ MOLECULES POLAIRES $\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$

○ μ_i FIXES



$$E = -[(\mu_1 \times \mu_2) / 4\pi\epsilon_0] \times f(\theta) \times \frac{1}{d^3}$$

○ μ_i LIBRES

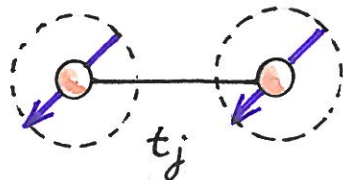
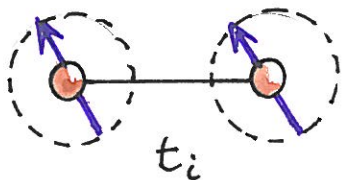


$$E = -(\mu_1 \times \mu_2 / 4\pi\epsilon_0)^2 \times (1/3 k_B T) \times \left(\frac{1}{d^6}\right)$$

(KEESOM)

⇒ MOLECULES NON POLAIRES

FORCES DE DISPERSION DE LONDON : DIPOLE INSTANTANEE - DIPOLE INDUIT -



$$E = -(\alpha / 4\pi\epsilon_0)^2 \times (3 h \nu / 4) \times \frac{1}{d^6}$$

$$\alpha = \text{POLARISABILITE } (\mu = \alpha E)$$

N.B. LA POLARISABILITE DE O^{2-} EST ELEVEE ($3.9 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ - PAULING-),
 SUPERIEURE A Cl^- (3.7), EQUIVALENTE AU Xe, ET TRES SUPERIEURE
 A CELLE DES CATIONS, MEME VOLUMINEUX (Ba^{2+} 1.5).

DE L'ISOLANT DE TRANSFERT DE CHARGE La_2CuO_4 AU METAL LaSrCuO_4 ($\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$).

CHIMISTES : $[\text{h}_D^+]$ ↑

- $a_0 \downarrow$; $\Delta V < 0$
- $S_{ij} \uparrow$ RECOUVREMENT
- $t_{ij} \uparrow$ (Cu-O ET O-O)
- $U \downarrow$ (LIE AUX PARAMETRES DE RACAH (A, B, C))

PHYSICIENS

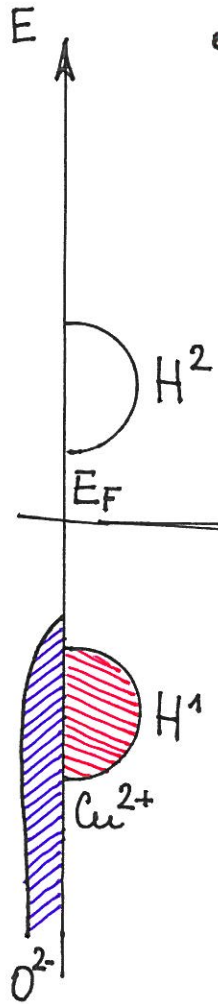
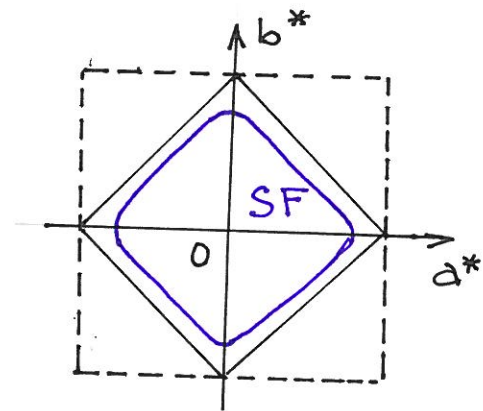
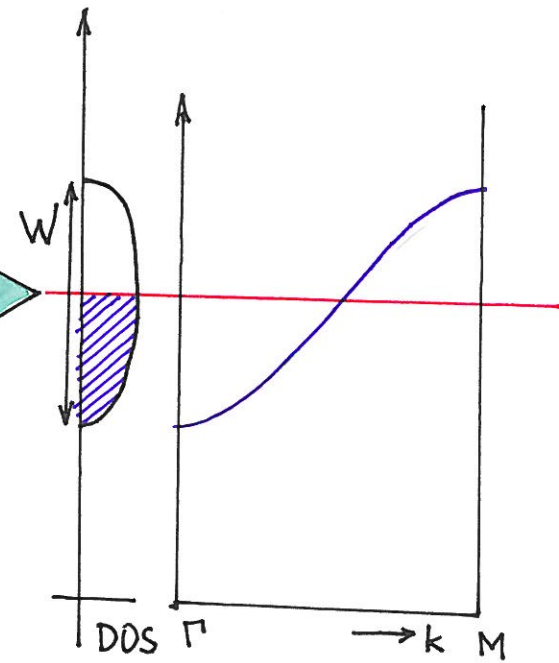
- $W \uparrow$
- $\epsilon_r \uparrow$, ENERGIE DE COULOMB ↓
- $\lambda^{-1} \downarrow$, DISTANCE D'ÉCRANTAGE ↓
- SURFACE DE FERMÍ.

$$\lambda_{TF} = \sqrt{\frac{E_F \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{6\pi n e^2}} ; \lambda_{DH} = \sqrt{\frac{kT \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{4\pi n e^2}}$$

THOMAS-FERMI

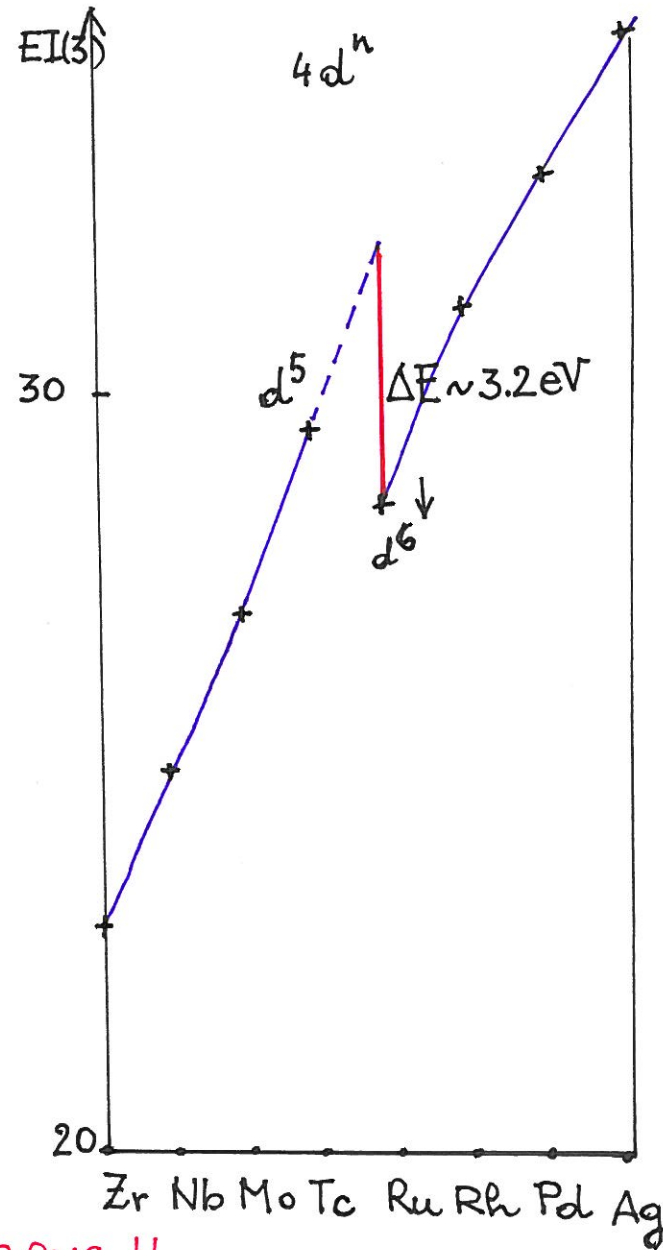
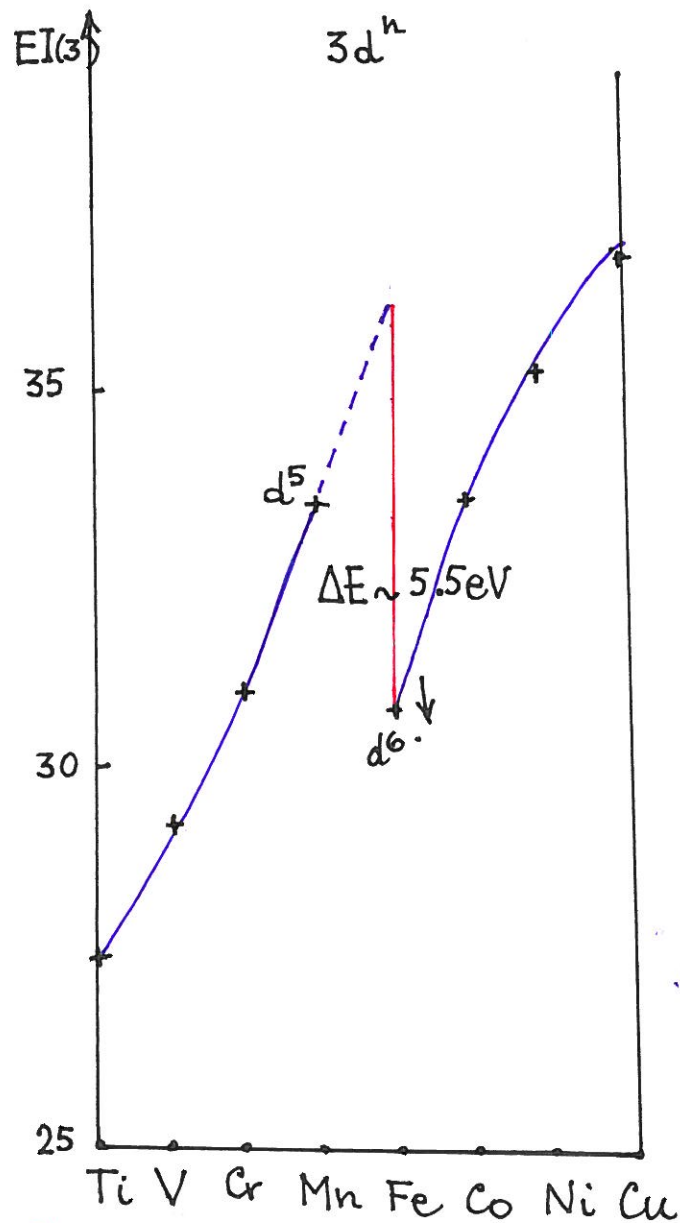
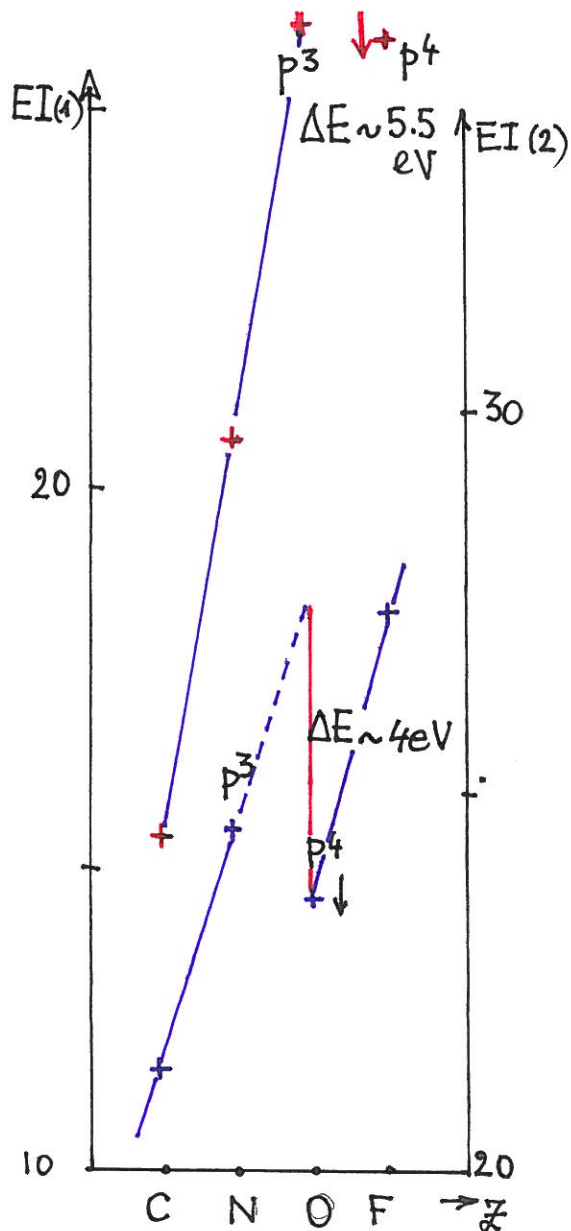
DEBYE-HUCKEL

• TRANSITION DE MOTT-HUBBARD



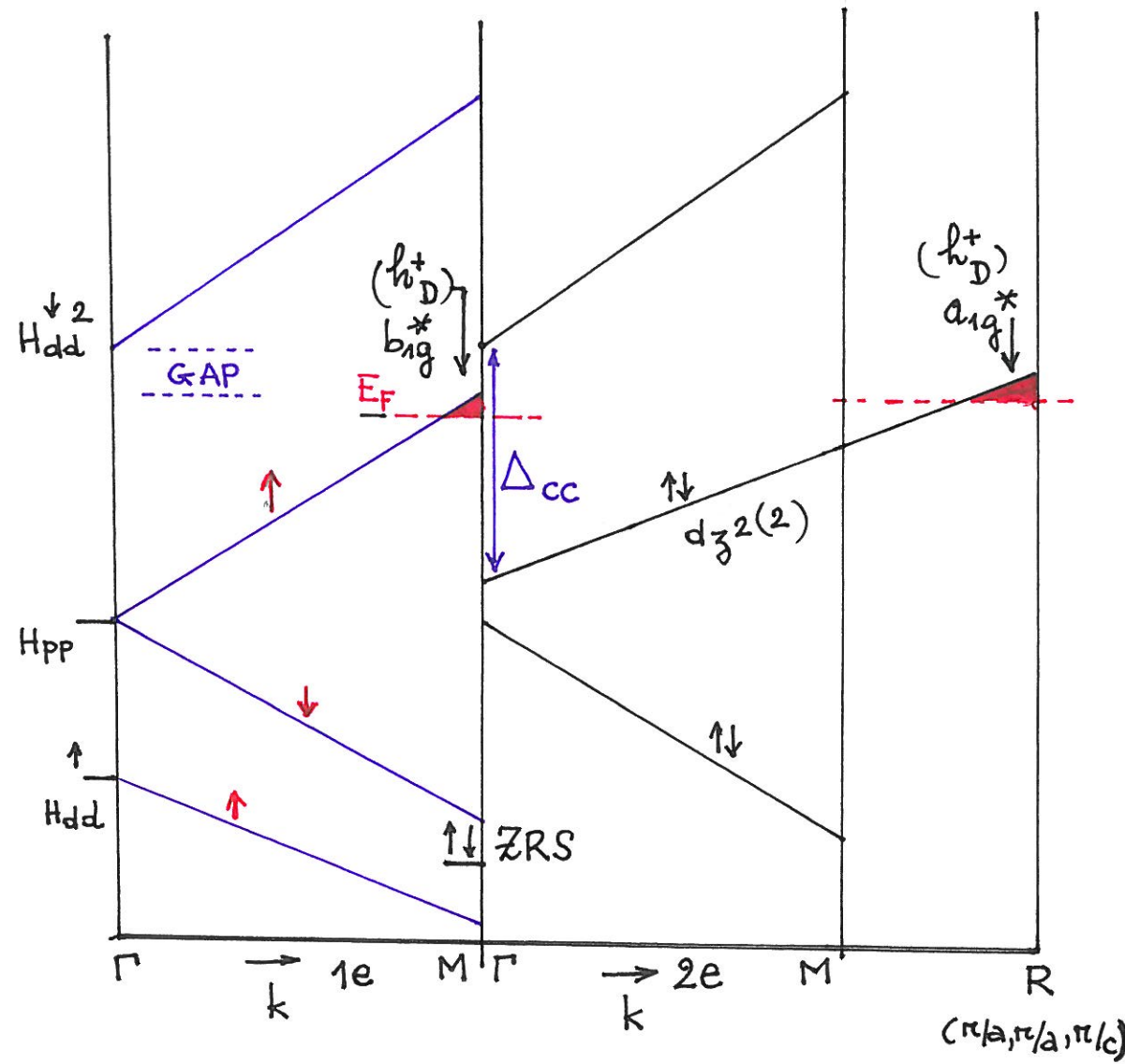
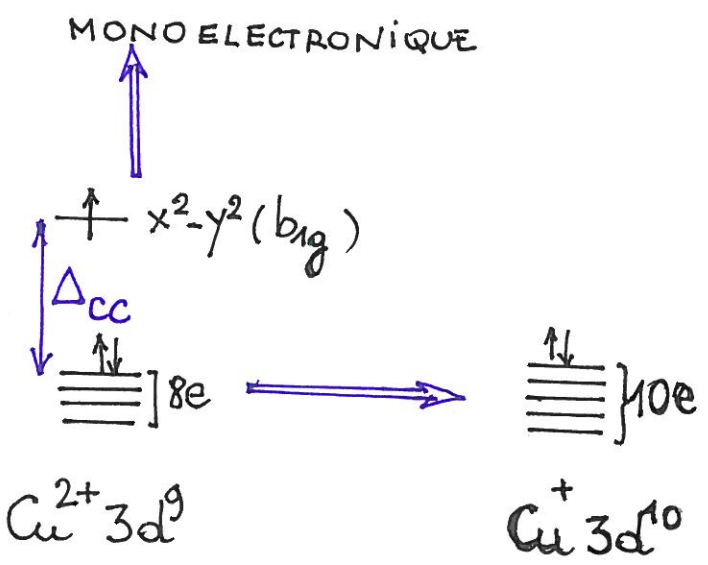
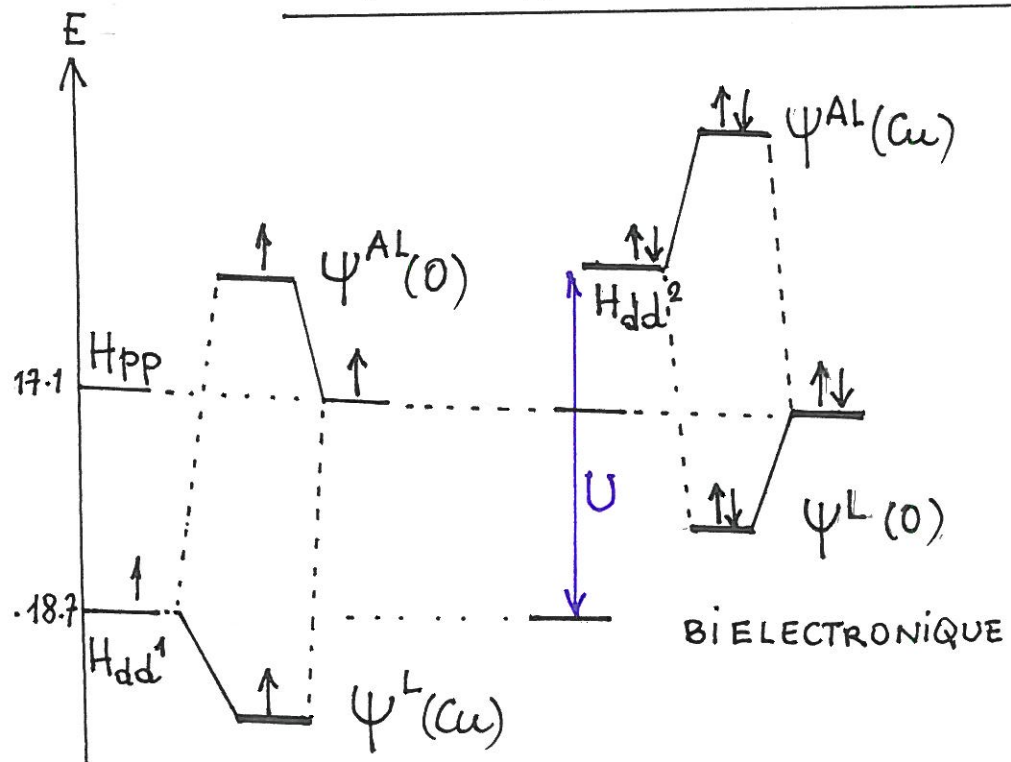
LE CHIMISTE ET LA "LIAISON FORTE". INTRODUIRE U QUALITATIVEMENT...

⇒ EVIDENCE DE U EN CHIMIE ($EI(n)$) (Z) DES IONS LIBRES)



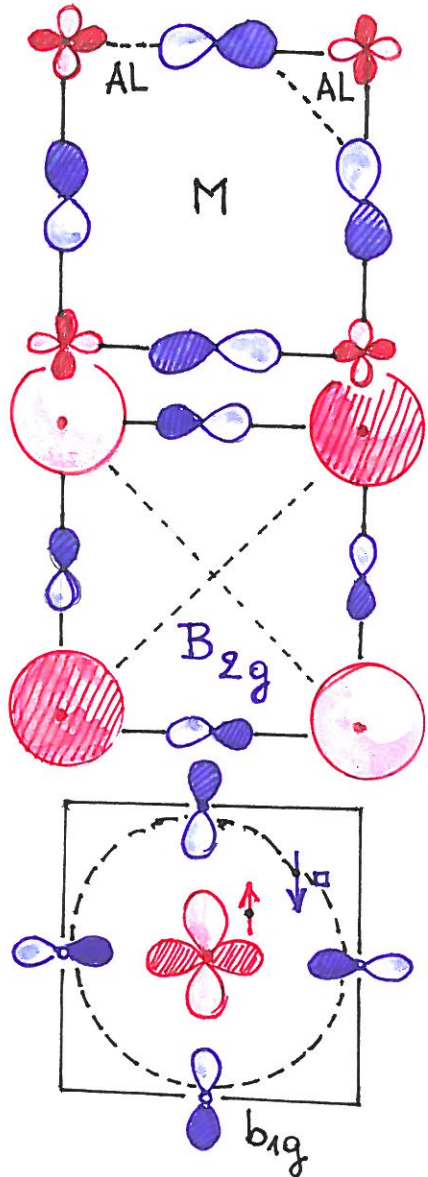
BIEN DIFFERENCIER LES ETATS A 1 OU 2 ELECTRONS !!

$$\Delta H_{pd} = H_{pp}(0) - H_{dd}(Cu) > 0 \text{ OU } < 0 ?? \text{ ET QUELLE VALEUR DE } U ??$$



REponses A TROIS QUESTIONS :

⇒ TROUS DE DOPAGE (FACILE!) EN HAUT DE LA BANDE $b_{1g}^* [O-Cu]^\uparrow$ A 1e/ETAT.



AL $\begin{cases} Cu-O \\ O-O \end{cases}$

⇒ POSSIBILITE DE TROUS DE SYMETRIE a_{1g} EN HAUT DE LA BANDE $a_{1g}^* (Cu-O)^\uparrow\downarrow$ A 2e/ETAT, AVEC POSSIBILITE D'UNE DELOCALISATION b_{2g} (MALGRE LE CARACTERE LIANT O-O, GRACE A LA DISPERSION DE a_{1g}^* SELON [001]).

⇒ LE SINGULET DE ZHANG-RICE SE DEDUIT DU DIAGRAMME DE BANDES PAR MELANGE DES DEUX ETATS MONOELECTRONIQUES LIANTS DE MEME SYMETRIE ET DE SPINS OPPOSES.

QUELS MECANISMES ??

(PHONONS BCS, MAGNETISME t-J, EXCITATIONS ELECTRONIQUES ??)

⇒ PHONONS : BCS $\rightarrow M^{\alpha} T_c = C^{TE}$. POUR LA SUBSTITUTION $^{18}O / ^{16}O$, $\alpha_{BCS} = 0.50$

$\alpha (T_c / T_{c \max})$ VARIE DE ~ 1 A ZERO POUR $T_{c \max}$.

- DOIVENT JOUER UN ROLE DANS LE DOMAINE "UNDERDOPED", MAIS PAS BCS!

⇒ MAGNETISME: t-J?

- DECROISSANCE ABRUPTTE $T_c(x)$, MAIS COEXISTENCE VUE MAGNETISME-SUPRA (CUPRATES Ru; PNICTURES DE Fe). La OFeAs, ONDE DE DENSITE DE SPINS ACCREDITE CETTE HYPOTHESE ...)

- J'EN PENSE AU CONTRAIRE QUE LE MAGNETISME EST TOLERE, MAIS PAS ESSENTIEL!

$Fe^{2+} (3d^6) (S=2) \xrightarrow{P} Fe^{2+} (S=0)$ BIEN CONNU DES CHIMISTES

$\left\{ \begin{array}{l} FeSe \quad T_c < 10K \xrightarrow{P} T_c \gg 30K \quad (\Delta V < 0) \quad (\text{Medvedev et al Nature Materials 8, 2009, 630}) \\ FeSe + \text{PRESSION CHIMIQUE} \quad FeSe_{1-x}S_x \quad (\Delta V < 0) \quad T_c \sim 30K \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} FeSe + \text{PRESSION CHIMIQUE} \quad FeSe_{1-x}S_x \quad (\Delta V < 0) \quad T_c \sim 30K \end{array} \right.$

$Fe^{2+} (S=0)$ FAVORISE T_c

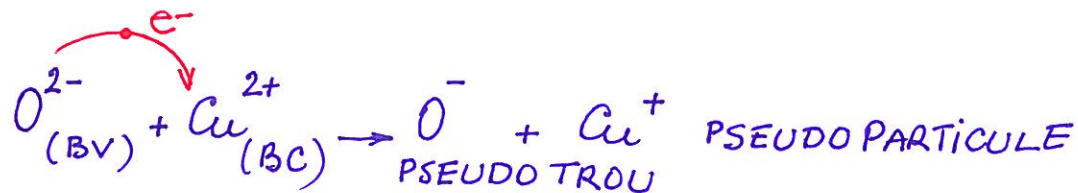
$\left\{ \begin{array}{l} Ln(O,F)FeAs \quad T_c \nearrow \text{ LORSQUE } R_{Ln^{3+}} \searrow \quad (\text{PRESSION CHIMIQUE}) \end{array} \right.$

⇒ NE RESTENT PLUS QUE LES EXCITATIONS ELECTRONIQUES \Rightarrow EXCITONS!

ALORS QUELS EXCITONS?

- ⇒ MOTT-VANNIER (LARGE), R GRAND, E_B FAIBLE (QUELQUES meV), SEMICOND., ϵ_r ELEVEE.
- ⇒ FRENKEL (SMALL), R FAIBLE, E_B FORT, ϵ_r MODEREE,

- ICI, EXCITONS DE TYPE FRENKEL, DE TRANSFERT DE CHARGE



→ TROU ET ELECTRON SUR 2 ATOMES DIFFERENTS → POLAIRE

→ SEMICONDUCTEUR INDIRECT • ROLE DES PHONONS

• TEMPS DE VIE ELEVE \sim ms (SCD \sim ps)

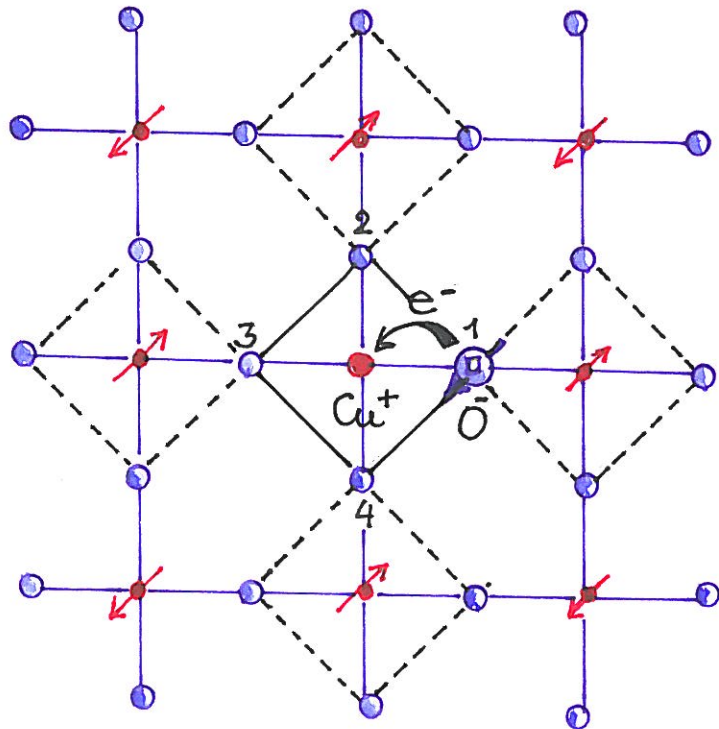
→ SEMICONDUCTEUR 2D → • ENERGIE DE LIAISON $E_B \sim \times 4$.

⇒ MATIERE HYPERPOLARISABLE

DES EXCITONS, UNE LONGUE HISTOIRE !!

⇒ DE LITTLE (PRB 1971, 1976) (1D), A GINZBURG (2D), HIRSCH, SCALAPINO (PRB, 1985), A ZHANG ET NG
(RETARDE...)

($\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ PRB 58(1998)13520)
WANG ET ZHANG PRL 77(1996)1809

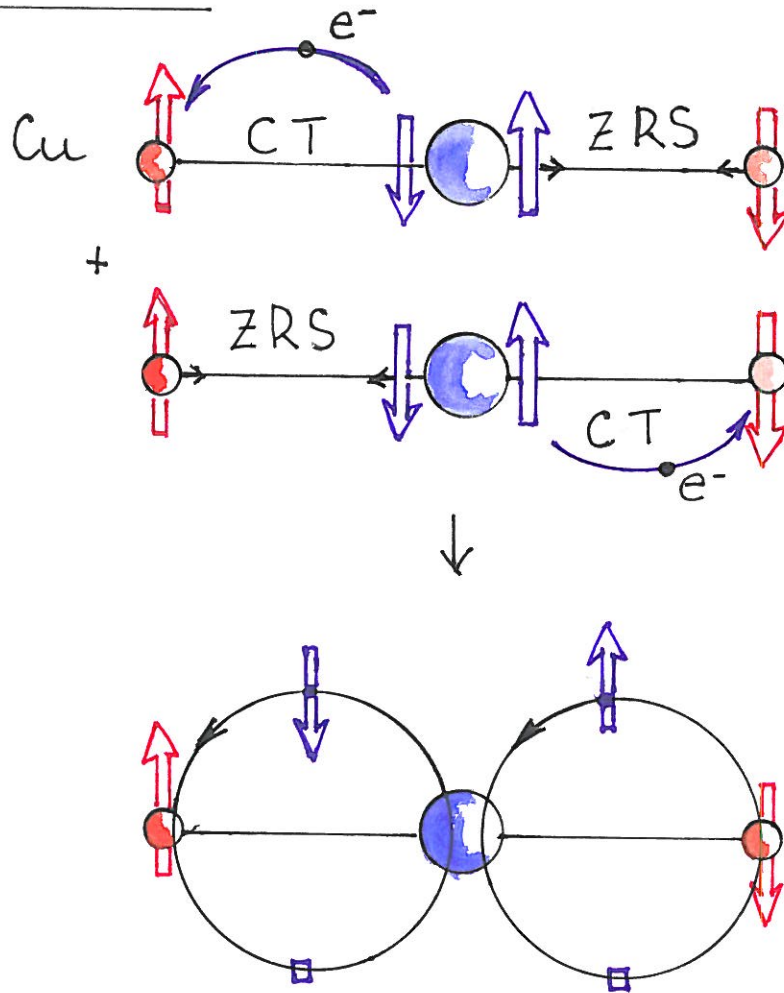


DELOCALISATION A COURTE DISTANCE DU SPIN DE O^-
SUR $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3$ ET $\text{O}_4 =$ RESONANCE POUR LE
CHIMISTE.

NB: " STRONG CHARGE-TRANSFER EXCITONIC EFFECTS
AND THE BOSE-EINSTEIN EXCITON CONDENSATE
IN GRAPHANE. Cudazzo et al PRL 104, 2010, 226804

UN EXCITON RESONANT : DU DIPOLE $\overset{\rightarrow}{\text{CuO}}$ AU QUADRUPOLE $\overset{\dashrightarrow}{\text{CuO}}\overset{\dashleftarrow}{\text{Cu}}$.

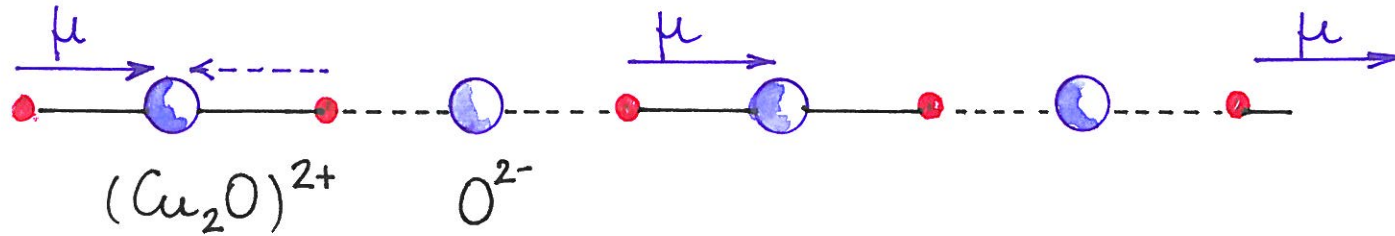
$S=0$



50% DE TRANSFERT DE
CHARGE FAIT DISPARAITRE
100% DU MAGNETISME

INTERACTION EXCITON-EXCITON (COOPERATIVE) $E < 0$, CF: MOLECULES POLAIRES SOLIDES

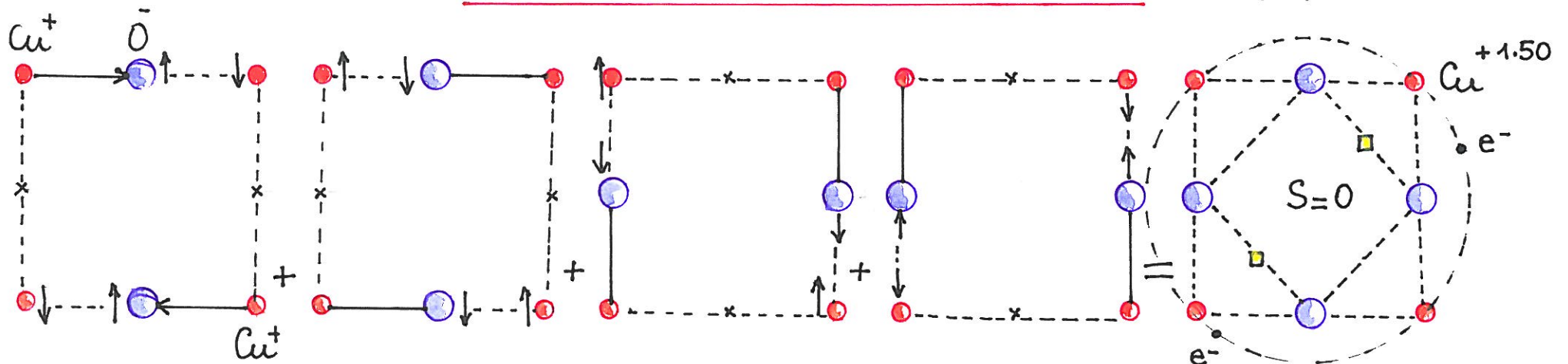
⇒ GRUPE D'EXCITONS ○ CHAINES NON MAGNETIQUES - μ / μ EN $1/d^3$ (FIXE)



⇒ QUADRUPOLE ○ INTERACTION VDW QP/QP FORTE

EXEMPLE $T_E(CO_2) = 217K > T_F(N_2O) = 182K$ ($O \overset{\leftarrow}{\underset{Q}{-}} C - O$; $N \overset{\leftarrow}{\underset{D}{-}} N - O$)

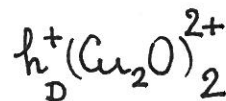
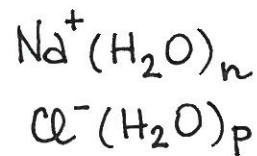
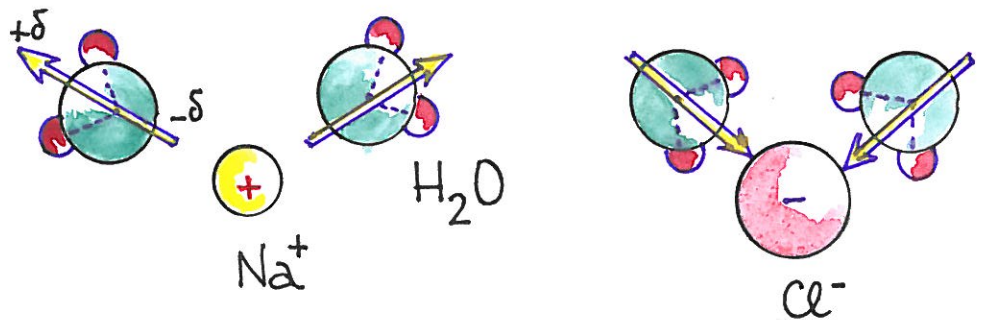
⇒ POSSIBILITE DE BIEXCITONS RESONANTS ET CYCLIQUES [Cu_4O_4]



CF AROMATICITE ?? EXHALTATION DES FORCES VDW.

SOLVATATION DES TROUS DE DOPAGE, h_D^+ , PAR DES GROUPES D'EXCITONS.
(PULSEE)

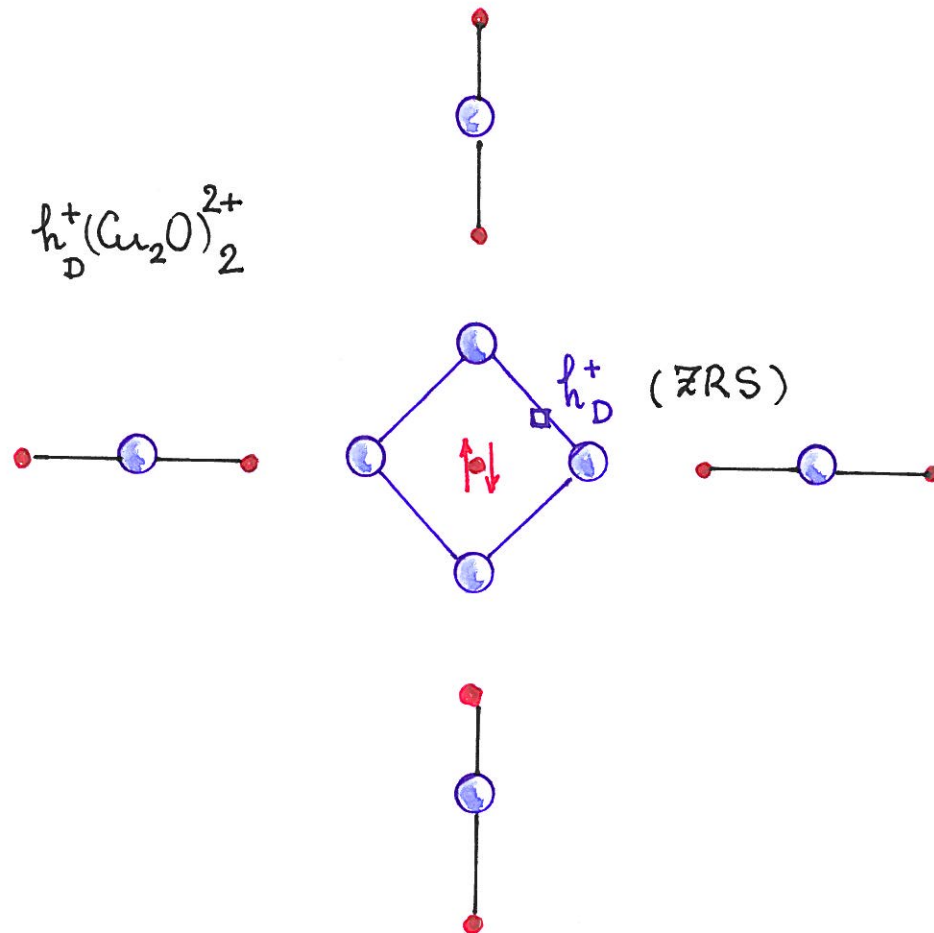
⇒ CF CHIMIE : DISSOLUTION DE NaCl DANS L'EAU.



⇒ SOLVATATION DE h_D^+ TYPE ZRS.

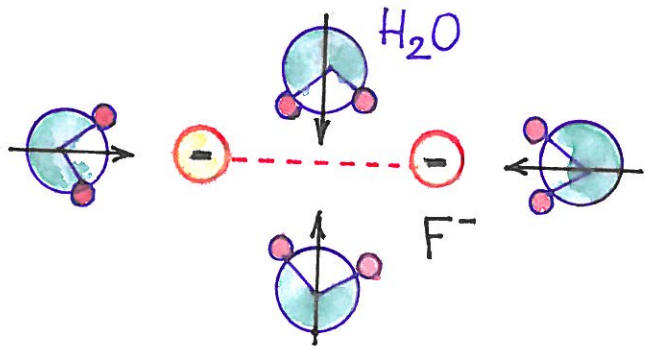
UN "DENDRO EXCITON" DE SYMETRIE

b_{1g} .

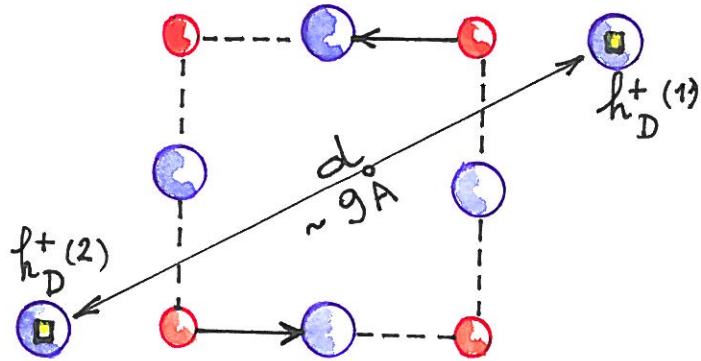


FORMATION DE PAIRES DE TROUS $[h_D^+]_2$.

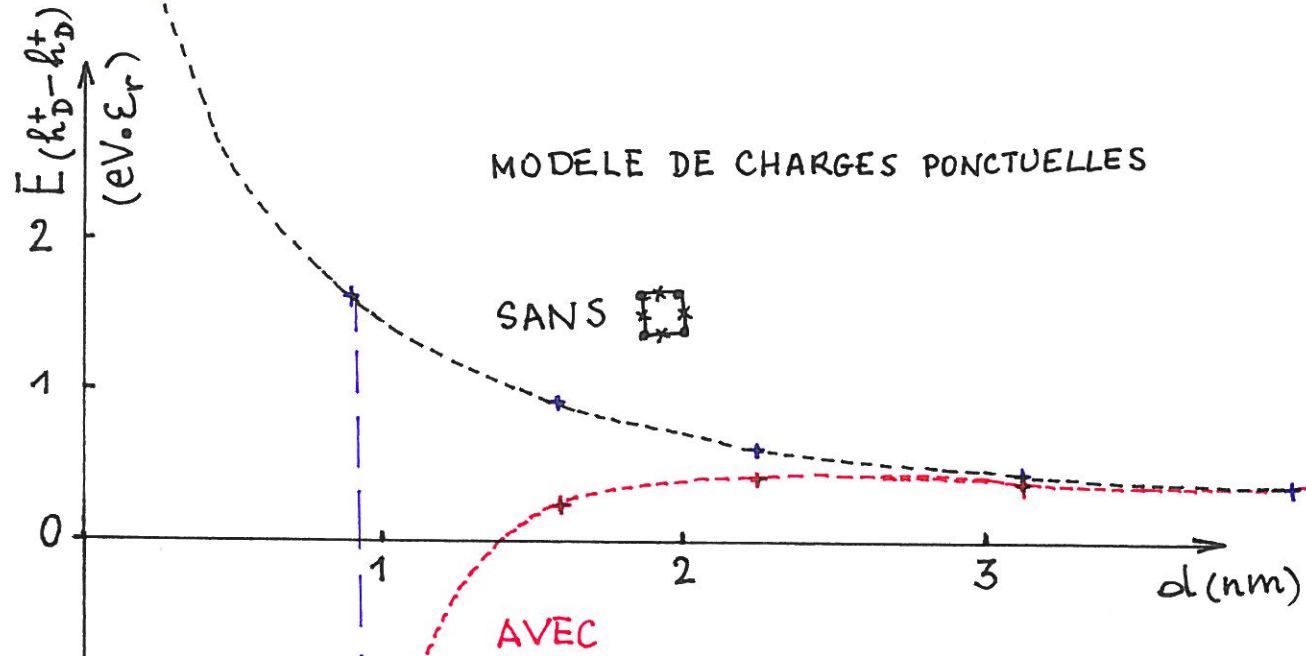
⇒ CF CHIMIE : PAIRE D'IONS FLUORURES $[F^-]_2$ DANS L'EAU (RMN ^{19}F , SIMULATION).



⇒ PAIRE DE TROUS $[h_D^+]_2$ PAR INTERACTION TROUS/EXCITONS



⇒ $E_{(h_D^+ - h_D^+)}$ EST D'AUTANT PLUS ELEVEE QUE LE GROUPE D'EXCITONS EST IMPORTANT - SI T^* EST L'ENERGIE DE PAIRING, T^* DOIT \downarrow AVEC $x \uparrow$ → OK. N.J.Chem.



QUEL MODELE POUR UN CHIMISTE?

⇒ ENTRE L'ISOLANT DE TRANSFERT DE CHARGE ET LE LIQUIDE DE FERMI → UN DOMAINE

D'HYPER POLARISATION RESONANTE → DEUX SOUS-DOMAINES:

- COULOMB ENCORE ASSEZ FORT → EXCITONS DE FRENKEL (CT) QUI "TUENT" RAPIDEMENT LE MAGNETISME, DE TEMPS DE VIE LONGUE (\sim ms) ET QUI FONT APPEL AUX PHONONS. FORMATION DE PAIRES ($\uparrow\downarrow$) LOCALES A T^* .

LE COUPLAGE SE FAIT DANS L'ESPACE REEL, SELON UN MECANISME NON RETARDE (NON BCS)

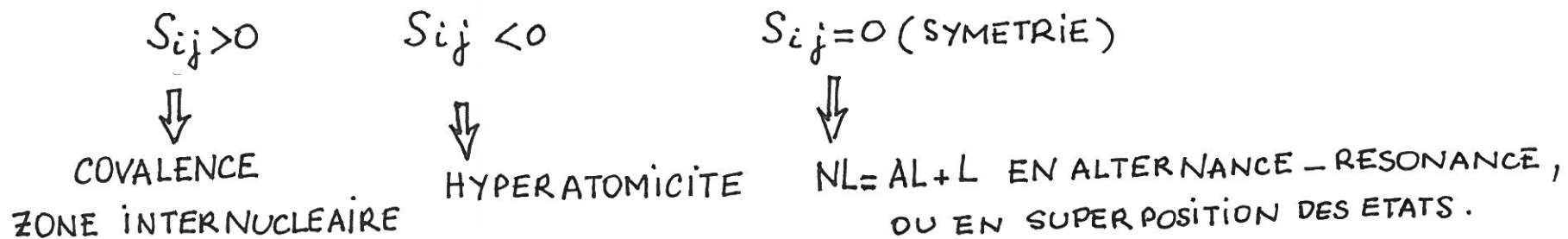
LA SUPRA APPARAÎT A $T_C \ll T^*$ → ORDRE 2D DES CHARGES → CRISTAL DE WIGNER 2D ??

PLUSIEURS AUTEURS LE PENSENT: CHEN et al. PRL 89, 202, 137004 → J.C DAVIS et al; P.W Anderson (2004)

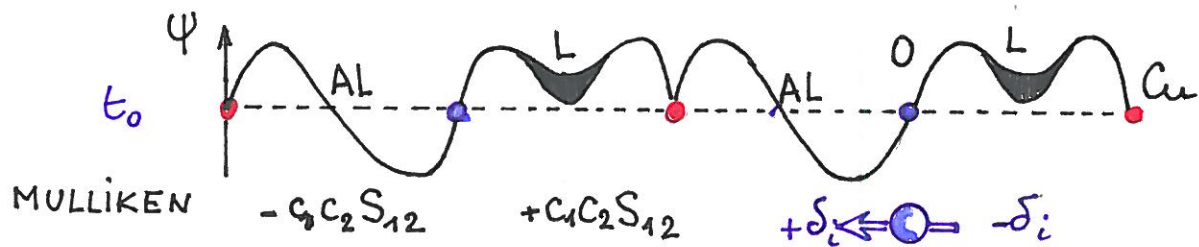
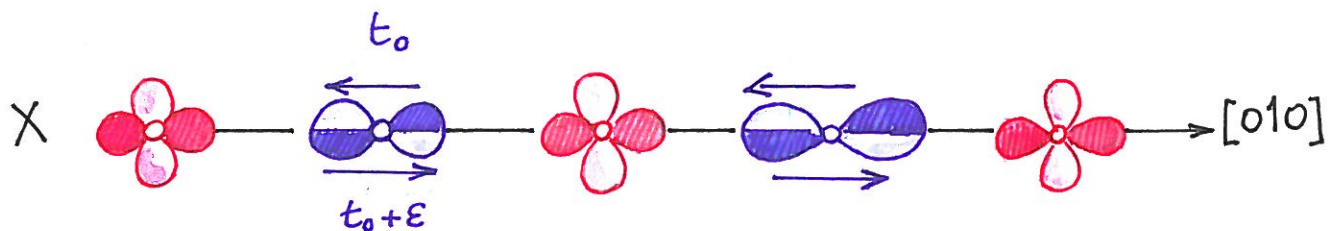
- COULOMB S'AFFAIBLIT ($\epsilon_r \uparrow$) EXCITONS DE FRENKEL → MOTT-VANNIER (LARGE), E_B FAIBLE, LE MECANISME D'EXCITON DE T_C S'ETEINT...

- UN NOUVEAU TYPE D'HYPERPOLARISATION RESONANTE APPARAÎT, POUR CERTAINES SYMETRIES DE LA ZONE DE BRILLOUIN, AVEC DES FREQUENCE DE RESONANCE ULTRA-COURTES, A TRES COURTES DISTANCES, ANALOGUES AUX FORCES DE DISPERSION DE LONDON ($\propto \frac{2}{r^6}$) ET DU AUX ELECTRONS NON LIANTS

ELECTRONS LIANTS, ANTILIANTS ET NON LIANTS

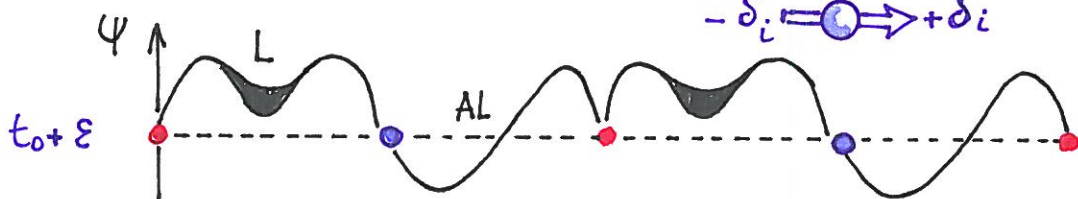


EXEMPLE D'UNE CHAÎNE $[CuO]_n$ SELON $[010]$ AU POINT X DE LA ZB (ANTINODALE, GAP MAJ)



POLARISATION RESONANTE
ULTRA RAPIDE ($\epsilon \sim \text{fs}$)

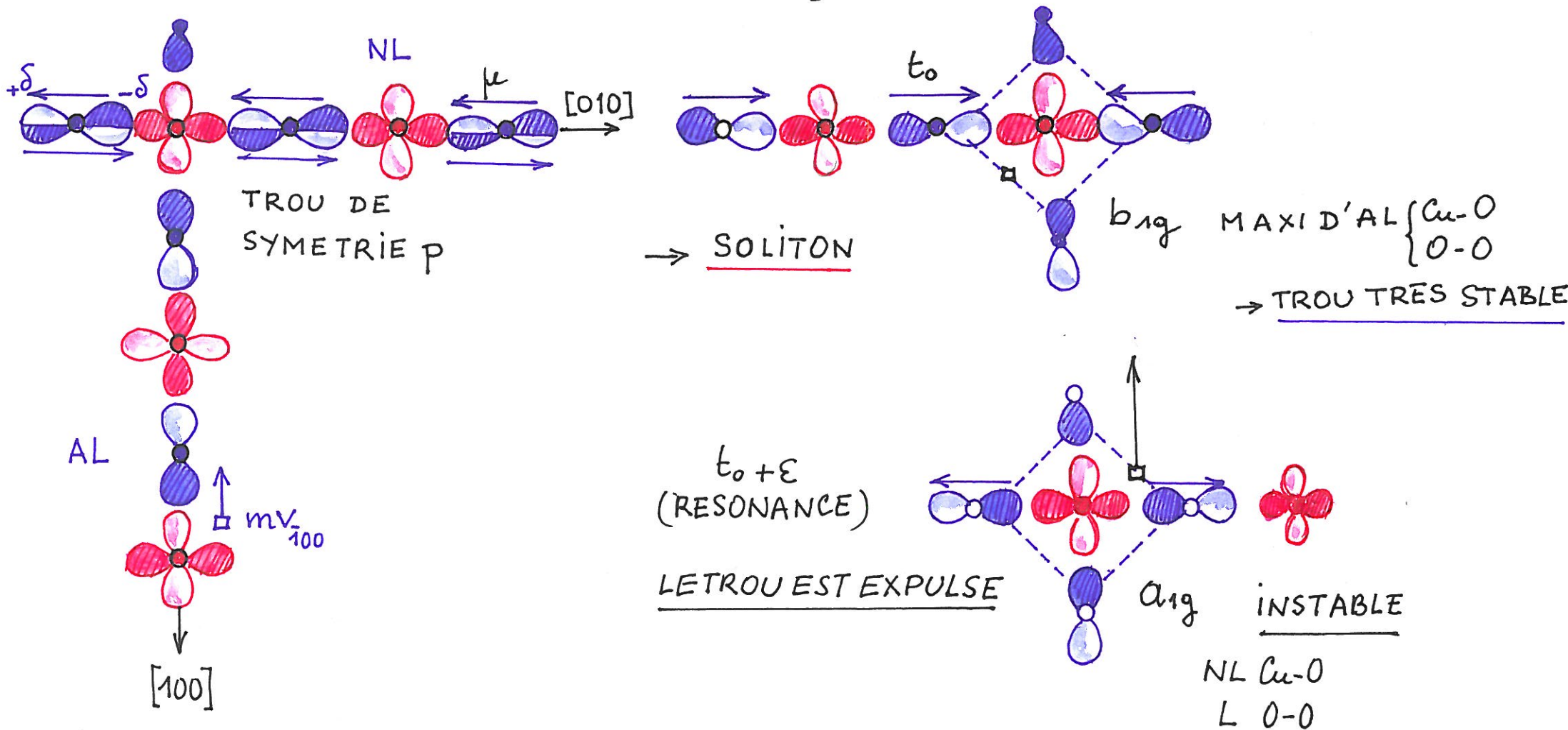
- $c_1 c_2$ MAXI $\rightarrow c_1 \approx c_2$ (COVALENCE)
- S_{ij} MAXI $\rightarrow \alpha_0$ PETIT



⇒ COOPERATIVITE INTRA ET INTERCHAÎNE $[010]$.

INTERACTION CHARGE - DIPOLES INSTANTANES ~

- ⇒ UN TROU (ELECTRON) DE mV_{100} N'EST PAS AFFECTE PAR DES CHAINES [010] DE DIPOLES
- ⇒ IL PEUT ACCROITRE SON ENERGIE POTETIELLE LOCALE EN CREANT SUR L'UNE DES 2 CHAINES UN SOLITONS D'ENERGIE E_s .

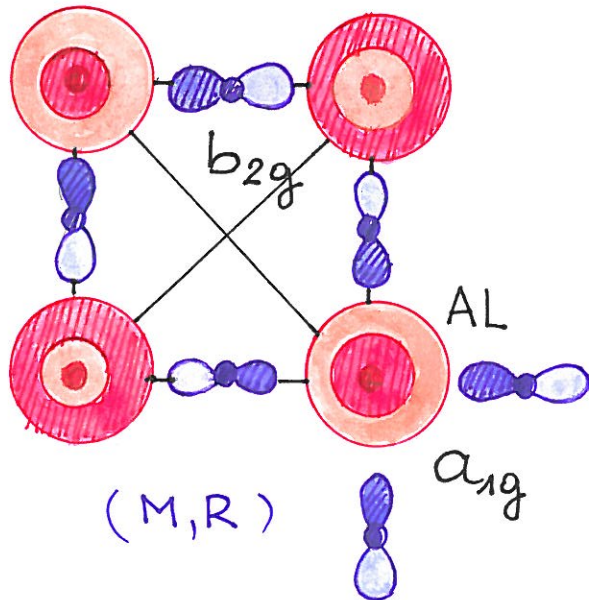


MAIS !!

AVEC CETTE SYMETRIE a_{1g} IL PEUT S'HYBRIDER EN AL AVEC $3d_{z^2}$, $(Cu-O)^{AL}$,
POUR COUPLER SELON C [001] LES PLANS $[CuO_2]^{2-}$

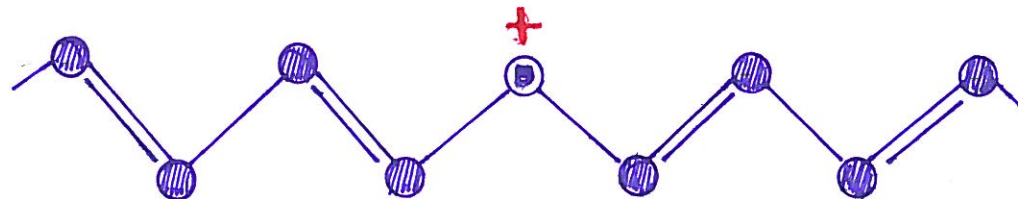
MAIS !!

EN $M(\pi/2, \pi/2)$ ET $R(\pi/2, \pi/2, \pi/c)$ a_{1g} ET b_{2g} REPRESENTENT LA MEME ORBITALE
CRISTALLINE.



REMARQUE:

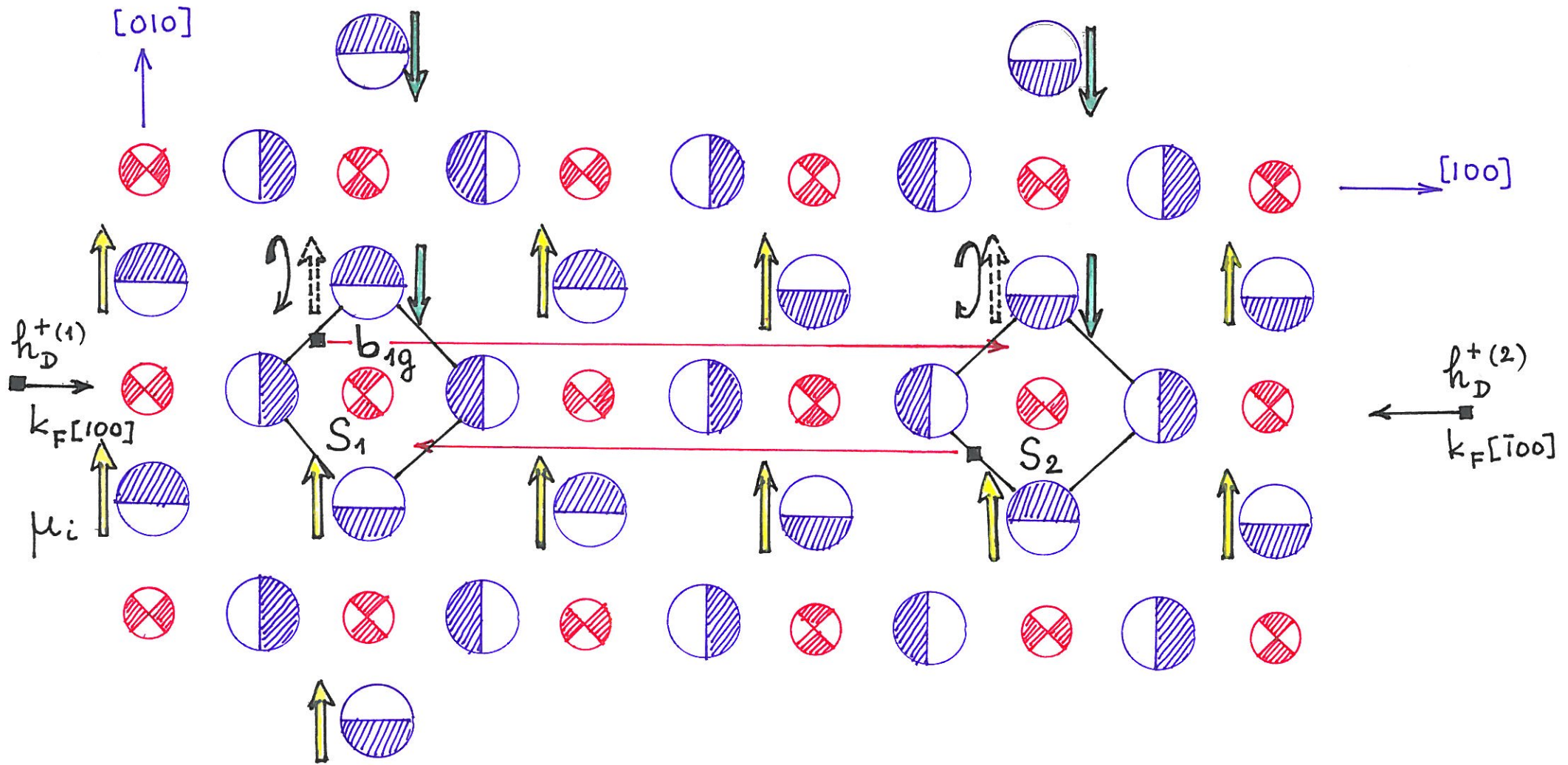
LA CREATION D'UN SOLITON DANS LA CHAÎNE DE
DÎPOLES ALIGNES ET EN PHASE EST ANALOGUE
AUX SOLITONS DE LIAISON DU POLYACETYLENE
 $(CH)_n$ OU ILS Y STABILISENT DES TROUS DE DOPAGE...



ET LES PAIRES ??

SUPPOSONS 2 TROUS $h_D^{+(1)}$ ET $h_D^{+(2)}$ SE DIRIGEANT DANS DES DIRECTIONS OPPOSEES, $k_F [100]$ ET $k_F [\bar{1}00]$ DANS DES RANGEES AL VOISINES. CHACUN D'ENTRE EUX GENERE UN SOLITON S_1 ET S_2 (ENERGIE $+E_S$) POUR Y ETRE PLUS STABLE. S'ILS QUITTENT LEUR SITE b_{1g} AVANT LA RESONANCE DE TOUS LES DIPOLES, CHACUN PEUT VENIR OCCUPER LE SITE DE L'AUTRE ET RECUPERER, EN LE QUITTANT L'ENERGIE DU SOLITON ($-E_S$) S'IL SE DETRUIT A CETTE OCCASION.

IL S'AGIRAIT AINSI D'UN MECANISME RETARDE AVEC ECHANGE DE SOLITON, AVEC VARIATION DE SYMETRIE LOCALE ET DONC D'ENERGIE $\pm E_S$

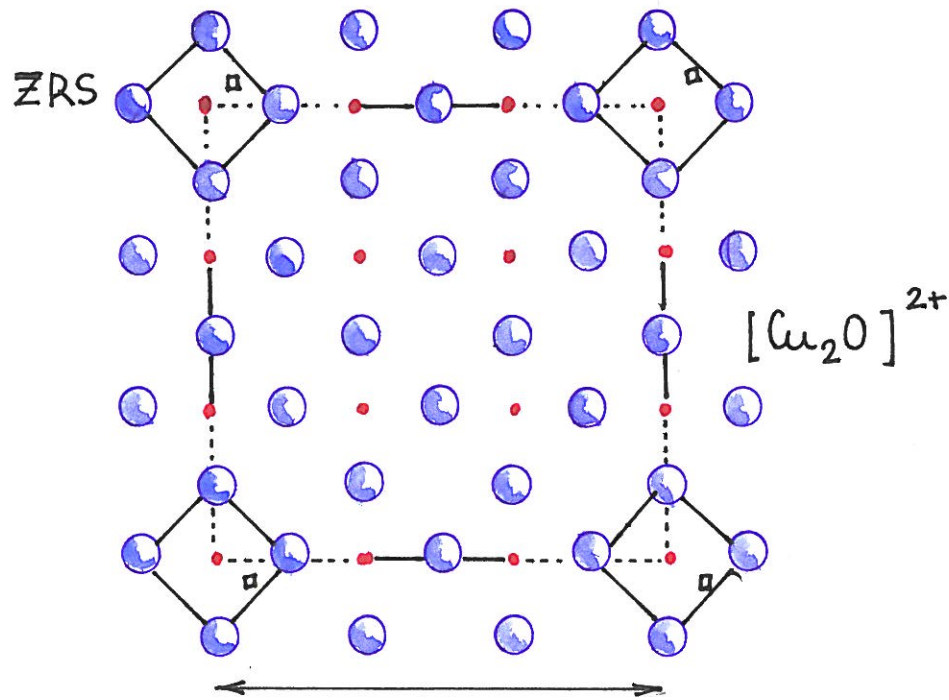


ECHANGE DE SOLITONS S_1 ET S_2 ENTRE LES TROUS $h_D^{+(1)}$ $[100]$ ET $h_D^{+(2)}$ $[\bar{1}00]$

BCS

QUELQUES CONVERGENCES AVEC L'EXPERIENCE ~

⇒ COMPOSITION - LE NOMBRE MAGIQUE DE ZHOU ET ZHANG [Supercond. Sci. Technol. 16, 2003 L7L9]



$a = 3a_0$

$n = 3 ; x = 0.111$

B_{1g}

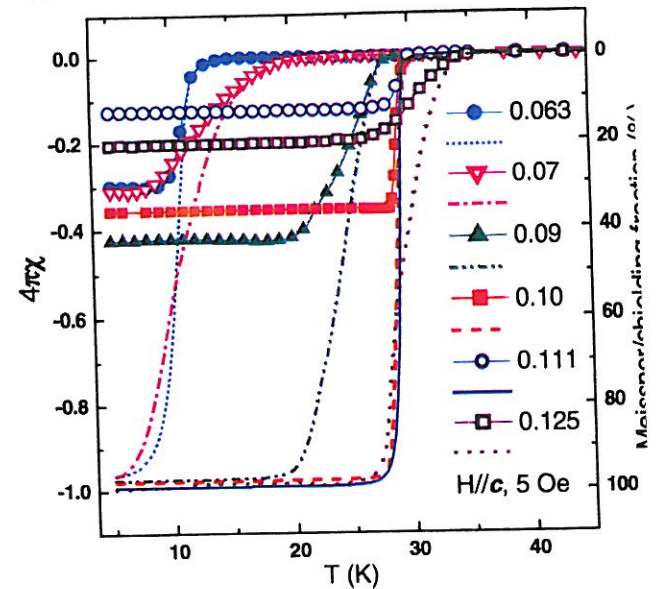
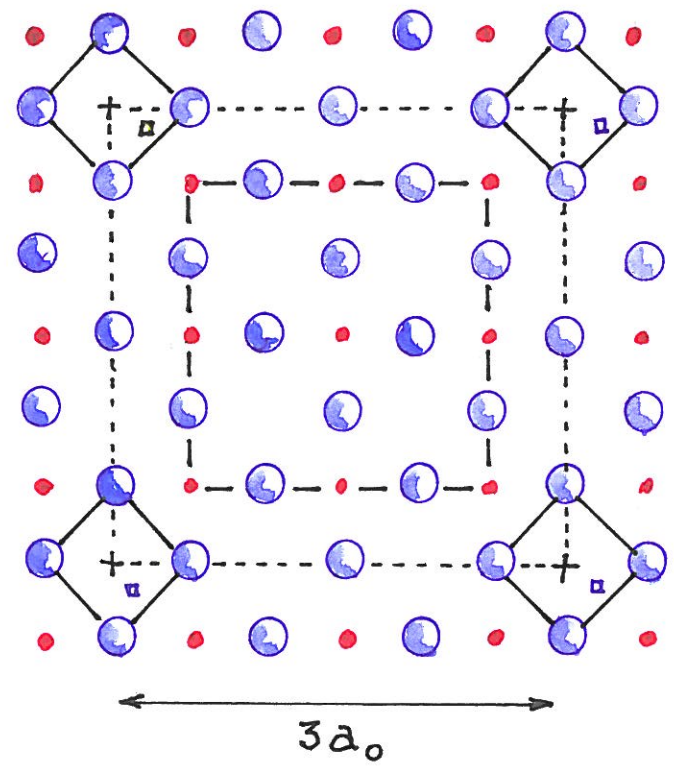


Figure 4. Meissner curves (symbold lines) and shielding curve (bare lines) of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ single crystals with various dopin levels ($x = 0.063-0.125$).

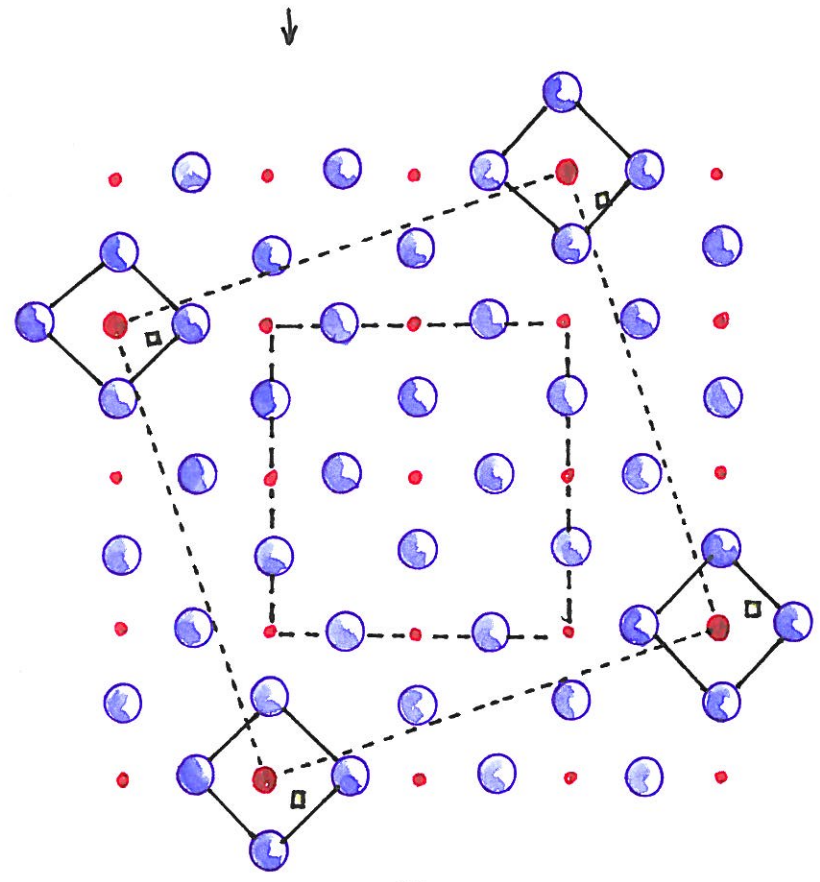
MAIS AUSSI :

LE NOMBRE MAGIQUE EST EN FAIT $1/(n^2+m^2)$
 $n=3, m=1 ; a = a_0 \sqrt{10} ; x = 0.100$



B_{1g} ou B_{2g}

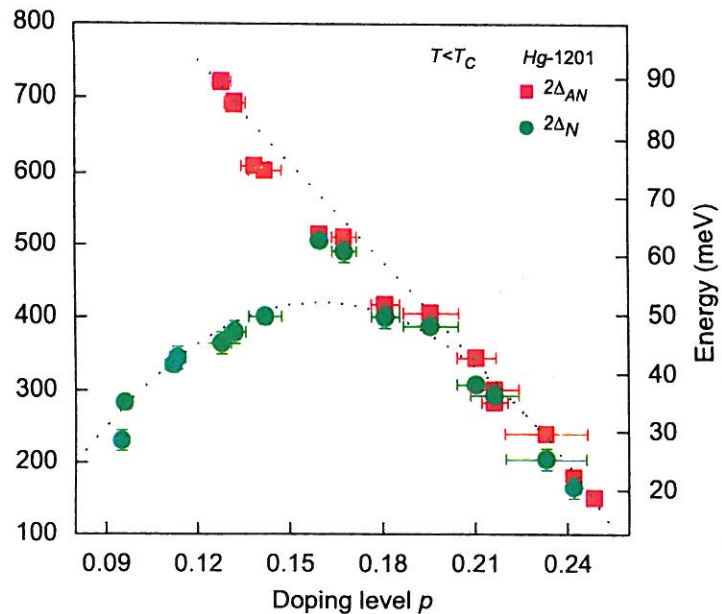
CRE(Cu_8O_8)



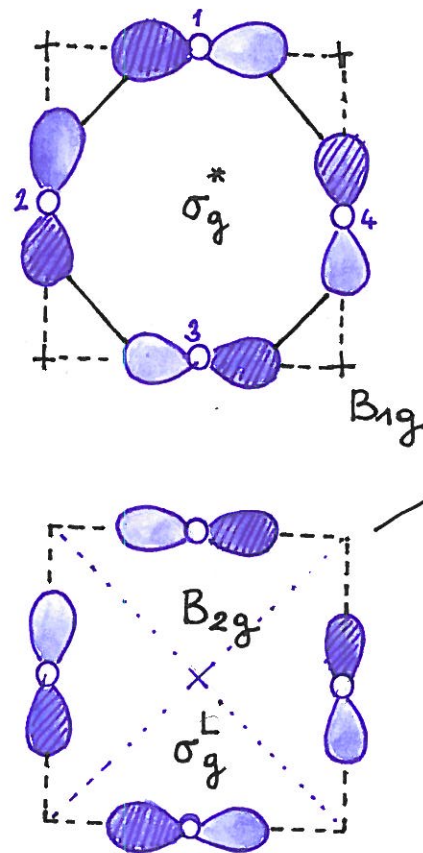
B_{1g}

⇒ SYMETRIE DU GAP ?
 B_{1g} ou B_{2g}

Sacuto et al. (J. of Physics and Chem. of Solids 69, 2008, 3049)



ELECTRONIC RAMAN SCATTERING (ERS)



$(2p_x(1); 2p_y(2); 2p_x(3); 2p_y(4))$

$\square \uparrow$ AL (b_{1g})

$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$ NL (p_1, p_2)

$\uparrow\downarrow$ L b_{2g}

PAS D'HYBRIDATION AVEC
 $d_{x^2-y^2}$, MAIS AVEC d_{z^2}

→ IMPORTANCE DU COUPLAGE
 INTERPLAN.

→ SEMBLE ESSENTIEL POUR
 BEC DES "UNDERDOPED"

CONCLUSIONS

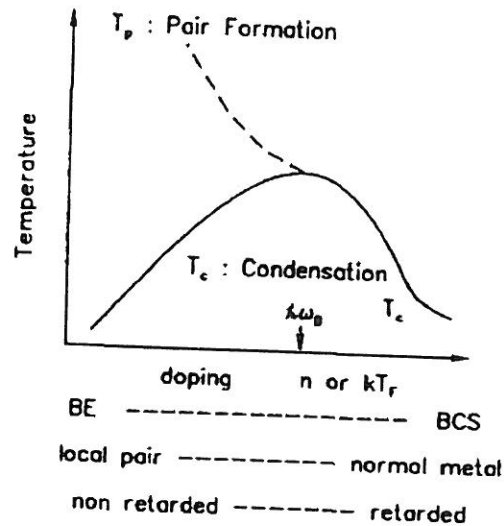


Figure 3. Phase diagram describing BE-BCS crossover with increasing carrier concentration n . This phase diagram can be mapped to that of the cuprates by assuming that the pseudo gap temperature T^* corresponds to the formation of normal-state pairs. [5,6]

Uemura Physica C 282, 1997, 194

⇒ PROCHES DE CELLES d'UEMURA DE 1997! 15 ANS DEJA!

⇒ LA TRANSITION PROGRESSIVE IONIQUE / COVALENT / METALLIQUE

SOULIGNE POUR LES ELECTRONS LE PASSAGE D'UNE ENERGIE

POTENTIELLE LOCALE PREPONDERANTE VERS UN ROLE DE PLUS

EN PLUS FORT DE LA MODULATION DE L'ENERGIE CINETIQUE

(BANDES LARGES, VITESSE ELEVEE..). CELA IMPLIQUE LA

TRANSITION DE COUPLAGE LOCAL VERS LE COUPLAGE DES

MOMENTS.

⇒ LE MECANISME BCS-SOLITON POURRAIT ETRE UN

MAILLON DE CETTE EVOLUTION

⇒ IL Y A VINGT CINQ ANS NOZIERES ET SCHMITT-RINK AVAIENT DEJA DEFENDU DE TELLES IDEES!

J. Low Temp. Physics 39, 1985, 195