

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Ibn Khaldoun – Tiaret*



*Faculté des Sciences de la Matière*  
*Département de Physique*

## **Mémoire**

*Présenté par :*

*Melle : Mazari Chikha*

*Melle : Saad saoud Hadjira*

*Pour obtenir le diplôme de*

## **Master**

**Filière : Physique**

**Spécialité : Technologie et physique des couches minces nano structurées**

**Sujet :**

**Etude des propriétés de transport électronique  
dans les nanostructures de semi-conducteur  
organique**

**Soutenu le : 09 juin 2015**

**Devant le jury :**

- |   |                             |            |                  |
|---|-----------------------------|------------|------------------|
| • | <b>Mr KADARI AHMED</b>      | <b>MCA</b> | <b>Président</b> |
| • | <b>Mr ADJADJ AZE EDDINE</b> | <b>MAB</b> | <b>Examineur</b> |
| • | <b>Mr LARABI ABDELKRIM</b>  | <b>MAA</b> | <b>Encadreur</b> |

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A ma mère et à mon père*

*A mes frères et à mes sœurs*

*A toute ma famille*

*A tous ceux qui me sont chers*

**MAZARIC**

**SAAD SAOUD.H**



## **Remerciement**

*Je commence par remercier et rendre grâce à dieu pour m'avoir donné le courage et la volonté pour entamer ce travail.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur **Larabi AbdelKrim**, Professeur à l'université Ibn Khaldoun Tiaret pour m'avoir accueilli dans son équipe, et avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup soutenu durant cette année de recherche.*

*J'aimerais aussi remercier très chaleureusement les membres de mon jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail Monsieur **Kadari Ahmed** et Monsieur **Adjadj Aze Eddine**.*

*Je suis profondément reconnaissant à Monsieur **Djakhdane Khaled** Professeur à l'université Ibn Khaldoun Tiaret.*

*J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur **BenRabah Bedhiaf**, Professeur à l'université Ibn Khaldoun Tiaret ; à Monsieur **Bezzerrouk Mohamed Amine**, Professeur à l'université Ibn Khaldoun Tiaret ; à Monsieur **Ammari AbdelKader**, Professeur à l'université Ibn Khaldoun Tiaret.*

*Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail et en particulier les membres de notre équipe de laboratoire de génie physique.*

## Résumé

Le but de ce travail est d'apporter une contribution à la compréhension des propriétés structurales, électroniques, électriques et élastiques de le polythiophene. Le code *ab initio* utilise dans notre étude (SIESTA) est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le polythiophene qui est un polymère conjugué a fait l'objet de plusieurs études théoriques car leurs molécules prennent une forme quasi-unidimensionnelle et s'arrangent pour former une structure cristalline tridimensionnelle. Nous avons détaillé les concepts théoriques des polymères conjugués utilisés dans notre étude. Une attention particulière a été apportée à la description de la théorie de la DFT et à l'utilisation de base de type LCAO ainsi qu'aux traitements de l'échange-corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA). La partie principale de notre travail a été consacré aux calculs des propriétés structurales du polythiophene. Les conformations obtenues nous ont permis d'aborder aux calculs des propriétés électroniques.

Ensuite, les caractéristiques courant-tension de nanofil de polythiophène sous une tension axiale locale sont étudiés. Il est montré que, pour une valeur donnée de tension de polarisation, le courant résultant dépend fortement de la tension appliquée. Les tendances observées sont expliquées par des changements dans la bande interdite de nanofil en raison de la tension axiale appliquée.

**Mots-Clés :** Polymère conjugué, LCAO, DFT, SIESTA.

## ملخص

الغرض من هذا العمل هو المساهمة في فهم خصائص ال polythiophène البنيوية والالكترونية والكهربائية ومرونية. معتمدين في دراستنا على نظام (SIESTA) الذي يركز على النظرية الوظيفية للكثافة. و Polythiophène هو البوليمر مترافق موضوع العديد من الدراسات الأكاديمية بسبب تفرض جزيئاتها شكل شبه أحادي الأبعاد حيث ترتب جزيئاتها لتشكيل هيكل بلوري ثلاثي الأبعاد. نحن نفصل المفاهيم النظرية للبوليمرات المترافقة المستخدمة في دراستنا. ونولي اهتمام خاص لوصف نظرية DFT وأنواع الاستخدام LCAO الأساسية للارتباط الصرف لتقريب الكثافة المحلية (LDA). وخصصنا الجزء الرئيسي من عملنا لحسابات الخصائص البنيوية لل polythiophène. تشكيلاتها تمكننا من الوصول إلى الحسابات الالكترونية.

ثم، يتم دراسة خصائص الجهد الحالي للأسلاك متناهية الصغر polythiophène تحت الضغط المحوري المحلي. ويظهر أنه لقيمة معينة من التحيز الجهد، والحالية الناتجة يعتمد بشدة على الجهد المطبق. ونوضح الاتجاهات بالتغيرات التي تطرأ على فجوة الحزمة من أسلاك متناهية الصغر بسبب التوتر المحوري المطبق.

**كلمات البحث:** البوليمر مترافق، LCAO، DFT، SIESTA.

## Summary

The purpose of this work is to contribute to the understanding of structural, electronic, electrical and elastic polythiophene. The ab initio code used in our study (SIESTA) is based on the Density Functional Theory. Polythiophene, which is a conjugated polymer, has been the subject of several academic studies because their molecules assume a quasi-one-dimensional form and arrange themselves to form a three-dimensional crystalline structure. We detailed theoretical concepts conjugated polymers used in our study. Particular attention was paid to the description of the theory of DFT and the type of basic use LCAO and the treatment of the exchange-correlation by the local density approximation (LDA). The main part of our work was devoted to calculations of structural properties of polythiophene. Conformations obtained ontpemet us to approach the calculations of the electronic properties.

Then, the current-voltage characteristics of nanowire polythiophene under a local axial stress are studied. It is shown that, for a given value of bias voltage, the resulting current depends strongly on the applied voltage. The trends are explained by changes in the bandgap of the nanowire due to the axial tension applied.

**Keywords:** conjugated polymer, LCAO, DFT, SIESTA.

## Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| Liste des figures .....   | 3         |
| Liste d'abréviation.....  | 5         |
| Introduction Générale.....  | 7         |
| <b>1 Chapitre I .....</b>   | <b>11</b> |
| <b>1.1 Introduction .....</b>                                       | <b>11</b> |
| <b>1.2 La structure chimique.....</b>                               | <b>11</b> |
| <b>1.2.1 Molécules conjuguées .....</b>                             | <b>12</b> |
| <b>1.3 Caractère semi-conducteur et Structure de bande .....</b>    | <b>14</b> |
| <b>1.4 Les formes topologiques des polymères conjugués .....</b>    | <b>16</b> |
| <b>1.4.1 Les polymères à l'état fondamental dégénéré.....</b>       | <b>17</b> |
| <b>1.4.2 Les polymères à l'état fondamental non dégénéré .....</b>  | <b>18</b> |
| <b>1.5 Les polythiophènes .....</b>                                 | <b>18</b> |
| <b>1.5.1 Propriétés structurales et optiques .....</b>              | <b>19</b> |
| <b>1.6 Les applications .....</b>                                   | <b>20</b> |
| <b>1.7 Conclusion.....</b>  | <b>21</b> |
| <b>1.8 Bibliographie.....</b>                                       | <b>22</b> |
| <b>2 Chapitre II.....</b>   | <b>24</b> |
| <b>2.1 Introduction .....</b>                                       | <b>24</b> |
| <b>2.2 Approximations fondamentales .....</b>                       | <b>26</b> |
| <b>2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer .....</b>              | <b>26</b> |
| <b>2.2.2 Approximation de Hartree .....</b>                         | <b>26</b> |
| <b>2.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....</b>                     | <b>27</b> |
| <b>2.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité .....</b>          | <b>29</b> |
| <b>2.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA).....</b>          | <b>30</b> |
| <b>2.3.2 Conditions aux limites périodiques .....</b>               | <b>30</b> |
| <b>2.4 Fonctions de base et pseudopotentiels .....</b>              | <b>31</b> |
| <b>2.4.1 Fonctions de base .....</b>                                | <b>32</b> |
| <b>2.4.2 Pseudopotentiels .....</b>                                 | <b>36</b> |
| <b>2.5 Energie totale du system .....</b>                           | <b>42</b> |
| <b>2.6 Calcul de force et optimisation de structures .....</b>      | <b>43</b> |
| <b>2.7 Le Transport Dans Des Systèmes Hors Equilibre.....</b>       | <b>46</b> |
| <b>2.7.1 Les fonctions de Green hors équilibre(NEGF). .....</b>     | <b>46</b> |
| <b>2.7.2 L'état Stationnaire et self-consistent procédure .....</b> | <b>48</b> |
| <b>2.8 Conclusion.....</b>  | <b>51</b> |
| <b>2.9 Bibliographie.....</b>                                       | <b>52</b> |

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| <b>3</b>     | <b>Chapitre III</b> .....                              | 58 |
| <b>3.1</b>   | <b>Introduction</b> .....                              | 58 |
| <b>3.2</b>   | <b>Code SIESTA</b> .....                               | 59 |
| <b>3.2.1</b> | <b>Pseudo-potentiels</b> .....                         | 61 |
| <b>3.2.2</b> | <b>Les orbitales pseudo-atomiques</b> .....            | 62 |
| <b>3.3</b>   | <b>Test De Convergence</b> .....                       | 62 |
| <b>3.4</b>   | <b>Propriétés structurales du Polythiophène</b> .....  | 64 |
| <b>3.5</b>   | <b>Propriétés électroniques du Polythiophène</b> ..... | 67 |
| <b>3.6</b>   | <b>Etude de transport</b> .....                        | 69 |
| <b>3.6.1</b> | <b>Description du dispositif</b> .....                 | 69 |
| <b>3.6.2</b> | <b>Transport à l'état d'équilibre</b> .....            | 70 |
| <b>3.6.3</b> | <b>Transport hors équilibre</b> .....                  | 71 |
| <b>3.6.4</b> | <b>Analyse de spectre de transmission</b> .....        | 74 |
| <b>3.7</b>   | <b>Etude de propriétés élastiques</b> .....            | 75 |
| <b>3.8</b>   | <b>Conclusion</b> .....                                | 78 |
| <b>3.9</b>   | <b>Bibliographie</b> .....                             | 80 |
|              | <b>Conclusion Générale</b> .....                       | 83 |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure I.1 : Exemples de polymères conjugués .....  | 12 |
| Figure I.2 : Exemple de polymère conjugué, le Butadiène.....  | 12 |
| Figure I.3 : Structure de la liaison C=C .....  | 13 |
| Figure I.4 : Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires<br>(niveaux $\pi$ ) avec l'accroissement de la taille de polyène, AE : affinité électronique<br>PI potentiel d'ionisation..... | 16 |
| Figure I.5 : Schéma de bande d'un polymère $\pi$ conjugué.....  | 17 |
| Figure I.6 : Dégénérescence de l'état fondamental dans le polyacétylène.....  | 17 |
| Figure I.7 : Etat fondamental non dégénéré dans le polythiophène.....   | 18 |
| Figure I.8 : Représentation des principaux polymères conducteurs électroniques<br>possédant un système $\pi$ conjugué.....  | 18 |
| Figure I.9 : Unité de répétition monomère de polythiophène non substitué. Les<br>étoiles indiquent les groupes de terminaison de la chaîne polymère.....  | 19 |
| Figure I.10 : Orbitales p conjuguées d'un PT coplanaire et substitué.....   | 20 |
| Figure III.1 : La projection des orbitales de valence s,p,d,f des atomes a) le carbone<br>,b) l'hydrogène, c) le Soufre.....  | 61 |
| Figure III.2 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction du nombre de<br>points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.....   | 63 |
| Figure III.3 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction de l'énergie<br>de Cutoff en utilisant la LDA.....  | 64 |
| Figure III.4 : à droite : le squelette carboné, à gauche : Supercellule pour une<br>chaîne infinie.....   | 66 |
| Figure III.5 : Variation de l'énergie totale de la chaîne PPV en fonction de la<br>distance moyenne Carbone–Carbone du phényle.....   | 66 |
| Figure III.6 : Structure de bandes (à gauche) avec les densités d'états totale et<br>partielle (à droite) .....   | 67 |
| Figure III.7 : Densité d'états partielle p pour chaque atome C, H, S du<br>polythiophène.....   | 68 |
| Figure III.8 : représentation de dispositif utilisé pour calculer le transport .....  | 70 |
| Figure III.9 : La densité d'états totale (la ligne noire) le coefficient de transmission<br>(la ligne rouge).....   | 71 |



|   |    |
|---|----|
| Figure III.10 : Le courant en fonction de la tension de polarisation $V_b$ de la jonction du polythiophène.....   | 72 |
| Figure III.11 : le spectre de transmission $T(E, V_b)$ .....  | 73 |
| Figure III.12 : La Densités d'états totale et partiel pour chaque canal s, p, d du polythiophène.....   | 74 |
| Figure III.13 : Les chemins du courant (probabilité de la densité du courant).....  | 75 |
| Figure III.14 : (Couleur en ligne) (a) Vue schématique d'un système à deux sondes nanofil PT.....   | 76 |
| Figure III.15 : (Couleur en ligne) (a) L'énergie de déformation ES, en fonction de l'allongement c, pour système PT. (b) les caractéristiques (I-V) de PT ..... | 77 |
| Figure III.16 : Les valeurs de largeurs de bande interdite et des courants de PT calculé en fonction de la déformation $\varepsilon$ .....                      | 78 |

## Liste d'abréviation

|         |   |
|---------|---|
| PA :    | polyacétylène   |
| HOMO :  | plus haute orbitale moléculaire occupée                               |
| LUMO :  | plus basse orbitale moléculaire inoccupée                             |
| PI :    | potentiel d'ionisation  |
| AE :    | l'affinité électronique   |
| PPP :   | poly-para-phénylène   |
| PPV :   | poly-paraphénylène vinylène   |
| OM :    | orbitales moléculaires  |
| PAC :   | polyacétylène   |
| PANI:   | polyaniline   |
| PPy :   | polypyrrole   |
| PTh :   | polythiophène   |
| PT:     | Les polythiophène   |
| OLED:   | Organic Light Emitting Diode  |
| LCD :   | Liquid Crystal Display  |
| FET :   | Field Effect Transistor   |
| DFT :   | théorie de la fonctionnelle de la densité                             |
| AE :    | All-electron  |
| APW :   | les ondes planes augmentées   |
| LMTO :  | les orbitales muffin-tin linéarisées                                  |
| STO's : | les orbitales type Slater   |
| GO :    | les orbitales Gaussiennes   |
| OPW :   | des ondes planes orthogonalisées                                      |
| SIESTA: | Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms |
| LCAO :  | combinaison linéaire d'orbitales atomiques                            |
| LDA :   | l'approximation de la densité locale                                  |
| LSDA :  | de la densité locale de spin  |
| HF :    | Fluorure d'Hydrogène  |
| SZ :    | Simple — Zeta   |
| DZ :    | Double-zeta   |
| TZ :    | Triple — Zeta   |
| QZ :    | Quadruple — Zeta  |

|              |  |
|--------------|--|
| QZ :         | Quintuple — Zeta   |
| SZP ou DZP : | Simple — Z ou Double — Z + polarisation                      |
| C :          | le Carbone   |
| H :          | Hydrogène  |
| S :          | Soufre   |
| Pb :         | le plomb   |
| TM :         | Troullier-Martins  |
| BLYP:        | Becke's Lee Yang and Parr's)                                 |
| B3LYP:       | (Becke's Lee Yang and Parr's).                               |
| BV :         | bande de valence   |
| LDOS         | la densité d'états projetée locale                           |
| BC :         | bande de conduction  |
| NEGF :       | la fonction de Green hors équilibre                          |
| SZP :        | ensemble de base $\zeta$ -simple + orbitales de polarisation |
| PDOS :       | la densité d'états projetée partielle                        |

## Introduction Générale

Il existe dans la nature des matériaux composés de molécules de grandes tailles ayant des propriétés qui sont très différentes de celles des matériaux traditionnels (métaux, verres, ...). Ces matériaux n'ont été fabriqués artificiellement par l'homme que très tard dans l'histoire de la science des matériaux. Ces matériaux, appelés polymères, sont aujourd'hui la base de nombreux objets usuels ou à haute valeur ajoutée. Le développement industriel de ces matériaux connus du grand public sous le nom "matières plastiques" (en référence à leurs propriétés mécaniques), s'appuie sur des bases de physique et chimie et a permis de trouver des débouchés dans de larges domaines d'activité. Que ce soit dans le domaine de l'emballage, du textile, ou de la construction, les polymères ont vite remplacé les matériaux traditionnels (papier, laine, coton, métaux, bois ...). Une autre application courante des polymères se situe dans le domaine de l'isolation thermique et électrique. L'utilisation des polymères en tant que conducteurs, qui semblait absurde il y a encore quelques années, est aujourd'hui étudiée de très près par de grands groupes industriels. En ce qui concerne l'étude scientifique de ces matériaux, il faut remonter aux années 1920 pour que Hermann Staudinger fasse accepter par la communauté scientifique la notion de macromolécule. Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formés de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères.

Ces macromolécules sont typiquement formées de plusieurs milliers de motifs structuraux simples appelés *mères*, liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes). Plusieurs propriétés les différencient des autres matériaux, on cite parmi d'autres leur facilité de mise en œuvre, leur adaptabilité et leur grande déformabilité. La souplesse importante des chaînes résulte de la facilité avec laquelle les groupements et segments moléculaires peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes.

Les polymères conjugués qui diffèrent des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons, apparaissent comme une classe prometteuse de matériaux pour l'électronique et l'optique depuis la découverte de l'électroluminescence du PPV (poly-paraphénylène-vinylène) en 1990 [1] ainsi que l'émission de lumière bleue par le PPP (polypara- phénylène) [2].

Actuellement, l'un des axes de recherche qui suscite un intérêt grandissant est la nano-

structuration de ces matériaux. En effet, dans ces nanostructures, de nouvelles propriétés physiques apparaissent, dues aux effets de confinement quantique. Beaucoup de travaux sont focalisés sur de nouvelles techniques d'élaboration, de caractérisation et de modélisation qui permettent de comprendre les phénomènes de transport dans ces polymères et leurs oligomères. Ces travaux de recherche ont déjà abouti à de nouvelles applications technologiques. Dans le domaine de l'électronique organique, on peut citer les diodes électroluminescentes (OLED) ou les transistors à effet de champs (OFET), où ces polymères jouent un rôle actif. On retrouve aussi ces polymères dans de nouvelles générations de cellules photovoltaïques. La modélisation numérique s'avère indispensable pour l'interprétation et la compréhension des observations expérimentales. Les propriétés de transport et les propriétés optiques de ces polymères et leurs oligomères dépendent non seulement de la composition chimique mais également des arrangements atomiques, des différentes conformations des molécules, ainsi que des environnements atomiques de ces dernières. L'insertion de ces polymères dans une matrice donnée, donne lieu à des conformations différentes et des environnements atomiques complexes. Si dans une première approche, on peut séparer l'effet de la matrice sur le polymère, il est par contre indispensable de tenir compte de la conformation imposée par l'environnement. L'étude de la photoluminescence et de l'électroluminescence des polymères conjugués a suggéré que les énergies des transitions sont sensibles aux changements de conformations [1]. En outre un déplacement des énergies de luminescence vers le bleu avec l'augmentation de la température, a été observé [2] et cet effet a été attribué aux fluctuations dues à la torsion qui provoque un déplacement de certains segments de ces polymères par rapport à la géométrie plane.

L'objet de cette thèse est d'apporter une contribution à la compréhension des propriétés structurales, électroniques, électriques et élastiques de polymère conjugué : le polythiophène. Le code *ab initio* utilisé dans notre étude (SIESTA) est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'étude *ab initio* des propriétés structurales des polymères est délicate du fait qu'il s'agit de matériaux complexes où le désordre structural est appelé à jouer un rôle majeur dans la détermination des propriétés électroniques et optiques de ces matériaux. Le polythiophène qui est un polymère conjugué a fait l'objet de plusieurs études théoriques car leurs molécules prennent une forme quasi-unidimensionnelle et s'arrangent pour former une structure cristalline tridimensionnelle. Cet arrangement permet d'étudier les propriétés structurales et électroniques dans les deux cas suivants : état cristallin et chaîne

infinie isolée.

Ce travail est organisé e comme suit :

Dans le chapitre I, nous donnerons quelques généralités concernant les polymères qui permettront de comprendre les concepts utilisés dans les chapitres suivants

Dans le chapitre II, nous détaillerons les concepts théoriques utilisés dans notre étude. Une attention particulière sera apportée à la description de la théorie de la DFT et à l'utilisation de base de type LCAO ainsi qu'aux traitements de l'échange-corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA). Le code de calcul utilisé (SIESTA) permet en outre de traiter efficacement des systèmes comportant un nombre élevé d'atomes.

Le chapitre III sera lui, dévolu aux calculs des propriétés structurales du polythiophène. Les conformations obtenues nous permettront d'aborder aux calculs des propriétés électroniques, électriques et élastiques de ce polymère.

Enfin, nous conclurons ce travail par un résumé des résultats obtenus et nous présenterons quelques perspectives.

A decorative frame resembling a scroll, with a vertical bar on the left and rounded corners. The text is centered within this frame.

## **Chapitre I**

Structure et Caractère Semi-conducteur des  
Polymères Conjugués

## 1 Chapitre I

### 1.1 Introduction

L'année 1977 a été marquée par la naissance d'un nouveau secteur dans le domaine des semi-conducteurs, les semi-conducteurs organiques, par les professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa, qui ont eu le prix Nobel de chimie en 2000 [1]. Ils ont découvert les propriétés semi-conductrices et conductrices d'un polymère  $\pi$  conjugué, le polyacétylène (PA). Celui-ci, tout comme le silicium présentait un caractère semi-conducteur.

Les propriétés des matériaux désordonnés sont fortement liées à la nature du désordre ainsi qu'à la méthode de préparation. Généralement, les polymères conjugués sont de nature amorphe. Leurs propriétés électriques et optiques sont déterminées ; non seulement par la délocalisation de l'électron  $\pi$  mais encore par les autres paramètres intrinsèques comme l'interaction inter-chaine, le gap, le paramètre du désordre, la morphologie, de même que les paramètres extrinsèques comme la densité de porteurs de charge, la température...etc. Cependant, la nature des porteurs de charge et leur rôle dans le transport dépendent de la morphologie du système, d'où ; la structure chimique est tout à fait importante. Par conséquent, dans la plupart des dispositifs semi-conducteurs polymères, les corrélations entre la structure, la morphologie et le transport sont plutôt fortes. Notamment, la dépendance de la mobilité du porteur à la température et au champ électrique doit être comprise dans le cadre des modèles concurrents basés sur le saut assisté par effet tunnel. Éventuellement comprendre la mobilité du porteur dans les semi-conducteurs polymères est nécessaire pour optimiser les performances des dispositifs électroniques polymères.

### 1.2 La structure chimique

Les polymères sont des macromolécules constituées de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère. La synthèse de ces matériaux peut être réalisée en reliant des molécules de monomères par des liaisons covalentes. Les polymères sont dits saturés si les liaisons covalentes entre les atomes dans la molécule sont simples de type  $\sigma$  : par exemple dans le polyéthylène  $(-CH_2-CH_2-)_n$ , les atomes de carbone sont hybridés  $sp^3$  et ne forment alors que des liaisons  $\sigma$  avec leurs voisins. Les transitions ne peuvent se produire qu'entre le niveau liant  $\sigma$  et le niveau anti-liant  $\sigma^*$ . L'énergie entre ces niveaux est de l'ordre de 5 eV [2]. Les polymères saturés sont donc des isolants.



En principe, les polymères conjugués sont constitués de la répétition régulière de monomères qui contiennent un ensemble alterné de simple et double liaison. Ce système conduit à une délocalisation générale des électrons sur toutes les orbitales p alignées, parallèles et adjacentes des atomes, ce qui augmente la stabilité du système et abaisse ainsi son énergie: exemple la figure (I.1) représente Les structures des principaux polymères conjugués étudiés.

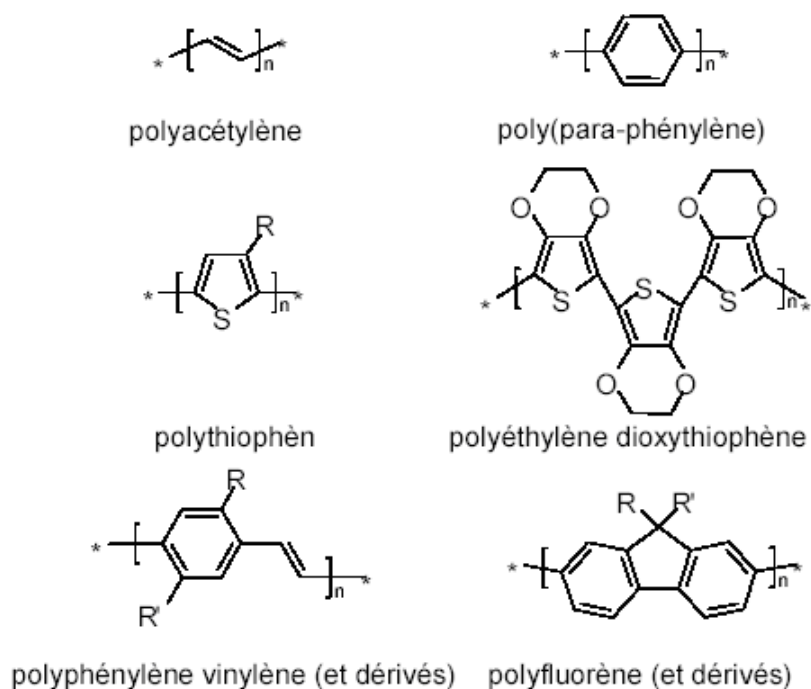


Figure (I.1) : Exemples de polymères conjugués

### 1.2.1 Molécules conjuguées

Un exemple simple de conjugaison est le butadiène (Fig.(I.2)). Ce composé présente formellement deux liaisons doubles sur les trois liaisons présentes entre les atomes de carbone. De ce fait, les liaisons se délocalisent sur l'ensemble du squelette carboné en apportant un caractère de liaison double sur la liaison centrale (formellement simple) et font apparaître des charges en bouts de chaîne.

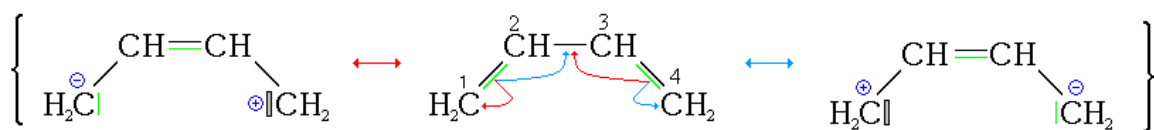


Figure (I.2) : Exemple de polymère conjugué, le Butadiène

Dans un système conjugué, chaque atome de carbone a trois voisins avec lesquels il forme 3 liaisons  $\sigma$  équivalentes correspondant à une hybridation  $sp^2$  du carbone. La 4ème orbitale de valence du carbone  $2p_z$  est perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$  (Fig. (I.3)). C'est le recouvrement latéral des orbitales  $2p_z$  qui donne naissance aux liaisons  $\pi$ . En fait si le recouvrement entre C1 et C2, C3 et C4 est prépondérant, le recouvrement entre C2 et C3 n'est pas négligeable. Donc un seul électron  $P_z$  sur C2 participe aux deux liaisons  $\pi$  non saturées alors qu'il en faudrait deux pour former deux liaisons  $\pi$  saturées. Les recouvrements latéraux (liaisons  $\pi$ ) étant plus faibles que les recouvrements axiaux (liaisons  $\sigma$ ), l'écart énergétique entre une orbitale moléculaire liante  $\pi$  et anti liante  $\pi^*$  est plus petit que l'écart  $\sigma-\sigma^*$ . C'est le caractère non saturé de ces liaisons délocalisées (communes au moins à trois atomes C1, C2, C3, dans le butadiène) qui génère la conduction pour le butadiène. Cependant, la délocalisation des électrons le long de la chaîne n'est généralement pas homogène.

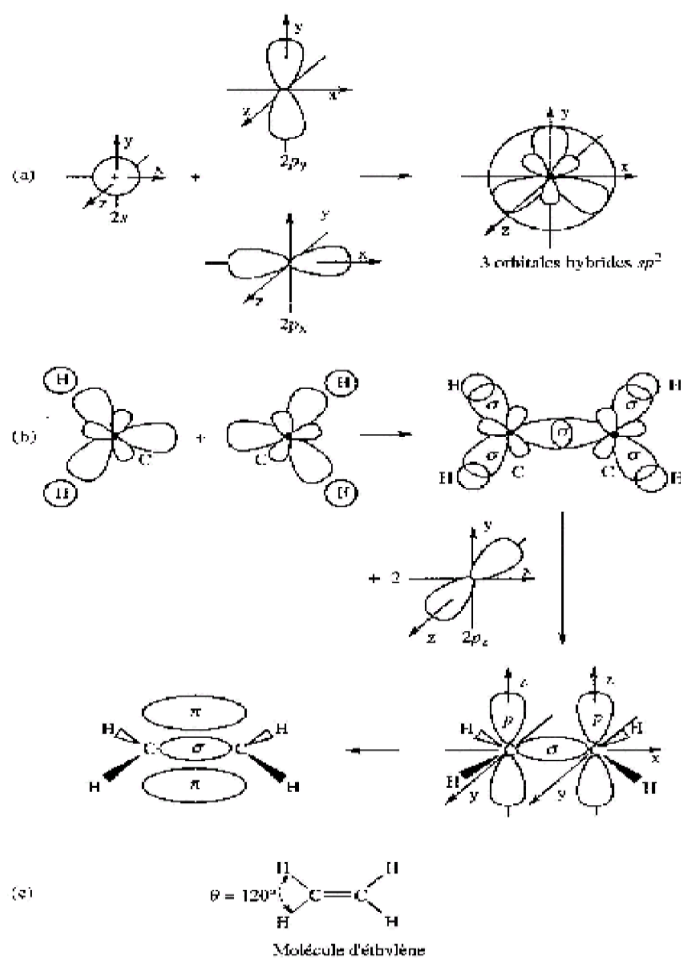


Figure (I.3) : Structure de la liaison  $C=C$  [3].

En effet, les liaisons doubles sont plus courtes que les liaisons simples étant donné qu'elles sont plus fortes. Si une liaison double est "affaiblie", le réseau subira une distorsion appelée distorsion de Peierls.

### 1.3 Caractère semi-conducteur et Structure de bande

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Leurs propriétés électroniques proviennent de leur structure électronique qui se caractérise par la présence d'une bande d'énergies interdite séparant les deux bandes permises de valence et conduction. Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un cristal ou d'un polymère amorphe, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont les notions de bandes d'énergie permises et la présence d'une bande interdite [4,5].

Les systèmes 2pz étendus sur l'ensemble du squelette de polymères conjugués produisent une des propriétés les plus intéressantes de ces matériaux par rapport aux systèmes saturés. Cette propriété est la conductivité électrique qui est la résultante de la délocalisation électronique le long de la chaîne polymère. La conjugaison repose sur la superposition des orbitales 2pz mises en jeu ; qui, en retour, nécessite que les molécules qui forment la chaîne polymère soient coplanaires et rigides. Le nombre de molécules coplanaires dans une chaîne détermine la longueur de conjugaison qui est réduite avec la torsion du squelette du polymère dû à la distorsion de la planéité des systèmes et par conséquent la délocalisation entraîne la notion de la longueur de conjugaison effective qui est inférieure de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Les propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués dépendent de la longueur de conjugaison. Autant que la longueur de conjugaison s'agrandit, la séparation entre niveaux d'énergie sera faible et plus la longueur d'onde d'absorption ne sera importante. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$  (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue [4]. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises (Fig. (I.4)). On distingue parmi les orbitales moléculaires (OM), deux types d'orbitales: les orbitales HOMO et LUMO. HOMO et LUMO sont respectivement les abréviations de highest occupied molecular orbital (plus haute orbitale

moléculaire occupée), et de lowest unoccupied molecular orbital (plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Ces orbitales spécifiques sont appelées "orbitales frontières".

Ceux qui sont déjà familiers avec les semi-conducteurs inorganiques verront que le niveau HOMO est aux semi-conducteurs organiques ce que la bande de valence est aux semi-conducteurs inorganiques. La même analogie existe entre le niveau LUMO et la bande de conduction. Dans le cas des polymères conjugués qui contiennent des liaisons  $\pi$ , les niveaux HOMO sont occupés par  $2N$  électrons  $\pi$  (électrons mobiles partagés par les atomes de la molécule, par opposition aux électrons sigma, qui forment des liens rigides) qui demeurent sur cet orbitale liante, donc elle est toujours pleine, tandis que le niveau LUMO contient les niveaux électroniques anti liants vacants  $\pi^*$ . On peut définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE). De même, la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO est considérée comme une énergie de bande interdite (gap  $E_g$ ).

La Figure (I.4) montre l'évolution des niveaux d'énergies HOMO et LUMO du cas simple du polyacétylène en fonction de la longueur de conjugaison effective, c'est-à-dire du nombre de répétitions  $n$  du monomère coplanaire (monomère unité de répétition de base). Cependant, ce raisonnement est valable pour des structures plus complexes telles que les systèmes constitués d'un enchaînement de cycle benzénique comme le poly-para-phénylène (PPP) (Fig. (I.1)). Ce cas particulier est proche du cas des poly-paraphénylène vinylène (PPV).

Pour calculer la structure des orbitales moléculaires (OM)  $\pi$  et  $\pi^*$  dans les polymères conjugués, J.L. Brédas [6] a effectué des calculs quantiques dans le cas du (PPP), dans un premier temps ces calculs ont été effectués pour une molécule monomère isolée. Dans un second temps, et dans le but d'étudier les effets de couplages des OM adjacentes, un enchaînement unidimensionnel de ces monomères est considéré. En outre, les interactions électroniques intra-chaînes considérées ne peuvent pas rendre compte des interactions intermoléculaires qui provoquent des modifications de l'environnement ou des liaisons dans le solide organique tridimensionnel. Dans les polymères condensés tels que les matériaux solides, le transport de charges est assuré par le transfert de charge intra-chaîne qui est plus aisé que le transfert inter-chaîne. Par ailleurs, La déviation vis-à-vis de la coplanarité peut être permanente, résultant de mauvaises liaisons durant la synthèse ou peut être provoquée par l'adjonction de chaînes latérales volumineuses (gêne stérique), ou temporaires, résultant de modifications de l'environnement ou des liaisons. Cette torsion du squelette réduit la

longueur de conjugaison et la séparation des niveaux d'énergie s'accroît, ce qui supprime la discontinuité brutale en bord de bande prévue du modèle de la chaîne isolée, et élargit la distribution des états  $\pi$  et  $\pi^*$  situés en bordure de bandes pour donner des queues de bandes semblables à celles observables dans le cas des semi-conducteurs inorganiques amorphes ou polycristallins (Fig.(I.5)).

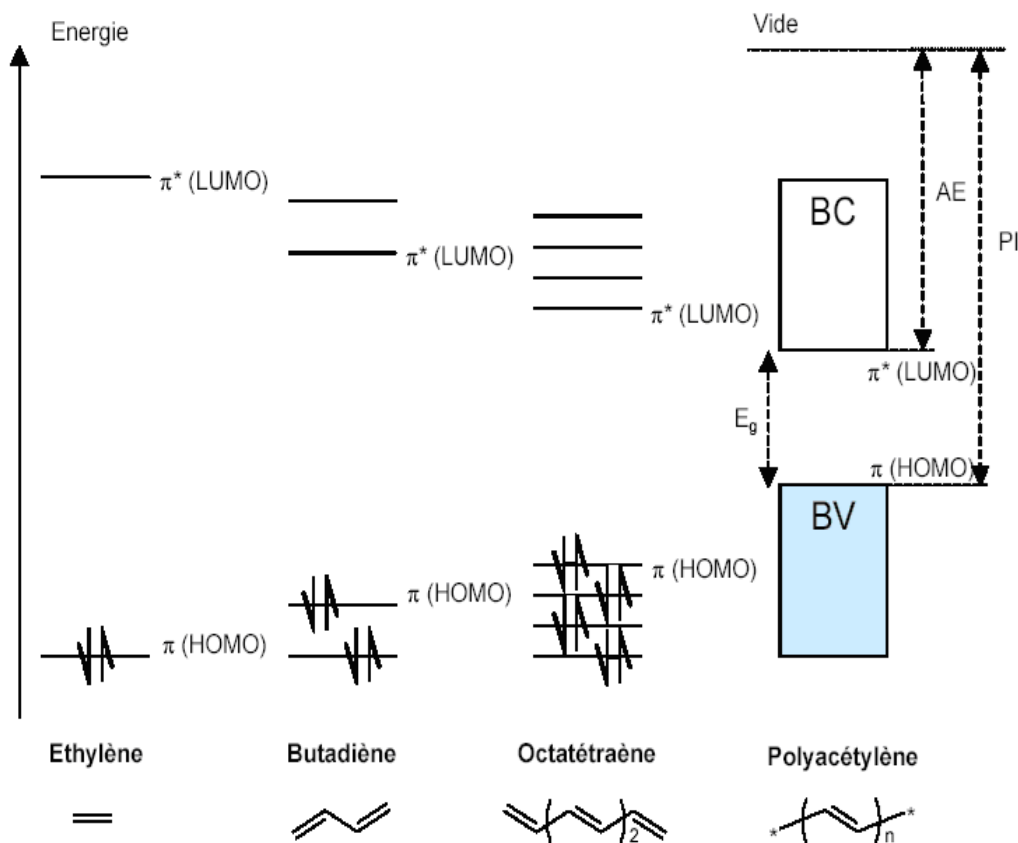


Figure (I.4) : Diagramme schématisé de l'évolution des orbitales moléculaires

(niveaux  $\pi$ ) avec l'accroissement de la taille de polyène, AE : affinité électronique, PI potentiel d'ionisation.

#### 1.4 Les formes topologiques des polymères conjugués

Il y a deux formes topologiques des polymères conjugués, classés suivant deux catégories, selon la symétrie de leur état fondamental :

- état fondamental dégénéré (plusieurs formes topologiquement différentes du même polymère présentent la même énergie).

- b. état fondamental non dégénéré (éventuellement plusieurs formes associées aux minimaux d'énergies locaux, mais une seule forme est associée au minimum général).

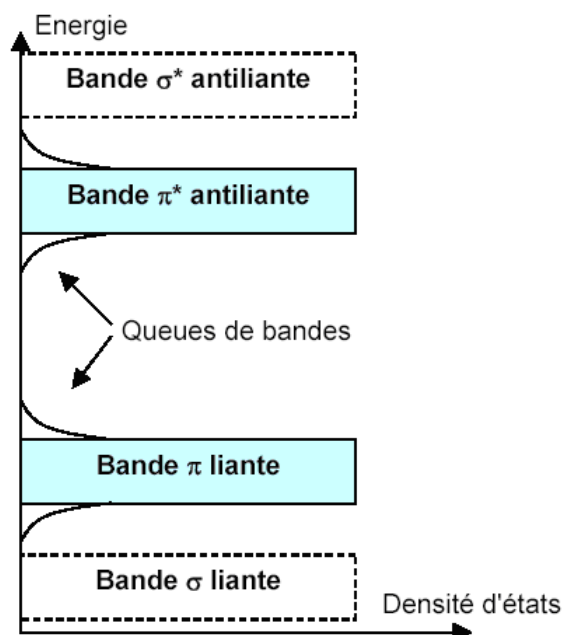


Figure (I.5) : Schéma de bande d'un polymère  $\pi$  conjugué.

#### 1.4.1 Les polymères à l'état fondamental dégénéré

Le polyacétylène en est le prototype. Les énergies associées aux deux topologies correspondant aux structures 1 et 2 sont égales (Fig. (I.6)).

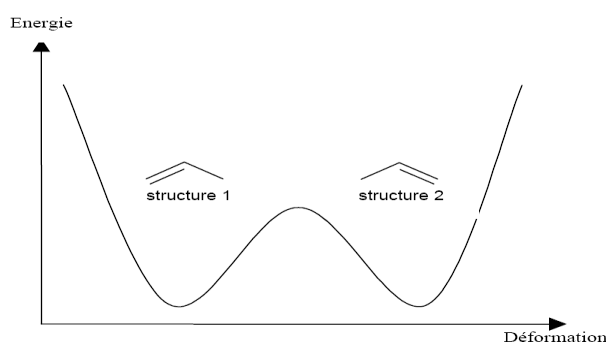


Figure (I.6) : Dégénérescence de l'état fondamental dans le polyacétylène.

### 1.4.2 Les polymères à l'état fondamental non dégénéré

La plupart des polymères conjugués présentent deux formes résonantes caractérisées par des énergies différentes. A titre d'exemple, une différence d'énergie existe entre la forme aromatique et la forme quinoïdique du monomère de thiophène (Fig. (I.7)). C'est la forme aromatique qui correspond à l'état fondamental.

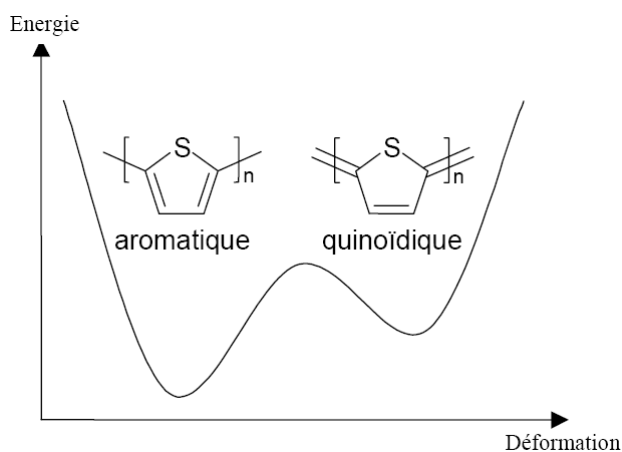


Figure (I.7) : Etat fondamental non dégénéré dans le polythiophène

### 1.5 Les polythiophènes

La découverte à la fin des années 1970 d'une conductivité presque équivalente à celle des métaux pour du polyacétylène oxydé [7] a suscité un fort intérêt dans le monde entier et a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes  $\pi$  conjugués. Le polyacétylène (PAC) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les polycycles aromatiques tels que le poly-para-phénylène (PPP), la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) ou encore le polythiophène (PTh) (cf. Figure I.1).

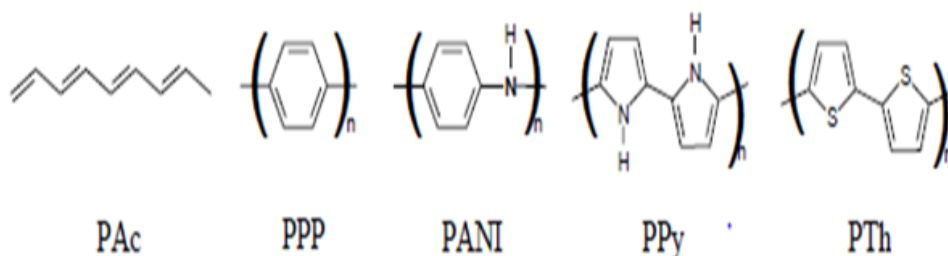


Figure I.8 : Représentation des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système  $\pi$  conjugué.

Les polythiophènes montrent des propriétés optiques résultant de leur structure conjuguée, comme le démontre la fluorescence d'une solution de polythiophène substitué sous irradiation UV.

Les **polythiophènes** (PT) constituent une famille de polymères (macromolécules) résultant de la réaction de polymérisation du thiophène, un hétérocycle sulfuré, qui peut devenir conducteur lorsque des électrons sont ajoutés ou enlevés des orbitales p conjuguées par dopage.

La propriété la plus remarquable de ces matériaux, la conductivité électrique, est une résultante de la délocalisation électronique le long de la chaîne polymère - d'où parfois leur qualification de « métaux synthétiques ». Cependant, elle ne constitue pas la seule propriété intéressante due à cette délocalisation des électrons. Les propriétés optiques dépendent en effet des stimuli environnementaux, avec des modifications drastiques de couleur selon le solvant, la température, le potentiel appliqué, et les liaisons à d'autres molécules. Les changements de couleurs et de conductivité sont induits par le même mécanisme la torsion du squelette polymère, rompant la conjugaison ce qui fait d'eux des capteurs chimiques donnant une large gamme de réponses électroniques et optiques.

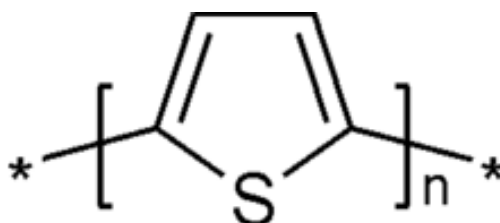


Figure I.9 Unité de répétition monomère de polythiophène non substitué. Les étoiles indiquent les groupes de terminaison de la chaîne polymère.

### 1.5.1 Propriétés structurales et optiques

Les systèmes étendus de PT conjugués produisent une des propriétés les plus intéressantes de ces matériaux, leurs propriétés optiques. En première approximation, le squelette conjugué peut être considéré comme un exemple réel de la solution de l'« électron dans une boîte » de l'équation de Schrödinger ; cependant, le développement de modèles plus fins pour prédire de manière fine les spectres d'absorption et de fluorescence de systèmes d'oligo-thiophènes bien définis est en cours[8]. La conjugaison repose sur la



superposition des orbitales p des cycles aromatiques, qui, en retour, nécessite que les cycles de thiophène soient coplanaires (voir figure I.10, en haut).

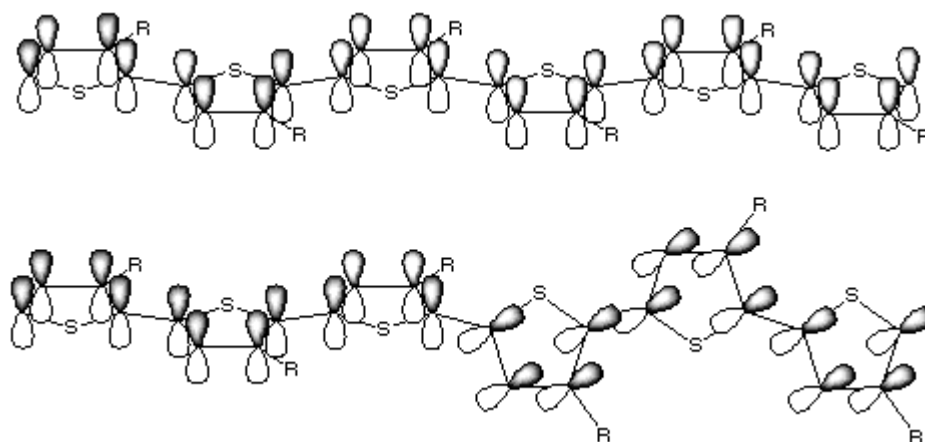


Figure I.10. Orbitales p conjuguées d'un PT coplaire et substitué.

Le nombre de cycles coplanaires détermine la longueur de conjugaison : plus grande est la longueur de conjugaison, plus la séparation entre niveaux d'énergie sera faible et plus la longueur d'onde d'absorption sera importante. La déviation vis-à-vis de la coplanarité peut être permanente, résultant de mauvaises liaisons durant la synthèse ou être provoquées par l'adjonction de chaînes latérales volumineuses (gêne stérique), ou temporaires, résultant de modifications de l'environnement ou des liaisons. Cette torsion du squelette réduit la longueur de conjugaison (voir figure I.10, en bas) et la séparation des niveaux d'énergie s'accroît, ce qui réduit la longueur d'onde d'absorption.

Les propriétés optiques sont intéressantes pour les applications dans des systèmes électrochromes (écrans plats, verres photosensibles, ...) [9,10,11].

Les quantités d'électricité que les polythiophènes sont capables d'incorporer lors de leur dopage (50 mAh/g pour le dopage positif et 30 mAh/g pour le dopage négatif) sont très intéressantes pour les systèmes de stockage de l'énergie. Ils sont ainsi étudiés comme cathodes dans des systèmes lithium [9, 12,13 ,14].

## 1.6 Les applications

Les semi-conducteurs organiques sont utilisés dans le domaine de l'optoélectronique pour le développement de :

- diodes électroluminescentes organiques (OLED, Organic Light Emitting Diode) avec lesquelles on peut fabriquer des dispositifs d'affichage concurrents des LCD (Liquid Crystal Display) actuels. La matrice de pixels rouges, verts et bleus est facilement fabriquée soit par une technique d'évaporation sous vide, soit à l'aide de la technique d'impression à jet d'encre.
- panneaux solaires
- transistors à effet de champ ou FET (Field Effect Transistor)
- fenêtres intelligentes qui s'obscurcissent lorsqu'il y a trop de soleil. On se sert déjà de cette technologie pour faire des lentilles de lunettes qui s'obscurcissent lorsqu'on sort à l'extérieur.
- papier électronique (e-paper). [15]

### 1.7 Conclusion

Les polymères conjugués sont des matériaux amorphes, leur caractère semi-conducteur est une conséquence du caractère de délocalisation de l'électron  $\pi$ . L'ordre à courte distance préserve la structure de bande habituelle constituée des bandes étendues (bande de valence, de conduction et gap), le désordre crée des états localisés dans le gap. Le dopage de ces matériaux est un processus d'oxydation et réduction réversible, il augmente de façon considérable leur conductivité. La conduction est assurée par des quasiparticules porteuses de charges comme les polarons ou les bipolarons et les solitons à travers leurs sauts (hopping) entre les états localisés.

## 1.8 Bibliographie

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **579**, **1977**.
- [2] T.A. Nguyen, *Introduction à la chimie moléculaire*, (1994).
- [3] J.P. Mercier, P. Godard, *Chimie organiques: une initiation*, 1995, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- [4] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, *Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique E 1862*.
- [5] A. Moliton, *Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants* Springer, (2003).
- [6] J. L. Brédas, R.R. Chance, et R. Silbey, *Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacétylène and polyparaphenylene*, *Phys. Rev B* **26** 5843 (1982).
- [7] C.K.Chiang, Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098.
- [8] Bäessler, H. *Electronic Excitation*. Dans *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Müllen, K.; Wegner, G., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany 1998.
- [9] J.Roncali, *Chemical Reviews* **92** (1992) 711-781.
- [10] K.Gurunathan, A.Vadivel Murugan, R.Marimuthu, U.P.Mulik, D.P. Amalnerkar, *Materials Chemistry and Physics* **61** (1999) 173-191.
- [11] D.Kumar, R.C.Sharma, *Eur. Polym. Journal* **34** (1998) 1053-1060.
- [12] P.Novák, K.Müller, K.S.V.Santhanam, O.Haas, *Chemical Reviews* **97** (1997) 207-281.
- [13] S.Panero, E.Spila, B.Scrosati, *J. Electroanal. Chem.* **396** (1995) 385-389.
- [14] S.Panero, P.Prosperi, B.Scrosati, *Electrochimica Acta* **31** (1986) 1597-1600.
- [15] <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Semi-conducteur organique & oldid=104662682> ».

A decorative scroll frame with a black outline and rounded corners. The top-left and bottom-right corners are rolled up, and the top-right corner has a small grey circle with a white number '1' inside. The text is centered within the frame.

## **Chapitre II**

Théorie de Fonctionnelle de Densité DFT

## 2 Chapitre II

### 2.1 Introduction

Les propriétés physiques des matériaux sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, la résolution de ces problèmes dits "à N corps", doit inévitablement avoir recours à des approximations, non seulement pour simplifier les calculs mais aussi pour une bonne représentation de ce système très compliqué.

On peut classer les méthodes de calcul de la structure électronique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2] en deux groupes : l'approche "tous électrons" (de l'Anglais : All-electron (AE)) et l'approximation de pseudopotentiels. La première considère explicitement dans les calculs, les électrons de cœur et de valence. Comme les électrons de cœur sont fortement localisés, ces méthodes ont besoin d'employer des fonctions appropriées telles que les ondes planes augmentées (APW), les orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO), les orbitales type Slater (STO's), ou les orbitales Gaussiennes (GO) [3]. Dans ces méthodes, les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille du système étudié augmente. Ceci est dû d'une part au nombre d'électrons, et d'autre part, au caractère localisé de certaines orbitales qui nécessitent, pour les représenter un grand nombre de fonctions de base.

Bien que les ondes planes soient très utilisées dans les calculs de structures électroniques, à cause de leur flexibilité et de l'existence de plusieurs algorithmes optimisés pour cette base, l'inconvénient majeur lié à leur utilisation est la nécessité d'utiliser un grand nombre d'ondes planes pour reproduire les oscillations de certaines orbitales telles que les orbitales de valence qui oscillent rapidement dans la région de cœur. Ce problème des états de cœur est résolu par l'utilisation de l'approximation des pseudopotentiels venant de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW). Dans cette approche, on garde la partie ondes planes dans les fonctions de base, et on remplace les électrons de cœur ainsi que les noyaux par un potentiel effectif ressenti par les électrons de valence.

Dans ce chapitre, nous présenterons l'approche théorique sur laquelle repose la méthode de calcul utilisée dans nos simulations : Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA). Après un rappel des principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) utilisée dans le cadre de notre travail à travers le code SIESTA, nous présenterons les principales caractéristiques des pseudopotentiels ainsi que les fonctions de base écrites sous forme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO).

Les propriétés physiques des matériaux sont fortement liées aux comportements des électrons les constituant. Une description théorique rigoureuse de tout système microscopique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où  $\Psi$  et  $E$  désignent respectivement la fonction d'onde globale et l'énergie totale du système.

L'opérateur Hamiltonien pour un système constitué de  $M$  noyaux et de  $N$  électrons s'écrit en unités atomiques ( $\hbar = 2m = 1, e^2 = 2$ ) comme suit :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^M \Delta_k - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r'_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (\text{II.2})$$

Où :

$r'_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{r}_k|$ ,  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ,  $R_{kl} = |\vec{r}_k - \vec{r}_l|$ , Où  $\vec{r}$  et  $\vec{R}$  désignent respectivement les positions des électrons et des noyaux.

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons et celle des noyaux. Les trois termes suivants représentent successivement l'interaction électrostatique attractive entre noyaux et électrons, les potentiels répulsifs dus aux interactions électron - électron et noyau - noyau. On remarque que la présence des termes en  $\frac{1}{r_{ij}}$  implique que les coordonnées des différents électrons et noyaux ne peuvent être traités séparément.

Ce problème, connu sous le nom de "problème à N corps", n'a pas de solution analytique. Pour contourner ce problème, nous sommes contraints d'adopter un traitement approché basé sur certaines considérations physiques conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité. Comme par exemple, la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons qui justifie la séparation entre le mouvement des noyaux et celui des électrons appelée l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous allons rappeler les principales approximations fondamentales sur lesquelles reposent la majorité des méthodes *ab initio* pour rendre solubles les problèmes dits "à N corps".

## 2.2 Approximations fondamentales

### 2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

En exploitant le fait que le rapport entre la masse de l'électron et celle du proton est très faible, l'équation de Schrödinger (II.1) peut se simplifier en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [4], tient compte du fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes. Dans ce cas, l'Hamiltonien décrit dans l'équation II.2 peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^M \Delta_k - \sum_{i=1}^N \sum_{k>1}^M \frac{Z_k}{r'_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.3})$$

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + V_{ext}(\vec{r}_i) \right) \quad (\text{II.4})$$

L'Hamiltonien d'un tel système à N électrons en interaction mutuelle dans un potentiel extérieur se réduit à une somme de trois termes désignant respectivement, énergie cinétique, interaction électron-électron et l'interaction électron-noyau. L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais la difficulté à décrire les électrons en interaction persiste. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet, elle, de réduire le problème initial à un ensemble d'équations à une seule particule plus pratique à résoudre. Avant de parler de cette théorie, nous présenterons d'abord deux tentatives antérieures de ramener le problème à plusieurs électrons à celui d'un électron dans un champ moyen dû aux autres électrons. Ce sont les théories du champ moyen de Hartree et de Hartree-Fock.

### 2.2.2 Approximation de Hartree

Cette approximation [5], dite de champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction à N-corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le restant des électrons. Mathématiquement, on parle de séparation des variables électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale  $\Psi(\vec{r})$  est écrite sous forme d'un produit direct des fonctions d'ondes à un électron  $\Psi_i(\vec{r}_i)$  :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

Dans cette approximation, l'Hamiltonien global  $H_e$  s'écrit comme une somme des Hamiltoniens monoélectroniques. Et l'équation de Schrödinger à un électron s'écrit sous la forme :

$$[-\nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

Où

$$U_i(\vec{r}) = \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (\text{II.7})$$

Et

$$V_i(\vec{r}) = \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.8})$$

Avec

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N (j \neq i) |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.9})$$

Le potentiel  $U_i(\vec{r})$  est celui produit par tous les noyaux et  $V_i(\vec{r})$  est le potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree [5].

Pour résoudre l'équation monoélectronique, il faut connaître la forme de  $V_i(\vec{r})$  qui à son tour, nécessite la connaissance de la densité  $\rho(\vec{r})$ , elle-même calculée à partir des solutions que nous cherchons. Il n'existe aucune méthode directe permettant de trouver simultanément et le potentiel et la densité de charge. On fait alors appel au calcul auto-cohérent très populaire dans la résolution des problèmes non-linéaires en analyse numérique. Pour ce faire, on se donne des fonctions d'onde monoélectroniques arbitraires et on calcule le potentiel  $V_i(\vec{r})$ . On peut alors résoudre l'équation de Hartree pour déterminer de nouvelles fonctions d'ondes de sortie. Ce cycle est prolongé jusqu'à ce que les grandeurs de sortie et d'entrée soient égales à une précision près, fixée préalablement.

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. En effet, les électrons sont des particules identiques indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.

### 2.2.3 Approximation de Hartree-Fock

Pour remédier aux carences de l'approximation de Hartree, Fock [6] proposa de construire la fonction d'onde du système électronique en tenant compte du principe de Pauli. Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états monoélectroniques :



$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Où  $\vec{r}$  et  $\vec{\sigma}$  sont les variables d'espace et de spin respectivement.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques  $\psi_i$ . On se ramène ainsi à une équation d'onde monoélectronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$[-\nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) + V_x(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Où  $V_x(\vec{r})$  est le terme de Fock [6] défini par son action sur une fonction d'onde  $\psi_i(\vec{r})$  :

$$V_x(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = -\sum_j \delta_{\vec{\sigma}_i\vec{\sigma}_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.12})$$

Ce potentiel est nul pour des électrons de spins antiparallèles alors que  $U_i(\vec{r})$  et  $V_i(\vec{r})$  sont les mêmes que ceux qui apparaissent dans l'équation de Hartree (II.6).

On voit alors apparaître un terme supplémentaire d'origine purement quantique, appelé terme d'échange. C'est un opérateur intégral non-local. Les équations de Hartree-Fock sont de ce fait, très difficiles à résoudre notamment pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons.

Le terme d'échange de Fock apparaît du fait que les électrons sont des fermions et par conséquent obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Si on considère un système à deux électrons uniquement, on trouvera que le terme d'échange est responsable de la séparation en énergie entre l'état singulet et l'état triplet de la fonction d'onde à deux électrons : on voit alors que l'échange est une interaction magnétique effective entre spins qui émerge à partir d'une interaction purement électrostatique. Par ailleurs, un calcul perturbatif de l'énergie du système électronique ou l'interaction électron – électron est considérée comme perturbation permet de voir que les termes de Hartree et de Hartree-Fock sont les termes d'ordre le plus bas. C'est dire que l'énergie obtenue à partir de l'approximation de Hartree-Fock n'est pas exacte. Tous les termes d'ordres supérieurs dans le calcul perturbatif donnent alors une contribution à l'énergie qu'on appelle énergie de corrélation. On peut également définir cette dernière comme étant la différence entre l'énergie totale exacte et celle donnée par l'approximation de Hartree-Fock. L'énergie de

corrélation étant inconnue, elle sera paramétrisée dans la théorie de la fonctionnelle de densité dont nous parlerons dans le paragraphe suivant.

### 2.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Au lieu de chercher directement la fonction d'onde à  $N$  électrons du système, la théorie de la fonctionnelle de la densité, proposée par Hohenberg et Kohn [7, 8], utilise une autre approche. Elle permet en principe de déterminer la densité électronique exacte de l'état fondamental ainsi que toutes les quantités qui en sont des fonctions, en particulier l'énergie fondamentale, en se basant sur deux théorèmes mathématiques fondamentaux :

**Théorème 1 :** L'énergie totale du système s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité totale  $\rho(\vec{r})$ .

**Théorème 2 :** Ce fonctionnel est minimal pour la densité d'électrons correspondant à l'état fondamental  $\Psi_0$ .

Pour obtenir  $\rho(\vec{r})$ , Kohn et Sham [8] ont proposé de considérer, au lieu du système réel, un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle où le potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r}_i)$  est remplacé par un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r}_i)$ . L'équation de Schrödinger résultante à une particule s'écrit alors sous la forme :

$$H_s \psi_i(\vec{r}) = [-\Delta + U_{eff}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) + V_x(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (II.13)$$

$$U_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (II.14)$$

$V_{ext}(\vec{r})$ ,  $V_H(\vec{r})$  et  $V_{xc}(\vec{r})$  sont respectivement, le potentiel extérieur (dû aux ions), le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et corrélation des électrons. Tout le problème revient alors à résoudre l'équation de Schrödinger à une particule évoluant dans le champ effectif d'une manière auto-cohérente. Pour l'état fondamental, la densité de charge totale  $\rho(\vec{r})$  est la somme des contributions individuelles de tous les états occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.15)$$

L'énergie totale  $E[\rho]$  du système dans l'état fondamental est donné par :

$$E = \sum_{i=1}^N \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' - \int V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r + E_{xc}[\rho] \quad (II.16)$$

Avec

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II.17)$$

Comme il n'est pas possible de déterminer exactement l'énergie d'échange et de corrélation, il est nécessaire de faire des approximations en donnant des formes simples à  $E_{xc}$ . Parmi les formulations proposées, l'approximation de la densité locale LDA [8] pour les systèmes non magnétiques ou celle de la densité locale de spin (LSDA) pour les matériaux polarisés en spin. Cette approximation est valable pour les systèmes ne présentant pas une forte variation de la densité de charge  $\rho$  en fonction de  $\vec{r}$ . Dans ce travail, nous avons utilisé la LDA.

### 2.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans les équations de Kohn et Sham le terme d'énergie d'échange et corrélation demeure toujours inconnu sous forme analytique. Comme cette énergie est directement liée à la charge électronique des atomes, la plupart des approximations qui ont pour but d'estimer le terme d'échange et corrélation, sont basées sur la nature des distributions de charges des atomes. Pour les systèmes dont la densité de charge a une faible variation spatiale, Hedin et Lundqvist [9] ont développé une expression paramétrée pour les matériaux non magnétiques en se basant sur les calculs exacts de Monte Carlo quantique effectués par Ceperley [10]. Cette expression a été ensuite étendue aux matériaux magnétiques par Von Barth et Hedin [11]. Cette approximation, connue sous le nom de LDA, est largement utilisée car elle a donné de très bons résultats surtout pour les systèmes dont les densités varient faiblement sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde de De Broglie.

### 2.3.2 Conditions aux limites périodiques

#### Théorème de Bloch

Un système périodique est par définition de taille infinie. L'existence d'ordre et donc de périodicité dans les systèmes à étudier, doit nécessairement simplifier le problème. Le théorème de Bloch [12] permet d'exploiter les propriétés de symétrie du système. Comme il y a invariance par translation d'une combinaison linéaire des vecteurs de répétition de la maille, cela impose que l'hamiltonien  $H$  du système commute avec les opérateurs de translation  $T_{\vec{R}}$ , où  $\vec{R}$  est un vecteur du réseau :

$$[H, T] = 0 \quad (\text{II.18})$$

Ceci permet de définir des fonctions de Bloch  $f_{n\vec{k}}(\vec{r})$  normalisées et de même périodicité que le système  $f_{n\vec{k}}(\vec{R} + \vec{r}) = f_{n\vec{k}}(\vec{r})$ . Ces fonctions sont associées à une bande d'énergie  $n$ . La fonction d'onde du système, projetée sur la base des fonctions de Bloch s'exprime alors de la manière suivante :

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

Avec  $\vec{k}$  vecteur de l'espace réciproque.

Pour une valeur donnée de  $\vec{k}$ , les conditions aux limites périodiques engendrent une suite discrète de solutions d'indice  $n$ . Chaque valeur de  $n$  correspond à un niveau de la structure de bandes du système étudié. Le théorème de Bloch nous montre que, d'une cellule du réseau direct à une autre, la fonction d'onde se reproduit d'une façon identique à elle-même à un facteur de phase près. De plus, quel que soit le vecteur  $\vec{K}$  du réseau réciproque les fonctions  $\Psi_{n\vec{k}}$  et  $\Psi_{n\vec{k}+\vec{K}}$  sont équivalentes. La complexité du système est alors transférée de l'espace réel vers l'espace réciproque. Nous passons d'un nombre infini d'électrons (donc de fonctions d'onde mono-électroniques) à un nombre fini de bandes dépendant du nombre d'électrons par maille. Le théorème de Bloch permet donc de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unité du système périodique étudié, c'est-à-dire à une partie finie du réseau réciproque.

### Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'utilisation des fonctions de Bloch doit être associée à l'intégration sur la zone de Brillouin. Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour un vecteur d'onde  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin. Pour le calcul des propriétés électroniques du système comme l'énergie totale il est nécessaire d'intégrer ou bien de sommer sur toute la zone de Brillouin. Diverses méthodes d'échantillonnage de la zone de Brillouin existent. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode proposée par Monkhorst et Pack [13].

Contrairement aux métaux, pour l'étude des isolants, la grille de points- $k$  n'a pas besoin d'être dense [14]

Dans la pratique le choix de la finesse du maillage de la zone de Brillouin est fixé par l'étude de la variation des propriétés calculées en fonction de cette finesse. On augmente le nombre de points  $k$  jusqu'à ce que les valeurs recherchées convergent à une précision voulue. L'erreur induite par l'échantillonnage des points- $\vec{k}$  ne provient pas d'une approximation d'ordre physique mais d'ordre numérique. En effet, on peut toujours réduire cette erreur en augmentant la finesse de la grille de points- $\vec{k}$ .

## 2.4 Fonctions de base et pseudopotentiels

Nous allons présenter maintenant les approches implémentées pour traiter les fonctions d'ondes électroniques dans le code SIESTA [15]. Cette partie permet de définir

les principes généraux : le développement des fonctions d'ondes sur une base précise (orbitales atomiques), ainsi que la notion de pseudopotentiel.

### 2.4.1 Fonctions de base

La simulation des systèmes avec un nombre croissant d'atomes reste toujours un problème épineux malgré la montée en puissance des outils informatiques. Pour bénéficier au mieux de ces ressources, l'adaptation de méthodes permettant de faire un compromis favorable entre temps de calcul et nombre d'électrons s'avère nécessaire. Parmi ces méthodes, on cite la méthode d'ordre  $N$  [16, 17, 18, 19, 20] dont le temps de calcul varie linéairement avec le nombre d'atomes du système simulé ce qui la rend particulièrement intéressante.

Les performances de cette méthode dépendent fortement de la nature "creuse" des matrices hamiltonienne et de recouvrement. L'obtention de ce genre de matrice nécessite l'utilisation d'une base de fonctions d'ondes rigoureusement confinées (c'est-à-dire qui s'annulent au-delà d'un certain rayon) [21]. SIESTA exprime les fonctions d'ondes comme des combinaisons linéaires de ces orbitales atomiques (LCAO). Nous avons adopté cette dernière approche car elle conserve le caractère strictement variationnel de l'énergie, ce qui facilite le test de convergence par rapport au rayon de coupure.

L'utilisation d'une base de fonctions d'ondes strictement confinées, impose à ces dernières de vérifier les deux propriétés suivantes :

- Les fonctions d'ondes utilisées s'annulent à l'extérieur d'un certain rayon qu'on appelle en général rayon de coupure (ou de confinement).
- à l'intérieur de ce rayon de coupure, les fonctions utilisées doivent avoir un caractère atomique sous la forme de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques.

Compte tenu de la deuxième propriété, pour un atome I situé à la position  $\vec{R}$ , la fonction (de base ou atomique) a la forme suivante :

$$\phi_{lmn}(\vec{r}) = \phi_{ln}(\vec{r}_I) Y_{lm}(\hat{r}_I) \quad (\text{II.20})$$

Où  $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}$ ,  $r = |\vec{r}|$  et  $\hat{r}_I = \vec{r}_I/r$ .

Le moment angulaire (indiqué  $l, m$ ) peut être arbitrairement grand, et en général il y a plusieurs orbitales (indiquées par  $n$ ) qui correspondent à la même dépendance angulaire mais de dépendance radiale différente. Une telle base s'appelle base multiple- $\zeta$ , nous en parlerons plus loin.

Selon la nomenclature utilisée en chimie quantique, une hiérarchie des bases peut être établie. Ainsi, les bases vont de simple- $\zeta$  (de l'anglais : Single- $\zeta$ ) pour des calculs rapides mais moins précis, à multiple- $\zeta$  avec polarisation pour des calculs plus lents mais avec une meilleure précision.

### Base simple- $\zeta$

Dans le cas d'une base simple- $\zeta$  (appelée aussi base minimale), SIESTA utilise la méthode de Sankey et Nicklewski [21, 22]. Elle est à la fois pratique et efficace. Les fonctions de base utilisées dans le cadre de cette méthode, sont les fonctions propres du pseudo-atome confiné dans une boîte sphérique (le rayon de la boîte peut être différent pour chaque orbitale). En d'autres termes, ces fonctions représentent les fonctions propres numériques  $\phi_l(r)$  du pseudopotentiel atomique  $V_l(r)$ , pour une énergie  $\epsilon_l + \delta\epsilon_l$  choisie de façon à avoir le premier nœud sur la valeur du rayon de confinement  $r_l^c$  [23] :

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r)\right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r) \quad (\text{II.21})$$

Avec  $\phi_l(r_l^c) = 0$  (Les indices  $l$  et  $n$  ont été omis par souci de simplification). Pour obtenir une base équilibrée dans laquelle l'effet du confinement est le même pour toutes les orbitales il est généralement préférable d'utiliser la même énergie  $\delta\epsilon$  (energy shift) pour toutes les orbitales, plutôt que de fixer une valeur commune pour les différents  $r_l^c$  les rayons des orbitales dépendent des moments angulaires et de l'espèce atomique. A titre d'exemple de base minimale, on peut citer :

- Dans le cas de l'Hydrogène, on prend une fonction  $s$
- Dans le cas du Carbone, on prend deux fonctions ( $1s$  et  $2s$ ) et un ensemble de fonctions  $p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ ).

### Base multiple- $\zeta$

Dans la construction d'une base multiple- $\zeta$ , Sanchez-Portal *et al.* [22] ont trouvé que la manière la plus évidente est d'utiliser les fonctions propres du pseudopotentiel avec un nombre croissant de nœuds. Ces fonctions sont alors orthogonales et "asymptotiquement" complètes. Comme les états excités du pseudopotentiel sont généralement non-liants l'efficacité de ce type de base dépend des rayons de confinement des différentes orbitales. Pour remédier à ce problème, un schéma différent [24], basé sur la méthode *split-valence* très utilisée en chimie quantique [25], a été implémenté dans le code SIESTA. Dans cette méthode, les premières  $\zeta$ s forment une combinaison linéaire contractée de gaussiennes déterminée d'une manière variationnelle en ajustant ces orbitales (gaussiennes) aux fonctions d'onde atomiques obtenues numériquement. La seconde  $\zeta$  est alors une des

gaussiennes (la moins rapidement décroissante) qui est "libérée" ou séparée de la combinaison contractée. Les  $\zeta$ 's d'ordre supérieur sont générées de la même manière en libérant d'autres gaussiennes. Dans le code SIESTA, on utilise un schéma similaire où les secondes  $\zeta$ 's ( $\phi_l^{2\zeta}(r)$ ) ont la même queue que la première  $\zeta$  ( $\phi_l^{1\zeta}(r)$ ), mais sont exprimées par un simple polynôme à l'intérieur d'un certain rayon  $r_l^s$ , appelé *split radius* [23] :

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{si } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{si } r \geq r_l^s \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

où  $a_l$  et  $b_l$  sont déterminés en imposant à la fonction et à sa dérivée d'être continues au point  $r_l^s$ . De par leur définition, ces fonctions ont la décroissance des fonctions atomiques propres et un comportement suffisamment lisse dans la région  $r < r_l^s$ . Le rayon  $r_l^s$  est fixé en choisissant la norme de  $\phi_l^{1\zeta}(r)$  pour  $r < r_l^s$  [23]. En pratique, on utilise la valeur de  $\sim 0.15$  pour cette norme (*split norm*). Mais au lieu d'utiliser la fonction  $\phi_l^{2\zeta}$  telle que définie précédemment, on lui préfère la fonction  $\phi_l^{1\zeta} - \phi_l^{2\zeta}$  (qui est nulle à l'extérieur de  $r_l^s$ ) pour réduire le nombre d'éléments de matrice non nuls sans pour autant perdre la nature variationnelle de la base.

### Orbitales de Polarisation

La qualité et la complexité des bases choisies à une grande influence sur la précision des calculs. L'utilisation des orbitales atomiques dans leur forme primitive ne donne pas, en général, de bons résultats sur les systèmes tels que les molécules ou les solides. Dans un environnement chimique différent de celui de l'atome lorsque plusieurs atomes sont liés les uns aux autres pour former une molécule (ou un solide), les densités électroniques des atomes sont modifiées à cause des interactions mutuelles. Pour bien décrire ces orbitales et parvenir à une bonne convergence des résultats, en plus des orbitales atomiques de valence il est généralement nécessaire d'inclure également des orbitales de polarisation, pour tenir compte de la déformation induite par la formation de la liaison.

Prenons l'exemple de la molécule du Fluorure d'Hydrogène (HF). Le Fluor est beaucoup plus électronégatif que l'Hydrogène. Ainsi, le nuage électronique de l'atome d'Hydrogène va être modifié par la présence de Fluor. La densité électronique du Fluor va augmenter et s'étendre à cause de la présence de l'Hydrogène, alors que celle de ce dernier va décroître et se contracter. Pour rendre compte de ce phénomène, on rajoute des orbitales dites de "polarisation" aux orbitales atomiques de valence.

L'utilisation des pseudo-orbitales atomiques correspondant à un moment angulaire supérieur (l'orbitale  $p$  dans le cas de  $H_2^+$  dans les calculs  $AE$ ) n'est pas satisfaisante, parce que ces pseudo-orbitales sont généralement trop étendues. On procède alors autrement en prenant, par exemple, une pseudo-orbitale atomique  $\phi_{lm}(\vec{r}) = R_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ , telle qu'il n'y ait pas une autre orbitale de valence correspondant à un moment  $l + 1$ . Pour la polariser, on applique un faible champ électrique  $E$  dans la direction  $z$ . En utilisant la théorie des perturbations au premier ordre, on obtient :

$$(H - E)\delta\phi = -(\delta H - \delta E)\phi \quad (\text{II.23})$$

Où  $\delta H = Ez$  et  $\delta E = \langle \phi | \delta H | \phi \rangle = 0$  car  $\delta H$  est impair. Les règles de selection impliquent que l'orbitale résultante perturbée aura uniquement des composantes telles que  $l' = l \pm 1$   $m' = m$  [23] :

$$\delta H \phi_{lm}(r) = (\epsilon r \cos(\theta))(\phi_l(r)Y_{lm}(\hat{r})) = \epsilon r \phi_l(r)(c_{l-1}Y_{l-1,m} + c_{l+1}Y_{l+1,m}), \quad (\text{II.24})$$

Et

$$\delta \phi_{lm}(r) = \phi_{l-1}Y_{l-1,m}(\hat{r}) + \phi_{l+1}Y_{l+1,m}(\hat{r}), \quad (\text{II.25})$$

Puisqu'en général, il existe déjà des orbitales de moment angulaire  $l - 1$  dans la base, on prend uniquement la composante  $l + 1$ , en substituant II.24 et II.25 dans II.23, en multipliant par  $Y_{l+1,m}^*(\hat{r})$  et en intégrant sur les variables angulaires. On obtient ainsi l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) - E_l\right) \phi_{l+1}(r) = -r \phi_l(r) \quad (\text{II.26})$$

où les facteurs  $\epsilon$  et  $c_{l+1}$  ont été éliminés, car ils n'affectent que la normalisation de  $\phi_{l+1}$ . Les orbitales de polarisation sont ensuite rajoutées à la base :  $\phi_{l+1}(r) = C \varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(\hat{r})$ , où  $C$  est une constante de normalisation.

D'après le cheminement exposé précédemment, on peut résumer l'ensemble comme suit : Une base minimale Simple — Zeta (SZ) possède une seule fonction radiale par nombre quantique angulaire et seulement pour les orbitales de valence (l'atome d'Hydrogène est décrit par une fonction représentant l'orbitale 1s). Ce type de base offre la possibilité de réaliser des calculs rapides. Cependant, une telle base est inadaptée pour des calculs précis. Une manière d'augmenter la flexibilité de la base est de doubler le nombre d'orbitales, et ainsi obtenir la base Double-zeta (DZ) (Pour l'Hydrogène, cette base contiendra deux orbitales 1s et 1s' avec des exposants différents). En plus des DZ, il existe aussi des bases



Triple — Zeta (TZ), Quadruple — Zeta (QZ) et Quintuple — Zeta (QZ). Il est également possible d'ajouter des couches ayant un nombre quantique angulaire supérieur. L'orbitale  $l + 1$  est générée par perturbation des orbitales  $l$  avec un faible champ électrique, ce qui donne une orbitale de polarisation. On peut ainsi générer des bases Simple — Z ou Double — Z + polarisation (SZP ou DZP). Ces deux dernières améliorent encore la précision du calcul et donnent de meilleurs résultats que les ondes planes même en nombre élevé. C'est pour cette raison que l'on trouve la base DZP utilisée par défaut dans le code SIESTA. Comme attendu la base LCAO ainsi obtenue est plus efficace que celle des ondes planes, d'un facteur de 10 à 20, en termes de nombre de fonctions à utiliser pour obtenir des résultats similaires. Il faut cependant noter que l'existence d'algorithmes très rapides pour les ondes planes permet à cette base d'être encore largement utilisée. Une des raisons principales de l'utilisation de la LCAO est qu'elle se combine très bien avec les méthodes d'ordre  $N$  pour l'étude de systèmes variés et constitués d'un grand nombre d'atomes. Cependant, même dans le cas où une diagonalisation classique est faite, SIESTA est relativement plus rapide que les calculs par ondes planes. En conclusion, plus la base est complexe, meilleur est le résultat, mais plus long est le calcul.

La liste des bases est non-exhaustive, on cite entre autres, les gaussiennes [26, 27, 28, 29], très populaires, qui sont souvent utilisées avec les pseudopotentiels. Par ailleurs, ce sont les méthodes développées dans l'espace réel qui ont eu un regain d'intérêt ces dernières années. Il s'agit notamment des méthodes utilisant des différences finies et combinées aux pseudopotentiels [30, 31, 32]. Ces méthodes sont, en effet, très faciles à implémenter. Elles bénéficient également d'algorithmes d'ordre  $N$  et aussi de parallélisations des calculs afin de tirer profit de la puissance des machines actuelles le plus souvent à architecture parallèle. Initialement, les pseudopotentiels sont construits pour être utilisés avec les ondes planes du fait de la facilité inhérente à l'implémentation de celles-ci dans les calculs de structure électronique notamment pour les systèmes périodiques (ABINIT [33], DACAPO [34]). Cependant, on verra par la suite que les pseudopotentiels s'accommodent également très bien avec la base LCAO introduite pour profiter des avantages des méthodes d'ordre  $N$ .

## 2.4.2 Pseudopotentiels

### Généralités

L'amélioration de l'outil informatique ainsi que les logiciels permettant la simulation de systèmes de plus en plus complexes, avec un très grand nombre d'atomes (Nanotubes de Carbone, Fullerenes, Poly (para phenylene vinylene(PPV)) poly (para phenylene(PPP)), etc ...), ont conduit à l'élaboration de plusieurs approches pour construire des pseudopotentiels

qui minimisent le cout du calcul numérique tout en conservant la précision des calculs et les propriétés physiques de la région de valence. Les calculs bases sur les pseudopotentiels imposent que la pseudofonction d'onde loin de la région de cœur soit identique à la fonction d'onde tous-électrons.

La seule contrainte pour qu'un pseudopotentiel donne soit intéressant, est qu'il soit transférable, c'est-à-dire qu'une fois crée dans une configuration donnée (atome isole), il doit pouvoir reproduire les résultats tous-électrons pour d'autres environnements chimiques comme le cas du solide ou des molécules. Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans les calculs et, en conséquence, de réduire le nombre de fonctions d'ondes nécessaire. A titre d'exemple, le Carbone (C) (groupe IV) qui a 6 électrons sera traite de la même manière que le plomb (Pb) qui possède 82 électrons car les deux éléments ont 4 électrons de valence.

Parmi les pseudopotentiels courants, on peut citer : le pseudopotentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [35], le pseudopotentiel dual space Gaussian introduit par Goedecker et al. [36, 37]. Et le pseudopotentiel a norme conservée de Troullier et Martins [38]. Pour nos calculs nous avons choisi le pseudopotentiel a norme conservée de Troullier et Martins d'une part pour sa simplicité d'utilisation et d'autre part, pour sa compatibilité avec le code SIESTA utilise dans le cadre de ce travail.

### Schéma de Troullier-Martins

Les pseudopotentiels de type Troullier-Martins (TM) sont construits à partir de tableaux de valeurs donnant les fonctions d'ondes relatives à chaque nombre quantique angulaire pour diverses valeurs de  $r$ . Dans SIESTA, la qualité de la génération des bases est tout aussi importante que la qualité du pseudopotentiel utilisé. Les pseudopotentiels gérées dans le cadre de ce formalisme sont dits *ab initio* car ils ne sont pas ajustés a des résultats expérimentaux ; ils sont bases sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Il faut noter que les pseudopotentiels, peuvent également être générés sans avoir recours à la DFT [7, 8] ; on peut le faire, par exemple, dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock [6].

Soit un atome isole  $A$  de moment angulaire  $l$ .  $\epsilon_{nl}$  et  $\Psi_{nl}$  sont respectivement, la valeur propre et la fonction propre correspondante, obtenues à partir de la resolution de l'équation de Schrödinger (ou de Dirac) de ce même atome. Pour générer un pseudopotentiel *ab initio* plusieurs conditions doivent être satisfaites :

1. Le pseudopotentiel lie uniquement l'électron de valence, à savoir  $nl$ .
2. La valeur propre (l'énergie) donnée par le pseudopotentiel doit être égale à celle donnée par le potentiel complet (full potentiel).

3. la pseudofonction d'onde  $\phi_p(r)$  doit être identique à la fonction d'onde réelle ou "tous électrons"  $\Psi_{AE}(r)$  en dehors de la région de cœur :

$$\phi_p(r) = \Psi_{AE}(r) \text{ pour } r > r_c \quad (\text{II.27})$$

Avec cette condition, on garantit à la pseudofonction d'onde d'avoir les mêmes caractéristiques que la fonction d'onde  $AE$ , notamment en termes de liaison chimique.

4. Pour  $r < r_c$ , on impose à la pseudofonction d'onde de ne pas avoir des nœuds et d'être suffisamment régulière et lisse dans cette région.
5. Le pseudo densité de charge doit être égale à la densité de charge  $AE$  dans la région de cœur, c'est-à-dire :

$$|\phi_p(r)|^2 = |\Psi_{AE}(r)|^2 \text{ pour } r < r_c \quad (\text{II.28})$$

Sans cette condition, la pseudofonction d'onde  $\phi_p(r)$  risquerait d'être différente de la fonction d'onde  $AE$  d'un facteur multiplicatif  $C$  en dehors de la région de cœur, c'est-à-dire que :

$$\phi_p(r) = C\Psi_{AE}(r) \text{ pour } r > r_c \quad (\text{II.29})$$

La constante  $C$  peut être différent de 1. Comme les liaisons chimiques dépendent fortement des queues des fonctions d'onde de valence, on impose aux pseudofonctions d'onde normalisées d'être égales aux fonctions d'onde  $AE$ . Le critère avec lequel on assure que  $C = 1$  est appelé conservation de la norme (norm conserving) [39, 40, 41].

Une méthode directe pour la construction des pseudopotentiels à norme conservative a été proposée par Kerker [42] qui a suggéré que la pseudofonction d'onde ait la forme suivante :

$$\phi_p(r) = r^l \exp[p(r)] \text{ pour } r < r_c \quad (\text{II.30})$$

Où  $p(r)$  est un polynôme simple  $p(r) = -a_0 r^4 - a_1 r^3 - a_2 r^2 - a_3$  et

$$\phi_p(r) = \Psi_{AE}(r) \text{ pour } r > r_c \quad (\text{II.31})$$

Cette forme assure à  $\phi_p(r)$  l'absence de nœud et un comportement correct pour les grandes valeurs de  $r$ . Kerker [42] a proposé alors des critères à satisfaire par les paramètres  $(a_0, a_1, a_2, a_3)$  ; le critère principal est celui de la conservation de la norme, les autres sont :

- Les fonctions d'onde électroniques  $AE$  et les pseudofonctions d'onde doivent avoir les mêmes valeurs propres de valence.
- La pseudofonction d'onde ne doit pas avoir de nœuds et doit être identique à la fonction d'onde exacte pour  $r > r_c$ .
- La pseudofonction ainsi que sa première et seconde dérivées doivent être continues pour  $r = r_c$ .

Un pseudopotentiel optimisé est celui qui minimise le nombre de fonctions de base nécessaires pour avoir une certaine précision dans les calculs. Il doit être notamment transférable à différents environnements chimiques et doit donner une énergie totale correcte. Mais une question reste posée : quel est le meilleur critère qui assure qu'un pseudopotentiel est optimisé ?

Une manière quelque peu directe consiste à rajouter des critères supplémentaires au polynôme donné dans l'équation II.30 en écrivant celui-ci sous la forme générale suivante :

$$p(r) = c_0 + \sum_{n=1}^N c_n r^n \quad (\text{II.32})$$

Dans le schéma de Kerker [42],  $N$  est pris égal à 4, alors qu'il n'y a aucune contrainte à ce que la série s'arrête en ce point particulier. Une approche différente a été alors proposée par Troullier et Martins [38] afin de générer des pseudopotentiels locaux de plus en plus élaborés. L'équation II.32 est alors écrite sous la forme :

$$p(r) = c_0 + \sum_{n=1}^6 c_{2n} r^{2n} \quad (\text{II.33})$$

Où les coefficients sont calculés de manière à conserver la norme. Dans ce schéma on impose également la continuité de la pseudofonction d'onde et de ces quatre premières dérivées au point  $r_c$  (rayon de coupure), ainsi qu'une courbure nulle du pseudopotentiel à l'origine. Les pseudopotentiels ainsi construits sont assez "lisses" et convergent rapidement dans l'espace réciproque.

La pseudofonction d'onde étant connue, on inverse l'équation de Schrödinger pour calculer le pseudopotentiel ionique  $V_{ion}^p$  :

$$V_{ion}^p(\vec{r}) = E_n - V_H(\vec{r}) - V_{xc}[\vec{r}, p(\vec{r})] + \frac{\hbar^2 \nabla^2 \phi_{p,n}}{2m\phi_{p,n}} \quad (\text{II.34})$$

Lorsqu'il est écranté par la pseudocharge calculée d'une manière self-consistente

$$\rho(r) = -e \sum_{n,occup} |\Psi_{AE}(r)|^2 \quad (\text{II.35})$$

Le potentiel II.34 donnera alors la valeur propre  $E_n$  et la pseudofonction d'onde  $\phi_{p,n}$ . Maintenant, il reste à choisir une configuration électronique de référence à partir de laquelle il faut générer des pseudopotentiels transférables. Car, comme le montre l'équation II.34, le pseudopotentiel dépend de la valeur de  $E_n$  qui peut être différente d'une configuration électronique à une autre. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de construire plusieurs pseudopotentiels à partir de configurations différentes et effectuer des tests sur les propriétés physiques de systèmes simples. A partir de là, on pourra avoir une idée sur les états de valence à inclure, la configuration correspondante ainsi que les rayons de coupures  $r_c$ .

### Projecteurs de Kleinman-Bylander

La théorie ainsi que l'utilisation des pseudopotentiels de premiers principes à norme conservée, sont bien établies [41]. La forme semi-locale<sup>1</sup> des pseudopotentiels à norme conservée [39, 40, 41], est transformée en une forme totalement non-locale proposée par Kleinman-Bylander [43] pour décrire les états de cœur. Elle consiste à écrire le pseudopotentiel sous la forme suivante :

$$V^{PS} = V_{local}(r) + \hat{V}^{KB} \quad (\text{II.36})$$

Où

- $V_{local}(r)$  est la partie locale du pseudo-potentiel,
- $\hat{V}^{KB}$  la partie non-locale (de Kleinman-Bylander) du pseudo-potentiel. Elle est donnée par :

$$V^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_i^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}| \quad (\text{II.37})$$

Où  $\chi_{lmn}^{KB} = \chi_{ln}^{KB}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) (Y_{lm}(\vec{r}))$  est une harmonique sphérique) sont des opérateurs de projection appelés projecteurs de Kleinman-Bylander [43] définis par :

$$\chi_{ln}^{KB}(\vec{r}) = \delta V_l(r) \phi_{ln} \quad (\text{II.38})$$

Et

$$v_{ln}^{KB}(\vec{r}) = \langle \phi_{ln} | \delta V_l(r) | \phi_{ln} \rangle \quad (\text{II.39})$$

Avec

$$\delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r) \quad (\text{II.40})$$

$V_l(r)$  est le pseudo-potentiel radial semi-local différent pour chaque moment angulaire  $l$ . Les fonctions  $\phi_{ln}(r)$  sont obtenues à partir des fonctions propres  $\psi_{ln}(r)$  du pseudopotentiel semi-local (écranté par la pseudocharge de valence) correspondant aux énergies  $\varepsilon_{ln}$ , en utilisant le schéma d'orthogonalisation de Blochl [44] :

$$\phi_{ln}(\vec{r}) = \psi_{ln}(\vec{r}) - \sum_{n'=1}^{n-1} \phi_{ln'}(r) \frac{\langle \phi_{ln'} | \delta V_l(r) | \phi_{ln} \rangle}{\langle \phi_{ln'} | \delta V_l(r) | \phi_{ln'} \rangle} \quad (\text{II.41})$$

$$\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) - V^H(r) + V^{xc}(r) \right) \psi_{ln}(r) = \varepsilon_{ln} \psi_{ln}(r) \quad (\text{II.42})$$

Où  $V^H$  et  $V^{xc}$  sont les potentiels de Hartree et celui d'échange et corrélation pour la pseudocharge de valence.

La valeur de la partie locale du pseudopotentiel  $V_{local}$  est en principe arbitraire, mais doit coïncider avec les pseudopotentiels semi-locaux  $V_l(r)$  qui, par construction, doivent à leur tour coïncider avec le potentiel  $AE$  (non écranté) à partir du rayon de coupure  $r_c$  du pseudopotentiel. Ainsi,  $\delta V_l(r) = 0$  pour  $r > r_c$ . Ramer et Rappe [45] ont proposé que  $V_{local}(r)$  soit optimisé pour la transférabilité bien que les calculs utilisant les ondes planes choisissent  $V_{local}(r)$  égal à l'un des pseudopotentiels  $V_l(r)$  pour des raisons d'efficacité. Notre cas est différent car dans le code SIESTA  $V_{local}$  est la seule partie du pseudopotentiel qui a besoin d'être représentée dans l'espace réel. Par conséquent, ce pseudopotentiel ( $V_{local}$ ) est optimisé pour le rendre assez lisse afin de faciliter le calcul dans l'espace réel des éléments de matrice correspondants. Celui-ci est pris égal au potentiel créé par une distribution de charge positive de la forme :

$$\rho^{local}(r) \propto \exp[(-\sinh(abr)/\sinh(b))^2] \quad (\text{II.43})$$

où les paramètres  $a$  et  $b$  sont choisis afin d'avoir une localisation optimale dans l'espace réel et une convergence rapide dans l'espace réciproque. Les tests effectués pour déterminer ces paramètres donnent  $b = 1$  et  $a = 1.82/r_c$ .

Comme  $V_l(r) = V_{local}(r)$  pour  $r > r_c$ , les projecteurs  $\chi_{ln}^{KB}$  sont nuls au-delà de ce rayon, indépendamment de la valeur de  $\epsilon_{ln}$ . En général, il suffit de prendre un seul projecteur  $\chi_{ln}^{KB}$  pour chaque moment angulaire (un seul terme dans la sommation sur  $n$ ).

## 2.5 Energie totale du system

En utilisant l'approximation du pseudopotentiel non-local ainsi que les orbitales pseudoatomiques proposées dans le code SIESTA, l'Hamiltonien monoélectronique standard de Kohn-Sham [8], peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T} = \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.44})$$

Où  $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$  est l'opérateur énergie cinétique.  $V_I^{local}(\vec{r})$  et  $\hat{V}_I^{KB}$  sont respectivement, le pseudopotentiel local et le pseudopotentiel non-local (Kleinman-Bylander) de l'atome  $I$ . L'indice  $I$  repère le site atomique.  $V^H(\vec{r})$  et  $V^{xc}(\vec{r})$  sont respectivement, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation.

Pour éliminer la contribution à longue portée du pseudopotentiel local  $V_I^{local}$  centre sur le noyau  $I$ , on construit une densité atomique de charge  $\rho_I^{atom}$ , en peuplant les fonctions de base par des charges atomiques de valences appropriées. Cette densité de charge crée un potentiel électrostatique local  $V_I^{atom}(r)$  centre sur le même noyau. Notons, que puisque les orbitales atomiques de la base sont nulles à partir d'un rayon de coupure  $r_I^c = \text{Max}_l(r_{Il}^c)$ , le potentiel écranté de l'atome neutre,  $V_I^{AN}$  peut s'écrire :

$$V_I^{AN} = V_I^{local} + V_I^{atom} \quad (\text{II.45})$$

Ce potentiel est également nul pour un rayon supérieur au rayon de coupure [21].

En désignant par  $\delta\rho(\vec{r})$  la différence entre la densité de charge électronique auto-cohérente  $\rho(\vec{r})$  et la somme des densités atomiques  $\rho^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$ .

$$\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \sum_I \rho_I^{atom}(\vec{r}) \quad (\text{II.46})$$

Cette différence de densité ( $\delta\rho(\vec{r})$ ) nous oblige à ajouter un potentiel électrostatique  $\delta V^H(\vec{r})$  a l'Hamiltonien qui s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{T} = \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{AN}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.47})$$

Les éléments de matrice des deux premiers operateurs nécessitent uniquement un calcul d'intégrales à deux centres [23]. Elles sont calculées dans l'espace réciproque et

tabulées en fonction des distances inter-atomiques. Les autres termes sont des potentiels que l'on calcule dans un maillage tridimensionnel de l'espace direct.

L'énergie totale de Kohn-Sham [8] peut s'écrire comme la somme d'une énergie de bandes et de termes correctifs, dus au fait qu'un électron est compte deux fois dans les sommations. Le terme de bandes est la somme des énergies correspondant aux états occupés  $\psi_i$ :

$$E^{BS} = \sum n_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu\rho\nu\mu} = Tr(H\rho) \quad (\text{II.48})$$

Où les indices sur les spins et les vecteurs  $k$  sont omis pour la clarté de la rédaction. A la convergence, les  $\psi_i$  sont simplement les vecteurs propres de l'Hamiltonien. Les termes correctifs sont des fonctionnelles simples de la densité de charge électronique et des positions atomiques. L'énergie totale de Kohn-Sham peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu\rho\nu\mu} - \frac{1}{2} \int V^H(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \int (\epsilon^{xc}(\vec{r}) - V^{xc}(\vec{r}))\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (\text{II.49})$$

où  $I$  et  $J$  sont les indices des atomes,  $R_{IJ} = |R_J - R_I|$ ,  $Z_I, Z_J$  sont les charges ioniques et  $\epsilon^{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ , la densité d'énergie d'échange et de corrélation.

## 2.6 Calcul de force et optimisation de structures

Le principe de la dynamique moléculaire est d'étudier la transformation au cours du temps d'un système de  $N$  atomes en interaction (molécule individuelle, solide, liquide ou gaz) en suivant l'évolution de la position et de la vitesse de chaque particule  $I$  ( $I = 1, \dots, N$ ). La structure électronique d'un matériau doit normalement être obtenue de façon autocohérente, position des atomes comprise. Cela passe nécessairement par une optimisation de la géométrie du système, qui consiste à trouver la structure atomique d'équilibre en minimisant son énergie par rapport aux positions individuelles des atomes qui le constituent. En résolvant plus particulièrement l'équation différentielle dérivée de la seconde loi de Newton

$$\vec{F} = M_I \vec{a} = M_I \frac{d^2}{dt^2} \vec{R}_I \quad (\text{II.50})$$

Les différentes configurations successives sont obtenues.



Le problème qui se pose alors est, comment exprimer les potentiels d'interaction entre les atomes ?

Pour répondre à cette question, de nombreux modèles ont été développés pour tenter de décrire de façon la plus réaliste possible les interactions entre particules lors des simulations. On peut regrouper ces modèles en deux catégories principales : les modèles paramétrés (ou classiques) et les modèles ab-initio.

Les modèles de dynamique moléculaire classique utilisent des fonctions analytiques contenant des paramètres ajustés aux valeurs expérimentales pour exprimer les potentiels d'interaction entre les atomes. Une fois ces potentiels semi-empiriques obtenus, on calcule, analytiquement et d'une façon directe, les forces agissantes sur chaque atome. L'avantage de ces modèles est qu'ils sont relativement peu coûteux en temps de calcul et permettent ainsi de simuler des systèmes contenant un très grand nombre de particules. Toutefois, ces modèles présentent des inconvénients dus au fait que les données expérimentales sont souvent difficilement accessibles, voir inexistantes pour un bon nombre de composés. Les charges ponctuelles  $q$  sont définies de manière unique pour chaque espèce, par conséquent les fluctuations dues aux transferts de charges ne sont pas prises en compte [46]. De plus dans ce type de modèles, lorsqu'il s'agit de simuler des réactions chimiques tels que la rupture ou la formation de liaisons interatomiques, il est impossible d'inclure tous les effets liés à la polarisation.

Les modèles de dynamique moléculaire de type *ab initio* permettent de produire des simulations réalistes et ce, sans introduction de paramètres ajustables. Contrairement, aux méthodes semi-empiriques, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul. La disponibilité de calculateurs de plus en plus puissants ainsi que les développements récents de la théorie des pseudopotentiels pour le calcul de la structure électronique rendent la tâche réalisable.

### Schéma de principe

Le calcul des forces agissantes sur chaque atome, dans un processus de dynamique moléculaire, se fait de la façon suivante :

- a. Déclaration des positions nucléaires initiales  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ .
- b. Détermination de l'état fondamental électronique de ce système de positions données en utilisant les équations de Kohn-Sham.
- c. Calcul des forces agissantes sur les noyaux (considérés comme des particules classiques) à partir du théorème de Hellman-Feynman [47] :

$$F_I = \frac{\partial}{\partial R_i} E\{\psi^0, R\} \quad (\text{II.51})$$

- d. Déplacement des noyaux, puis calcul de l'état fondamental électronique du système avec les nouvelles positions. Refaire ce dernier processus jusqu'à l'annulation des forces.
- e. Une fois le critère de convergence satisfait, on détermine le minimum absolu de l'énergie totale du système, qui correspond à sa géométrie d'équilibre

Une formulation alternative à cette démarche est celle proposée par Car et Parrinello [48]. Elle permet de déterminer la géométrie d'équilibre, sans avoir à calculer l'état fondamental électronique.

Dans cette approche, au lieu de minimiser la fonctionnelle de l'énergie totale à chaque nouvelle configuration nucléaire, une dynamique fictive des orbitales électroniques est introduite, qui permet de suivre adiabatiquement le mouvement des noyaux. Cette procédure est construite de manière à ce que quand les orbitales initiales choisies correspondent à l'état fondamental de la configuration nucléaire initiale, leur évolution se fait en restant approximativement dans l'état fondamental lors de l'évolution de la configuration nucléaire. Il est alors possible décrire le Lagrangien du système (noyaux + orbitales électroniques) et d'en déduire les équations de Newton correspondantes pour le mouvement des orbitales :

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} \psi_\lambda = -H\psi_\lambda + \sum_v \Lambda_{\lambda v} \psi_\lambda \quad (\text{II.52})$$

où les  $\Lambda_{\lambda v}$  sont les multiplicateurs de Lagrange qui assurent l'orthogonalité des fonctions d'onde  $\psi_\lambda$ . Les noyaux quant à eux obéissent à l'équation :

$$M_i \frac{d^2}{dt^2} \vec{R}_i = -\nabla_i E \quad (\text{II.53})$$

Où E correspond à la somme du potentiel coulombien entre les noyaux et de l'énergie totale du système électronique pour les positions nucléaires donnés.

On peut alors utiliser l'algorithme de Verlet [49] pour intégrer ces équations de mouvement. D'autres algorithmes de minimisation plus rapides sont couramment utilisés de nos jours. On citera notamment la méthode de la descente optimale (steepest descent) et la méthode des gradients conjugués (conjugate gradient).

## 2.7 Le Transport Dans Des Systèmes Hors Equilibre

### 2.7.1 Les fonctions de Green hors équilibre(NEGF).

Le problème de transport des systèmes ouverts réside dans sa dimension infinie non périodique où son Hamiltonien est non hermitien. Ce problème peut être résolu en utilisant la fonction de Green retardée pour décrire l'ensemble des équations du système

$$[\epsilon^+ \mathcal{S} - \mathcal{H}] \mathcal{G}^R(E) = I \quad (\text{II.54})$$

Où  $I$  est une matrice unitaire de dimension infini,  $\epsilon^+ = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} E + i\delta$  et  $E$  est l'énergie. La même équation peut être écrite de la forme matricielle (dans ce qui suit on abandonnera l'indice R qui dénote la fonction de Green retardée) :

$$\begin{pmatrix} \epsilon^+ \mathcal{S}_L - \mathcal{H}_L & \epsilon^+ \mathcal{S}_{LM} - \mathcal{H}_{LM} & 0 \\ \epsilon^+ \mathcal{S}_{ML} - \mathcal{H}_{ML} & \epsilon^+ \mathcal{S}_M - \mathcal{H}_M & \epsilon^+ \mathcal{S}_{MR} - \mathcal{H}_{MR} \\ 0 & \epsilon^+ \mathcal{S}_{RM} - \mathcal{H}_{RM} & \epsilon^+ \mathcal{S}_R - \mathcal{H}_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{G}_L & \mathcal{G}_{LM} & \mathcal{G}_{LR} \\ \mathcal{G}_{ML} & \mathcal{G}_M & \mathcal{G}_{MR} \\ \mathcal{G}_{RL} & \mathcal{G}_{RM} & \mathcal{G}_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I_M & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (\text{II.55})$$

Où nous avons subdiviser la matrice de la fonctions de Green  $\mathcal{G}$  dans des blocs infinies représentant l'électrode gauche  $\mathcal{G}_L$  et l'électrode droite  $\mathcal{G}_R$ , et  $\mathcal{G}_{LM}, \mathcal{G}_{RM}$  représentent l'interaction entre la molécule et les électrodes gauche et droite respectivement, et  $\mathcal{G}_{LR}$  représente le phénomène de diffusion entre les électrodes gauche et droite et  $\mathcal{G}_M$  est le bloc fini qui représente la molécule étendue. Nous avons également introduit les matrices  $\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_R$  et  $\mathcal{H}_{LM}$ , et leur blocs de la matrice de recouvrement, correspondant à l'hamiltonien des électrode gauche et droite et la matrice de couplage entre les électrodes et la molécule respectivement.  $\mathcal{H}_M$  est une matrice de dimension  $M \times M$  et  $I_M$  est matrice unité de dimension  $M \times M$ . Les matrices infinies,  $\mathcal{H}_L$  et  $\mathcal{H}_R$  représentent les électrodes et elles ont la forme de bloc diagonale :

$$\mathcal{H}_L = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 \\ \cdots & 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 \\ \cdots & \cdots & 0 & H_{-1} & H_0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.56})$$

Avec des expressions similaires pour la matrice  $\mathcal{H}_R$  et la matrice de recouvrement  $\mathcal{S}$ . Au contraire, la dimensionnalité des matrices de couplage entre les électrodes et la molécule sont infinies dont les éléments sont tous zéro sauf pour le bloc qui couple l'électrode et la molécule. Par exemple, nous avons

$$\mathcal{H}_L = \begin{pmatrix} \vdots \\ 0 \\ H_{LM} \end{pmatrix} \quad (\text{II.57})$$

L'étape cruciale pour résoudre l'équation (II.55) est d'écrire les équation correspondant à la fonction de Green représentant la molécule et les électrodes gauche et droite ensuite évalue la fonction de Green retardée pour la molécule étendue  $G_M^R$ . Ceci peut être fait en faisant les hypothèses suivantes sur le problème de l'électrostatique : la chute de potentiel se produit entièrement à travers la molécule étendue et il n'y a aucun changement à la structure électronique des réservoirs (électrodes) dû au couplage de la molécule, ou par le potentiel externe. Compte tenu du fait que nous pouvons concentrer uniquement sur la région de diffusion (molécule) et traiter l'effet des électrodes en termes d'une interaction efficace. Ceci peut être réalisé en éliminant les degrés de liberté des électrodes par l'interface avec la molécule étendue. Effectivement, On peut renormalise l'Hamiltonien total à l'aide d'une procédure qui peut être démontrée en [54]. L'expression finale de  $G_M^R$  a la forme:

$$G_M^R(E) = [\epsilon^+ \mathcal{S}_M - H_M - \Sigma_L^R(E) - \Sigma_R^R(E)]^{-1} \quad (\text{II.58})$$

Où nous avons introduit les self-énergies retardés pour les électrodes gauche et droite

$$\Sigma_L^R(E) = (\epsilon^+ \mathcal{S}_{ML} - H_{ML}) G_L^{0R}(E) (\epsilon^+ \mathcal{S}_{LM} - H_{LM}) \quad (\text{II.59})$$

Et

$$\Sigma_R^R(E) = (\epsilon^+ \mathcal{S}_{MR} - H_{MR}) G_R^{0R}(E) (\epsilon^+ \mathcal{S}_{RM} - H_{RM}) \quad (\text{II.60})$$

Ici  $G_L^{0R}(E)$  et  $G_R^{0R}(E)$  sont les fonctions de Green retardées du surfaces des l'électrode, c'est-à-dire les fonctions de Green retardées évaluées à la surface des l'électrode voisins à la molécule étendue lorsque celle-ci est découplée de l'électrode. Évidemment  $G_L^{0R}(G_R^{0R})$  correspond au bloc inférieur droit (gauche supérieure) de la fonction de Green retardé pour l'ensemble des électrodes semi-infinies gauche (droite). Ce sont tout simplement

$$\mathcal{G}_L^{0R}(E) = [\epsilon^+ \mathcal{S}_L - \mathcal{H}_L]^{-1} \quad (\text{II.61})$$

Et

$$\mathcal{G}_R^{0R}(E) = [\epsilon^+ \mathcal{S}_R - \mathcal{H}_R]^{-1} \quad (\text{II.62})$$

Note que  $\mathcal{G}_L^{0R}(G_R^{0R})$  n'est pas la même que  $G_L^R(G_R^R)$  défini dans l'équation (II.55). Le fait que le premier est le la fonction de Green d'électrode semi-infini isolée, alors que Ces derniers sont les mêmes quantités pour les électrodes attachées à la région de diffusion. Mais surtout

on n'a pas besoin de résoudre les équations (II.61) et (II.62) pour calculer les fonctions de Green de surface des électrodes. Cependant il existe une méthode pour éviter l'inversion de la matrice infinie dans la référence [54].

Terminons cette section avec quelques commentaires sur les résultats obtenus. La fonction de Green retardée  $G_M^R$  contient toutes les informations sur la structure électronique de la molécule étendue attaché aux électrodes. Dans sa forme étroite donnée par l'équation (II.58) c'est tout simplement la fonction de Green retardé associée à la Matrice de Hamiltonien effectif  $H_{eff}$ .

$$H_{eff} = H_M + \Sigma_L^R(E) + \Sigma_R^R(E) \quad (\text{II.63})$$

Notons que  $H_{eff}$  n'est pas un Hermitien puisque les self-énergies ne sont pas des matrices Hermitiennes. Cela signifie que le nombre total de particules dans la molécule étendue n'est pas conservé, comme prévu par la présence des électrodes. En outre, depuis que le  $G_M^R$  contient toutes les informations sur la structure électronique de la molécule étendue en équilibre avec les électrodes, il peut être directement utilisé pour extraire la conductance  $G$  à une tension de polarisation externe nulle. En fait on peut simplement appliquer la relation de Fisher-Lee [50, 59] et obtenir :

$$G = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R] \quad (\text{II.64})$$

Où

$$\Gamma_\alpha = i[\Sigma_\alpha^R(E) - \Sigma_\alpha^R(E)^\dagger] \quad (\text{II.65})$$

( $\alpha = L, R$ ) Dans l'équation (II.64), toutes les quantités sont évaluées à l'énergie de Fermi  $E_F$ . Il est évident que  $\text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R](E)$  est tout simplement le coefficient de transmission total en fonction de l'énergie ( $E$ ) obtenu de la théorie de diffusion standard [56].

### 2.7.2 L'état Stationnaire et self-consistent procédure

Prenons maintenant le cas où les éléments de la matrice de l'hamiltonien du système sont pas connus explicitement, mais seulement leur dépendance fonctionnelle sur la densité de charge  $n(\vec{r})$ ,  $\mathcal{H} = \mathcal{H}[n]$ , est connue. C'est le cas le plus courant en champ moyen standard, c'est-à-dire la théorie de la structure électronique, tels que la DFT [77, 78]. Si

aucune polarisation externe n'est appliquée au dispositif (limite de réponse linéaire) l'hamiltonien du système peut être tout simplement obtenu à partir des procédures de calculs de la DFT standard en équilibre décrite dans les sections précédentes. Toutefois, lorsqu'une polarisation externe  $V$  est appliquée, la distribution de la charge dans la molécule étendue diffère de celle à l'équilibre depuis que la charge nette et la polarisation électrique tous les deux sont affectées par la polarisation externe. Cela permettra de déterminer un nouveau profil du potentiel électrostatique avec des propriétés de diffusion différentes. Ces modifications affecteront uniquement la molécule étendue, car les électrodes préservent la neutralité de la charge locale. Cela signifie que la densité de charge et donc l'Hamiltonien des électrodes ne sont pas modifiés par la polarisation externe appliquée. Comme nous l'avons discuté au début le seul effet de la polarisation externe sur la courant/tension des électrodes est le déplacement rigide des énergies des sites ceux-ci. Alors l'hamiltonien prend la forme suivante :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_L + \mathcal{S}_L eV/2 & \mathcal{H}_{LM} & 0 \\ \mathcal{H}_{ML} & \mathcal{H}_M & \mathcal{H}_{MR} \\ 0 & \mathcal{H}_{RM} & \mathcal{H}_R - \mathcal{S}_R eV/2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.66})$$

Notons que les matrices de couplage entre les électrodes et la molécule étendue ne sont également pas modifiées par la polarisation externe, depuis que la construction de la densité de charge des surfaces des plans de la molécule étendue à l'interface correspond exactement aux électrodes. L'hamiltonien de la molécule étendue :

$$\mathcal{H}_M = \mathcal{H}_M[n] \quad (\text{II.67})$$

Dépend de la matrice densité, qui est calculée à l'aide de la fonction de Green [50, 51, 52, 53, 55, 57, 58]

$$D_M = \frac{2}{2\pi i} \int dE G_M^<(E) \quad (\text{II.68})$$

Alors, une procédure doit être conçue pour calculer cette quantité.

En équilibre,  $G_M^<(E) = 2i\text{Im}[G^R(E)]f(E - \mu)$  alors il est seulement nécessaire de considérer la fonction de Green retardée, donnée par l'équation (II.58) hors d'équilibre, cependant, la présence des électrodes établit une population hors équilibre dans la molécule étendue et  $G_M^<$  n'est plus égal à  $2i\text{Im}[G^R(E)]f(E - \mu)$ . Alors le formalisme de fonction de Green hors équilibre [50, 51, 52, 53, 57, 58] fournit une expression correcte (voir le référence [55]).

$$G_M^<(E) = iG_M^R(E)[\Gamma_L f(E - \mu_L) + \Gamma_R f(E - \mu_R)]G_M^{R\dagger}(E) \quad (\text{II.69})$$

Où  $\mu_{L/R} = \mu \pm eV/2$ ,  $f(x)$  est la fonction de Fermi donnée à une température  $T$ .

$$\Sigma_{L/R} = \Sigma_{L/R}(E) \quad (\text{II.70})$$

Et

$$\Gamma_{L/R} = \Gamma_{L/R}(E) \quad (\text{II.71})$$

Notre principale hypothèse sur les électrodes est que l'effet de la polarisation externe induit un rigide déplacement dans la structure électronique, d'où il est facile de voir que:

$$\Sigma_{L/R}(E, V) = \Sigma_{L/R}(E \mp eV/2, V = 0) \quad (\text{II.72})$$

Et par conséquent

$$\Gamma_{L/R}(E, V) = \Gamma_{L/R}(E \mp eV/2, V = 0) \quad (\text{II.73})$$

En d'autres termes, nous pouvons calculer les self-énergies et les matrices  $\Gamma$  pour une polarisation externe nulle et appliquer un déplacement de  $\mp eV/2$  de la structure électronique pour imiter la polarisation externe appliquée.

Enfin  $G_M^R(E)$  est donné à nouveau par l'équation (II.58) où nous remplaçons maintenant  $\Sigma_{L/R}(E)$  avec  $\Sigma_{L/R} = \Sigma_{L/R}(E \pm eV/2)$ .

La self-consistent procédure est comme se suit. Tout d'abord une densité de charge initiale est utilisée pour calculer des  $H_M$  à partir de l'équation (II.67).

$$n^0(\vec{r}) = \langle \vec{r} | D_M^0 | \vec{r} \rangle \quad (\text{II.74})$$

Puis  $\Gamma_L$ ,  $\Gamma_R$  et  $G_M^R$  sont calculées à partir des équations (II.72), (II.73) et (II.58). Ces quantités sont utilisées pour calculer  $G_M^<$  dans l'équation (II.69), qui est alimenté par l'équation (II.68) pour trouver une nouvelle densité. Ce processus est itéré jusqu'à ce qu'une solution auto-cohérente " **self-consistent** " est obtenue, qui est alors :

$$\text{Max} \| D_M^j - D_M^{j+1} \| < \delta \quad (\text{II.75})$$

Où  $\delta \ll 1$  est un paramètre de tolérance.

Enfin, le courant  $I$  peut être calculé à l'aide de [60] :

$$I = \frac{e}{h} \int dE \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R] (f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)) \quad (\text{II.76})$$

Où le terme  $\text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R]$  représente le coefficient de transmission :

$$T(E, V) = \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R] \quad (\text{II.77})$$

## 2.8 Conclusion

L'approche DFT développée par Hohenberg et Kohn permet, par l'intermédiaire de la méthode de Kohn-Sham, de transformer un gaz électronique réel en interaction en un gaz électronique fictif sans interaction. La justification physique de cette démarche réside dans l'introduction d'un potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}(r)$  subi par le gaz électronique fictif qui permet de compenser les effets purement quantiques d'échange et de corrélation qui ne sont pas pris en compte par les fonctions d'onde mono-électroniques  $\phi_j(r)$  contrairement à la fonction d'onde multiélectroniques  $\Psi \{(r_j)\}$ .

La résolution itérative des équations de Kohn-Sham permet de calculer la densité électronique du gaz fictif qui doit être égale, dans l'état fondamental, à la densité électronique du gaz réel  $\rho_0(r)$ . D'après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, les propriétés physiques du gaz réel à l'état fondamental, en particulier  $E[\rho_0]$ , sont alors parfaitement connues.

Il faut cependant toujours garder à l'esprit que les résultats obtenus par cette méthode sont en toute rigueur approchés puisqu'il n'existe à l'heure actuelle aucun moyen de déterminer  $V_{XC}(r)$  de façon exacte.

La DFT peut être appliquée à priori à n'importe quel atome ou groupement d'atomes en particulier les réseaux cristallins. En principe la méthode de Kohn-Sham permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique associé à un ou plusieurs atomes en tenant compte de l'ensemble des électrons du système ; ce type de calcul est dit "tout électrons". En pratique, on cherche souvent à limiter le nombre de fonctions d'onde  $\phi_j(r)$  (donc d'électrons) à prendre en compte pour diminuer les temps de calcul tout en gardant une description physique acceptable du gaz électronique.

Dans la suite de cet exposé nous allons introduire la notion de Pseudo-Potentiel qui permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.



## 2.9 Bibliographie

- [1] (en) E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 28, n° 6, **1926**, p. 1049-1070  
(DOI 10.1103/PhysRev.28.1049)
- [2] (fr) Il s'agit ici de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.
- [3] D. V. Porezag, M. R. Pederson, and A. Y. Liu. Importance of nonlinear core corrections for density-functional based pseudopotential calculations. *Phys. Rev. B*, 60 :14132–14139, 1999.
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Ann. Phys.* 84 :457–488, 1927.
- [5] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I – theory and methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 :89–110, 1928.
- [6] V. Fock. Näherungsmethode zur losung des quanten-mechanischen ehrkörperprobleme. *Z. Phys.*, 61:126–148, 1930.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 136 :864–871, 1964.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [9] L. Hedin and B. I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 4 :2064–2083, 1971.
- [10] D. M. Ceperley, G. V. Chester, and M. H. Kalos. Exact calculations of the ground state of model neutron mater. *Phys. Rev. D*, 13 :3208–3213, 1976.
- [11] U. Von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 5 :1629–1642, 1971.
- [12] N.W. Aschroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Hold Saunder, Philadelphia, 1976.
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, 1976.
- [14] P. Ghosez. First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, Belgique, 1997.

- [15] D. Sánchez-Portal, B. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. *Int. J. Quan. Chem.*, 65 :453–461, 1997.
- [16] P. Ordejón, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin. Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size. *Phys. Rev. B*, 48 :14646–16649, 1993.
- [17] P. Ordejón, D. A. Drabold, R. M. Martin, and M. P. Grambach. Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 51 :1456–1474, 1995.
- [18] P. Ordejón. Order-n tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics. *Comp. Mat. Science*, 12 :157–191, 1998.
- [19] S. Goedecker. Linear scaling electronic structure methods. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1085–1123, 1999.
- [20] G. Poulet. Phénomènes d’hydratation des aluminophosphates : étude couplée expérience - théorie. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, France, 2003.
- [21] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40 :3979–3995, 1989.
- [22] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler. Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results. *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :3859–3880, 1996.
- [23] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :2745–2779, 2002.
- [24] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 215 :809–817, 1999.
- [25] S. Huzinaga et al. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Elsevier : Berlin, 1984.
- [26] K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. V. Porezag, Z. Hajnal, and Th. Frauenheim. Density-functional-based predictions of raman and ir spectra for small si clusters. *Phys. Rev. B*, 55 :2549–2555, 1997.
- [27] A. Briley, M. R. Pederson, K. A. Jackson, D. C. Patton, and D. V. Porezag. Vibrational frequencies and intensities of small molecules : All-electron,

- pseudopotential, and mixed-potential methodologies. *Phys. Rev. B*, 58 :1786–1793, 1998.
- [28] J. R. Chelikowsky and S. G. Louie. First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids : Application to diamond. *Phys. Rev. B*, 1984 :3470–3481, 29.
- [29] R. W. Jansen and O. F. Sankey. Ab initio linear combination of pseudo-atomic-orbital scheme for the electronic properties of semiconductors : Results for ten materials. *Phys. Rev. B*, 36 :6520–6531, 1987.
- [30] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad. Finite-difference-pseudopotential method : Electronic structure calculations without a basis. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :1240–1243, 1994.
- [31] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad. Higher-order finite-difference pseudopotential method : An application to diatomic molecules. *Phys. Rev. B*, 50 :11355– 1364, 1994.
- [32] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, X. Jing, K. Wu, and Y. Saad. Molecular dynamics with quantum forces : Vibrational spectra of localized systems. *Phys. Rev. B*, 53 :12071–12079, 1996.
- [33] <http://www.abinit.org>.
- [34] <http://www.fysik.dtu.dk/dacapo.html>.
- [35] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, 1990.
- [36] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54 :1703–1710, 1996.
- [37] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from h to rn. *Phys. Rev. B*, 58 :3541–3662, 1998.
- [38] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [39] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work : From h to pu. *Phys. Rev. B*, 26 :4199–4228, 1982.
- [40] D. R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 40 :2980–2987, 1989.
- [41] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494–1497, 1979.

- [42] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 13 :L189–94, 1980.
- [43] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48 :1425–1428, 1982.
- [44] P. E. Blöchl. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 41 :5414–5416, 1990.
- [45] N. J. Ramer and A. M. Rappe. Designed nonlocal pseudopotentials for enhanced transferability. *Phys. Rev. B*, 59 :12471–12478, 1999.
- [46] S. Le Roux. Étude par dynamique moléculaire ab-initio des verres de chalcogénures  $\text{GeS}_2$  et  $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$   $\text{M} = \text{Na}, \text{Ag}$ . PhD thesis, Université de Montpellier II, 2008.
- [47] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe. *Computational Materials Science : From ab initio to Monte Carlo Methods*. Springer-Verlag : Berlin Heidelberg, 1999.
- [48] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471–2474, 1985.
- [49] L. Verlet. Computer "Experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159 :98–103, 1967.
- [50] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995).
- [51] H. Haug and A. P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors* (Berlin, 1996).
- [52] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James, *J. Phys. C* 5, 21 (1972).
- [53] J. Ferrer, A. Martín-Rodero, and F. Flores, *Phys. Rev. B* 38, 10113 (1988).
- [54] S. Sanvito, C. J. Lambert, J. H. Jefferson, and A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. B* 59, 11936 (1999).
- [55] A. R. Rocha, V. M. G. Suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, *Phys. Rev. B* 73, 085414 (2006).
- [56] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* 31, 6207 (1985).
- [57] L. Kadanoff and G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (W.A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1962).
- [58] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* 20, 1018 (1965).

- [59] D. Fisher and P. Lee, Phys. Rev. B 23, 6851 (1981).
- [60] Y. Meir and N. S. Wingreen, Phys. Rev. Lett. 68, 2512 (1992).

A decorative graphic of a scroll with a black outline and a grey shadow on the right side. The scroll is oriented horizontally and contains the chapter title and subtitle.

**Chapitre III**

Discussion et Interprétation des Résultats

### 3 Chapitre III

#### 3.1 Introduction

La découverte de l'électroluminescence dans le PPV [1] et l'émission de lumière bleue à partir du PPP en 1990 [2], a suscité un regain d'intérêt pour les polymères semi-conducteurs conjugués notamment pour leurs applications en électronique et optoélectronique. Ces polymères conjugués sont des matériaux qui se présentent sous une forme moléculaire simple, unidimensionnelle qui peut être arrangée dans les trois directions de l'espace pour former une structure cristalline. Cette disposition permet d'étudier leurs différentes propriétés (structurales, électroniques et optiques) à la fois, dans le cas d'une chaîne isolée et à l'état cristallin. Les propriétés intéressantes de ces polymères proviennent essentiellement de la présence des liaisons doubles conjuguées ainsi que de la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne. Aussi, un effort considérable a été consacré à la compréhension des propriétés fondamentales de cette classe de matériaux ainsi que le développement de dispositifs efficaces basés sur ce type de polymères. Théoriquement, il est difficile d'étudier les propriétés électroniques de ces systèmes et leurs propriétés ne sont pas entièrement comprises. Ce sont essentiellement des matériaux complexes où le désordre structural joue un rôle majeur dans la détermination de leurs propriétés physiques. Les connaissances limitées des mécanismes microscopiques de transport de charge et de recombinaison rendent en général, les démarches insatisfaisantes pour améliorer les performances des dispositifs à base des polymères conjugués. Dans les dernières années, les dispositifs électroniques moléculaires ont attiré beaucoup d'attention. plusieurs types des dispositifs électroniques moléculaires même des dispositifs à une seule molécule organique comme C60 [3,4,5,6], les polymères conjugués [7,8], les clusters [9] les nanotubes de carbone (NTC) [10,11], et les nano-rubans de graphène (GNRs) [12,13] ont été largement étudiés et appliqués dans la fabrication de dispositif à l'échelle de nanomètre. Dans ces dispositifs, des effets quantiques intéressants tels que les caractéristiques de seul-électron "single-electron characteristic" [14], le blocage de Coulomb [15] et de rectification moléculaire [16,17] ont été trouvés théoriquement et expérimentalement. En particulier, Le polythiophène (et ses dérivés et autres polymères conjugués), comme une structure à une dimension 1D, a suscité un grand intérêt depuis sa préparation réussie en 1980 [18]. En raison de ses propriétés mécaniques uniques structurales, et électroniques, le polythiophène et ses dérivés ont été réalisés comme des matériaux importants pour des nombreuses études théoriques et des applications prometteuses. Les molécules de polymère comme oligo (phénylène éthyène) (OPE) [19, 20] Et le poly (para-phénylène éthyène) (PPE) [7,21]

ont été largement étudiés en raison de leur haute conductivité. Hu et al. ont également réussi à fabriquer une jonction de polymère auto-assemblés moléculaire basée sur TA-PBE d'environ 18 nm de longueur et ils ont constaté que la courbe I-V de cette jonction moléculaire a quelques fonctionnalités très périodiques, reproductible, et identique par étapes graduée lorsque la polarisation est supérieur à 3 V [21]. À partir des travaux précédents [22,23], il est démontré que la conductivité diminue avec l'augmentation de la longueur des molécules.

Avant d'exposer, dans le dernier chapitre, les propriétés électroniques, électriques et élastiques du Polythiophène, nous allons, tout d'abord, étudier leurs propriétés structurales. Les paramètres géométriques d'une molécule peuvent être déterminés expérimentalement en utilisant soit des techniques de diffraction : Rayons X, Electrons Neutrons, soit la spectroscopie microondes (pour les petites molécules). Dans notre travail nous avons obtenu les paramètres géométriques de ces molécules par le calcul. Pour cela nous calculons l'énergie de la molécule puis nous optimisons la valeur de cette énergie en imposant à tous les paramètres géométriques  $q_i$  de la molécule, la condition  $\delta E / \delta q_i = 0$ . Pour tout objet (cristal, molécule), on peut définir les paramètres géométriques qui caractérisent les positions des atomes les uns par rapport aux autres. Pour cela on détermine soit les coordonnées cartésiennes,  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  de chaque atome  $i$ , soit les coordonnées internes  $q_i$  qui sont les plus " parlantes " car elles représentent dans la molécule, les longueurs des liaisons les angles de liaison.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus concernant les propriétés structurales et électroniques d'une chaîne isolée de polythiophène. En suite en se basant sur le formalisme de la fonction de Green hors équilibre on étudiera le transport dans la jonction moléculaire constitué de  $n = 6$  de monomère de polythiophène placées en contact avec deux électrodes de même matériaux. Puis, nous étudions les effets de la déformation axiale sur les caractéristiques (I-V) de nanofil du polythiophène (qu'on notera par la suite PT). Finalement, on aboutira par conclure les points essentiels qui résumant en tout le travail de ce chapitre.

### 3.2 Code SIESTA

Au cours des deux dernières décennies, les calculs de premiers principes dans différents domaines de Physique, Chimie, Sciences des Matériaux, et récemment en Géologie et en Biologie, ont été élargis d'une façon spectaculaire. Ce succès est dû en même temps, à l'amélioration régulière de l'outil informatique et au développement continu des



méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Parmi ces méthodes on cite la méthode SIESTA qui élargit de plus en plus ses domaines d'application. Pour mener à bien les travaux présentés dans cette mémoire, nous avons utilisé cette dernière (SIESTA) qui repose sur la dynamique moléculaire. Elle a été développée par un groupe de chercheurs espagnols à partir de 1995 [24]. Le code SIESTA partage de nombreuses caractéristiques avec les autres codes utilisant les pseudopotentiels (exemple : ABINIT), cependant, il y a quelques différences qui en font un code mieux adapté aux systèmes comprenant un très grand nombre d'atomes par maille, comme ses initiales l'indiquent bien. C'est un code basé sur le formalisme de la DFT, il peut utiliser pour le problème d'échange et corrélations entre électrons, l'approximation de la densité locale (LDA-LSDA) [25] ainsi que l'approche du gradient généralisé (GGA) [26]. Les électrons de valence de chaque type d'atome sont décrits par des pseudopotentiels à norme conservée [27] qui se factorisent selon la méthode de Kleinman et Bylander [28]. De plus, ces pseudopotentiels tiennent compte des effets relativistes et des corrections de cœur (NLCC) [29]. Le problème à une particule est ainsi résolu en utilisant comme base une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Le calcul numérique ne permet aucune restriction dans le traitement de la partie radiale des fonctions d'onde. Celles-ci sont, cependant, annulées à partir d'un certain rayon de confinement  $r_c$  permettant un recouvrement orbital limité. Ceci conduit à l'obtention des matrices de recouvrement avec un maximum d'éléments non diagonaux nuls, facilitant ainsi la résolution numérique des équations correspondant aux différentes interactions. Il est également possible d'utiliser des bases d'orbitales multiples- $\zeta$  et polarisées. La méthode SIESTA utilise aussi les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace, et ainsi, les amas (clusters), molécules, les chaînes, les défauts, les surfaces et interfaces, sont traités en utilisant la technique de la supercellule dont nous parlerons dans les chapitres suivants.

Le travail a donc été orienté dans l'optique classique en simulation, c'est à dire de maximiser le rapport précision/durée des calculs sur ces systèmes. L'impact de certains paramètres de base a été évalué :

- a. Précision de la description de la structure électronique dans la DFT
- b. Fonctionnelle de Harris « HARRIS » (non auto-cohérente)
- c. On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :
- d. Approximation locale de la densité « LDA »

- e. Base de développement des orbitales pseudo-atomiques : Double orbitales radiales + orbitales de polarisation « DZP »
- f. Les pseudo-potentiels sont manipulés sur une grille définie dans l'espace réel et dont la finesse est déterminée par un paramètre appelé MeshCutoff. Celui-ci peut être relié à la transformée de Fourier du pseudo-potential par la relation:  $\text{MeshCutoff} = (q_{\text{max}})^2$  où  $q_{\text{max}}$  est le vecteur d'onde maximum de l'onde plane dans l'espace réciproque.
- g. Durant ces tests nous avons testé l'influence de ce paramètre pour des valeurs comprises entre 5 et 150 Rydberg.

### 3.2.1 Pseudo-potentiels

Au début du travail de cette thèse nous commençons par générer de pseudo-potentiels pour les atomes de carbone, d'hydrogène et de soufre, Pseudo-potentiels que nous pensions capables de décrire convenablement les propriétés structurales des polymères conjugués. La génération de pseudo-potentiels utilisables dans des calculs effectués avec le code SIESTA se fait à l'aide du code ATOM (livré avec le code SIESTA). Des pseudo-potentiels à norme conservée [30, 31, 32] sont utilisés sous la forme purement non-locale du formalisme de Kleinman-Bylander [33] pour décrire les états de coeur. Les principaux paramètres à prendre en compte lors de la création d'un pseudo-potential sont les rayons de coupure des différentes orbitales atomiques. Ces rayons de coupure ( $r_c(s), r_c(p), r_c(d) \dots$ ) permettent de définir la frontière entre la « douceur » et la transférabilité du pseudo-potential. Plus  $r_c$  est grand et plus le pseudo-potential est « doux », inversement plus  $r_c$  est petit et plus le pseudo-potential est « dur ». Le jeu de pseudo-potentiels C/H/S ayant permis d'obtenir les résultats les plus probants quant à la description de la structure du polythiophène de formule  $(C_4H_3S)_n$  est présenté dans la (Figure III.1):

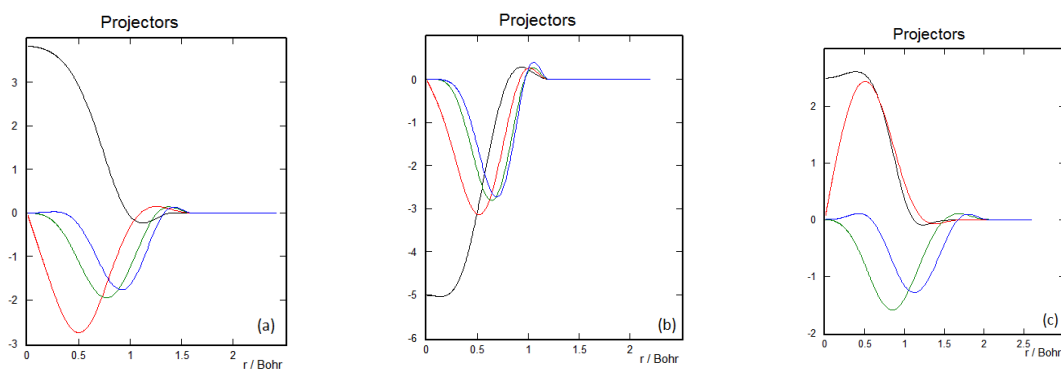


Figure III.1 : La projection des orbitales de valence s,p,d,f des atomes a) le carbone ,b) l'hydrogène, c) le Soufre

### 3.2.2 Les orbitales pseudo-atomiques

Dans le cadre de l'utilisation de SIESTA, la fonction d'onde du système est développée sur une base localisée par une combinaison linéaire des orbitales atomiques. En effet l'utilisation des pseudo-potentiels sous la forme présentée précédemment impose un choix de base d'orbitales de type pseudo-atomique. Les orbitales pseudo-atomiques sont strictement confinées et par conséquent nulles au-delà d'un certain rayon noté  $r_c$ . Les orbitales sont décrites suivant une méthode dérivée [34] de la méthode de séparation des orbitales de valence ou « split-valence » [35] usuelle en chimie quantique, on parle alors de bases d'orbitales multiples. Les bases standard disponibles avec le code sont les bases simples et doubles sur lesquelles peuvent se greffer des orbitales de polarisation en rajoutant à la couche de valence des fonctions de nombre quantique le supérieur. La base se déplace avec l'atome central étudié, ce qui n'est pas le cas en ondes planes. Il faut alors compenser cet effet (on parle de force de Pulay [36]).

### 3.3 Test De Convergence

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre MeshCutoff et le nombre de points K assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de MeshCutoff égale à 150 Ry et on varie les valeurs du nombre de points k allant de 10 à 100, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure III.2) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points K. Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 15 points dans la première zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation LDA voir (tableau III.1).

Après la détermination du nombre de points K, on fixe cette dernière à la valeur de 15 et on varie MeshCutoff de 5 à 150 à pas de 10 Ry, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure III.3) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de MeshCutoff. Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 100 en utilisant l'approximation LDA.

Les paramètres optimisés que nous allons utiliser dans notre calcul sont donnés dans le tableau III.1.

| polythiophène   |  |          |          |
|---|--|----------|----------|
| les rayons de coupure   | <b>S</b>   | <b>C</b> | <b>H</b> |
| rc(s)   | 1.7  | 1.6      | 1.2      |
| rc(p)   | 2.2  | 1.6      | 1.2      |
| rc(d)   | 2.2  | 1.6      | 1.2      |
| rc(d)   | 2.2  | 1.6      | 1.2      |
| <b>Méthode de calcul de l'échange-corrélation de Pseudo-Potentiel</b> | ca : pour "Ceperley-Alder LDA"   |          |          |
| K-Points  | 15   |          |          |
| Energie de Cutoff   | 75   |          |          |
| Configuration électronique  | C:[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup><br>S : [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup><br>H : 1s <sup>1</sup> |          |          |

**Tableau III.1** : choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour polythiophène.

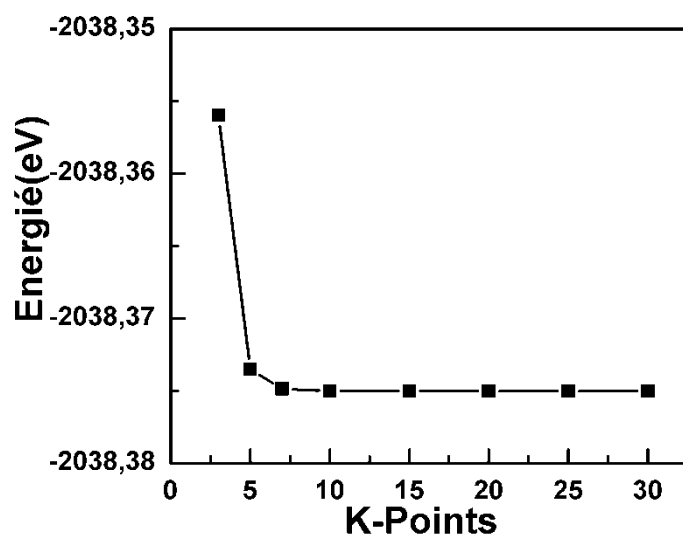


Figure III.2 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.

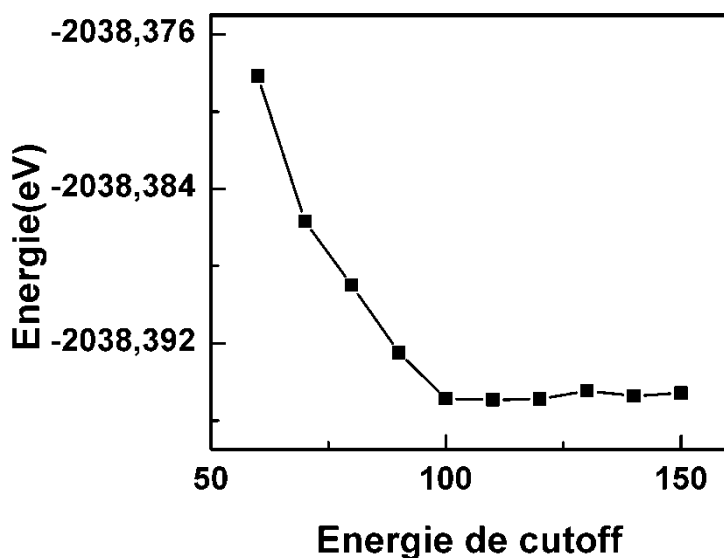


Figure III.3 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction de l'énergie de Cutoff en utilisant la LDA.

### 3.4 Propriétés structurales du Polythiophène

Dans tous les calculs théoriques, la détermination de l'état fondamental est essentielle avant de passer à l'étude des propriétés physiques en général. Pour ce faire nous avons optimisé, par dynamique moléculaire, la géométrie de la molécule de Polythiophène. Dans le tableau III.2, nous avons présenté nos résultats concernant la géométrie optimisée du Polythiophène avec la méthode SIESTA basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en comparaison avec d'autres calculs. Sur la figure III.4 (a), nous avons représenté le squelette carboné seul pour illustrer la numérotation utilisée dans ce travail pour les atomes de Carbone de la molécule de Polythiophène.

Les longueurs de liaisons que nous avons obtenue pour les groupements C = C et C-H du Polythiophène est en bon accord avec les résultats expérimentaux [37] et les résultats de K. Dguigui et al.[38] qui utilisent les fonctionnelles BLYP (Becke's Lee Yang and Parr's) et B3LYP (Becke's Lee Yang and Parr's). On constate d'après le tableau 4.1 que les géométries optimisées avec les méthodes incluant la corrélation sont différentes de celles obtenues avec la méthode Hartree-Fock pour les différentes bases. Nos calculs donnent une valeur relativement faible (1.469 °A) de la liaison simple (C2-C3) comparativement aux résultats obtenus par d'autres méthodes présentées dans ce tableau. On note aussi des différences remarquables concernant les angles de torsion (C1-C2-C3-C8). Les calculs que nous avons effectués sur la géométrie du Polythiophène montrent que l'état fondamental

correspond à une géométrie plane. Cette conformation plane a été aussi obtenue par K. Dguigui et al.[39] qui ont utilisé une méthode basée sur la DFT.

| <b>Paramètre</b>   | <b>LDA</b> | <b>RHF</b> | <b>EXP</b> | <b>err</b> |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Monomère</b>    |            |            |            |            |
| <b>Bond length</b> |            |            |            |            |
| $S_1 - C_2$        | 1.705      | 1.725      | 1.714      | 0.009      |
| $C_2 - H_6$        | 1.098      | 1.071      | 1.078      | 0.02       |
| $C_3 - C_4$        | 1.409      | 1.437      | 1.423      | 0.014      |
| $C_4 - C_5$        | 1.385      | 1.345      | 1.370      | 0.015      |
| $C_5 - C_6$        | 1.437      | -          | -          | -          |
| <b>Bond angle</b>  |            |            |            |            |
| $S_1C_2C_3$        | 111.72     | 111.82     | 111.50     | 0.22       |
| $C_2C_3C_4$        | 112.39     | 112.53     | 112.65     | 0.26       |
| $C_4C_3H_7$        | 124.54     | 123.78     | 124.23     | 0.31       |

**Tableau III.2 :** Données théoriques et expérimentales de la géométrie du Pt. Les distances sont en Angström et les angles en degrés. La numérotation des atomes est donnée sur la figure III.4 à droite

L'approximation de la supercellule permet l'utilisation du théorème de Bloch pour les systèmes qui ne sont pas périodiques comme les molécules, les surfaces et les défauts dans les cristaux. Elle consiste à mettre le système dans une supercellule qui est répétée périodiquement dans les trois directions (voir figure III.4 (b)). Pour les calculs impliquant des molécules ou des polymères, une région vide est incluse dans le but d'annuler les interactions entre la molécule et ses images qui se reproduisent périodiquement. L'expérience montre qu'un vide de 8 à 10 °Å dans les trois directions est suffisant pour avoir une bonne isolation des molécules. Nous avons utilisé une supercellule orthorhombique de dimensions a, b et c pour la chaîne infinie isolée Polythiophène. Les deux paramètres a et b de la supercellule sont fixés à 13 et 12 °Å respectivement ce qui isole la molécule de ses répliques de 6 °Å de chaque cote en X et Y. Ces deux valeurs ont été obtenues par une minimisation indépendante. Le paramètre c, est lui, à ajuster dans le but de minimiser l'énergie totale de la chaîne. La cellule unitaire contient deux molécules de Polythiophène (double motif). La technique d'optimisation consiste à varier le paramètre c en dilatant et en comprimant la supercellule et à calculer l'énergie totale du système. Sur les figures III.5 nous avons représenté l'énergie totale en fonction du paramètre c de la cellule, Les résultats

obtenus montrent que la valeur de  $c$  qui donne une énergie minimale est de  $7.81 \text{ \AA}$ . Nous donnons également, dans le tableau III.3, les paramètres de maille d'équilibre correspondant au chaîne, comparés à d'autres résultats ab initio de type pseudopotentiels [40]. Le résultat est en bon accord avec ces résultats.

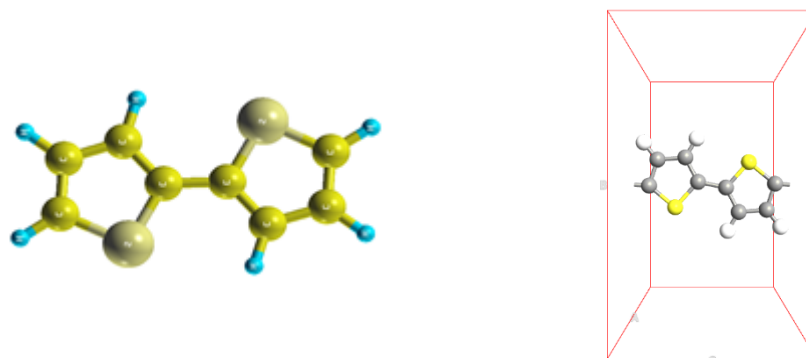


Figure III.4 à droite : le squelette carboné, à gauche : Supercellule pour une chaîne infinie. La chaîne est reproduite le long de l'axe  $z$ . Les axes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  indiquent respectivement les directions des vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  de la supercellule

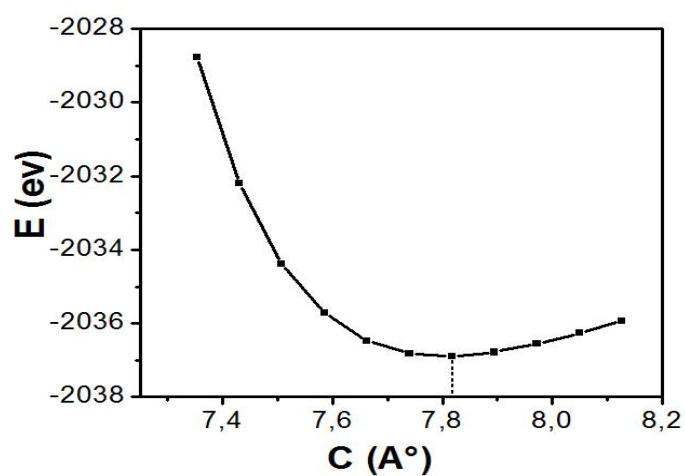


Figure III.5 :Variation de l'énergie totale de la chaîne PT en fonction de paramètre  $C$  du PT.

| Paramètres $C$ (Å) | Nos calculs | Liping Zhou et al |
|--------------------|-------------|-------------------|
| $C$                | 7.81        | 7.74              |

**Tableau III.3** Paramètre  $C$  d'équilibre du Pt, calculé avec le code SIESTA en comparaison avec d'autres calculs ab initio.

### 3.5 Propriétés électroniques du Polythiophène

Dans la figure III.6 nous avons représenté les densités d'états totale et partielles (s, p et d) (figure III.6 à droite) ainsi que la structure de bandes (figure III.6 à gauche) d'une géométrie plane d'une chaîne infinie et isolée du Polythiophène. Dans le but d'étudier seulement les états qui contribuent au transport et de minimiser le temps de calcul au même temps, on se limite ici à un intervalle de l'énergie de -5 à 5 eV autour de niveau de Fermi. Comme le montre la figure III.6, les états majoritaires sont de symétrie p dans tout le domaine d'énergie considéré. Notamment dans l'intervalle d'énergie proche de LUMO et HOMO au le transport a lieu. Tandis que

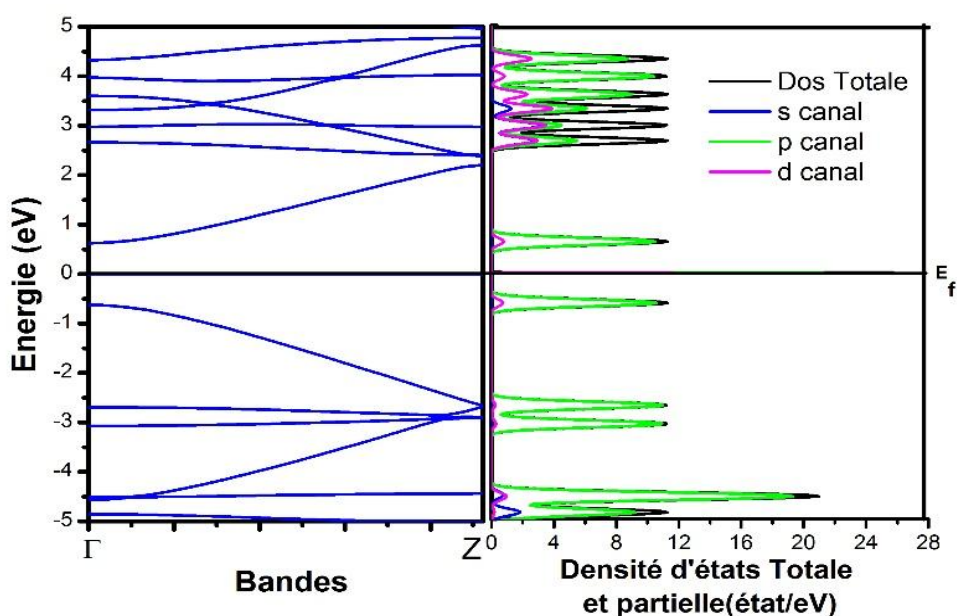


Figure III.6 : Structure de bandes (à gauche) avec les densités d'états totale et partielle (à droite) d'une structure planaire d'une chaîne infinie isolée du PT. La ligne horizontale discontinue représente le niveau de Fermi (origine des énergies).

Les états s sont principalement des états profonds de la bande de valence  $E < -4.5$  et des états avec des énergies élevées dans la bande de conduction  $E > 2.8$  (où l'énergie de Fermi est prise comme origine des énergies) ce qui confirme que le canal s ne contribue pas réellement au transport. Cependant le canal d apparaît dans le domaine des hautes énergies  $E > 2.8$  très loin de LUMO. Alors on peut conclure que ce canal contribue au transport dans le cas où la tension appliquée est assez forte pour décaler plus le quasi-niveau de Fermi vers ces orbitales.

Afin de montrer la contribution de chaque atome aux canaux p (recouvrement des orbitales  $p_x, p_y, p_z$  des atomes C, H, S) on a tracé dans la figure III.7 la densité d'états partielle



des canaux s, p et d de chaque atome C,H,S. Cette figure montre que la contribution des orbitaux p des atomes de carbone C au canal p est dominée dans le domaine d'énergie  $-2.5eV < E < 2eV$  autour de niveau de Fermi. Tandis que la contribution des orbitales p des atomes de l'hydrogène aux canaux p est négligeable dans tout le domaine d'énergie considéré ici. La plus part des contributions des orbitales p des atomes de S au canaux p sont apparus sous forme des pics autour des énergies  $E = 4.6eV, E = -2.9eV, E = 3eV$  et  $E = 4.7eV$

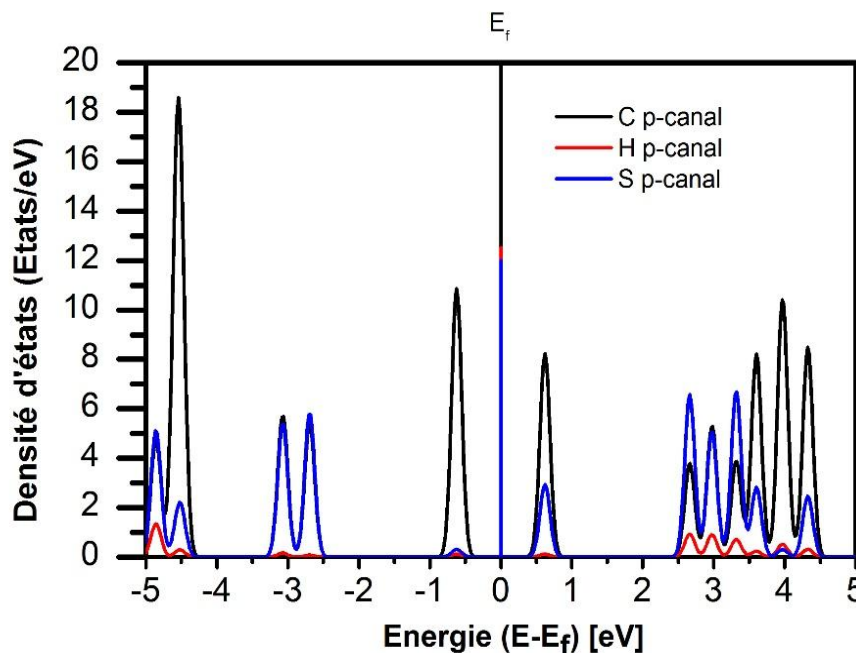


Figure III.7: Densité d'états partielle p pour chaque atome C, H, S du polythiophène

A partir de cette figure on peut conclure que la contribution des orbitales p des atomes de l'hydrogène aux canaux p est négligeable dans tout le domaine d'énergie considéré ici. Tandis que dans le domaine d'énergie  $-2.5eV < E < 2eV$  autour de niveau de Fermi les orbitaux p des atomes de carbone sont dominés. La plus part des contributions des orbitales p des atomes de S au canaux p sont apparus sous forme des pics autour des énergies  $E = 4.6eV, E = -2.9eV, E = 3eV$  et  $E = 4.7eV$ .

Sur la figure III.6 à gauche, nous avons représenté la structure de bande d'une chaîne infinie et isolée le long de la direction de haute symétrie de la première zone de Brillouin  $\Gamma (0, 0; 0), Z (0, 0, 1/2)$ , ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points. Dans ce cas, la largeur de la bande interdite (qui est définie comme la différence entre le maximum de la bande de valence HOMO et le minimum de la bande de conduction LUMO gap) est de

1.2 eV. Nous donnons également, dans le tableau III.4 les gaps d'énergies direct et indirect comparés à d'autres résultats ab initio de type pseudopotentiels.

Comme on peut le remarquer sur cette figure, il y a des bandes plates correspondant aux états localisés (représentés par des pics de haute densité dans la densité d'états), et quelques bandes parallèles qui peuvent aussi contribuer aux transitions optiques.

| Nos calculs Gap (eV) |          | Liping Zhou et al Gap (eV) |
|----------------------|----------|----------------------------|
| <b>Direct</b>        |          |                            |
| $\Gamma$ - $\Gamma$  | 1.2      | 1.2                        |
| Z-Z                  | 4.572132 | /                          |

**Tableau III.4:** Les valeurs gaps (en eV) aux points de haute symétrie de polythiophène avec l'approximation LDA.

### 3.6 Etude de transport

#### 3.6.1 Description du dispositif

Les propriétés de transport électronique sont étudiées par la technique de la fonction de Green hors équilibre (NEGF), dans le formalisme de Keldysh, basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) comme implémenté dans le module TranSIESTA qui est incorporé dans le programme SIESTA[41]. Un ensemble de base  $\zeta$ -simple + orbitales de polarisation « SZP » est utilisé. Le courant qui traverse la zone de contact a été calculé en utilisant Landauer-Büttiker formule, [42]

$$I(V_b) = G_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)] T(E, V) \quad (\text{III.1})$$

Où  $G_0 = 2e^2/h$  est l'unité de la conductance quantique et  $T(E, V)$  est la probabilité de transmission de d'électrons incidents à une énergie  $E$  à travers le dispositif polarisé par un potentiel  $V_b$  et  $\mu_L$  et  $\mu_R$  sont les potentiels chimiques des électrodes gauche et droite respectivement. La différence entre les potentiels chimiques des électrodes droite et gauche est :

$$eV_b = \mu_L - \mu_R \quad (\text{III.2})$$

La technique NEGF utilisée pour étudier le transport électronique utilise un système à deux sondes; deux régions semi-infinies de l'électrode gauche et l'électrode droite sont mises en

contact avec une région dispersive centrale. Un système de deux sondes, est montré dans la figure III.8. Les deux électrodes et la région centrale sont fabriquées à partir du PT. Les conditions aux limites périodiques sont imposées sur l'axe (x) et l'axe (y) qui sont perpendiculaire sur l'axe de transport (z). La région centrale comprend trois cellules unitaires primitives, avec une longueur totale de  $23,16\text{\AA} = 3c_0$ . La longueur de la région centrale est assez suffisante pour éviter un changement brusque de la structure électronique tout en passant de la région d'électrode à la région déformée.

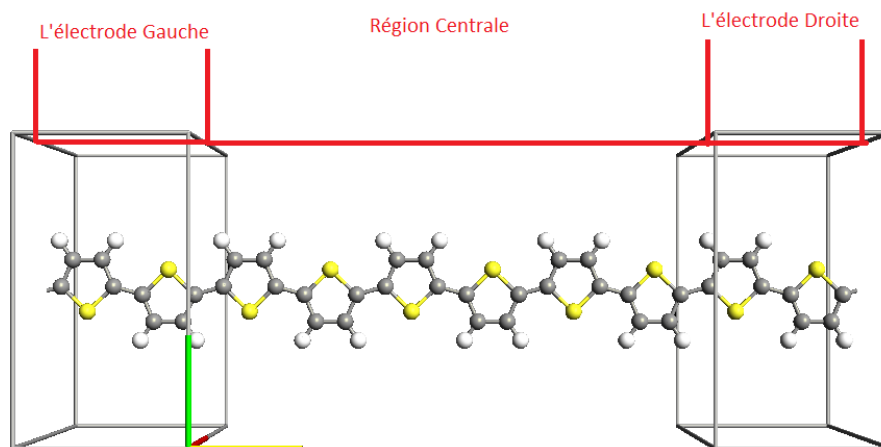


Figure III.8 : représentation de dispositif utilisé pour calculer le transport

### 3.6.2 Transport à l'état d'équilibre

Au début, la géométrie à l'état d'équilibre c'est à dire à une tension de polarisation nulle  $V_b=0$  est obtenu par la méthode de la DFT décrite précédemment. On a maintenu les mêmes paramètres optimisés trouvés dans la section précédente.

Pour fournir une compréhension intuitive du phénomène de transport, la densité d'états du système et le coefficient de transport à une tension nulle  $V_b = 0$  sont présentée sur la (Figure III.9) Le plus bases orbitales de conduction LUMO et plus hautes orbitales de valence proviennent principalement des états  $\pi$  et  $\pi^*$  des atomes de carbone qui constituent le squelette de la chaîne du polythiophène. Le polythiophène parfaitement 1D a un gap directe ayant une valeur 1,20 eV. Dans le but de comparer l'allure de la densité d'états avec l'allure du coefficient de transmission, on a tracé dans la même Figure III.9 le coefficient de transmission  $T(E)$  pour la même valeur de  $V_b = 0$  avec une échelle plus grande. A partir de cette figure on peut voir que le spectre de transmission imite apparemment la densité d'états

de polythiophène. Le coefficient de transmission est nul dans une région de largeur 1,20 eV situé autour du niveau de Fermi, coïncidant avec la bande interdite de polythiophène. De même, le comportement de la marche graduée apparaît dans le spectre de la transmission est relié avec les canaux conducteurs disponibles dans les bandes d'énergie. Alors Le coefficient de transmission est proportionnel au nombre des canaux ou nombre de modes disponibles. Les pics observés dans le spectre de transmission aux positions  $E = -4.7eV$ ,  $E = -2.9eV$ ,  $E = 3.1eV$ ,  $E = 4.8eV$  sont coïncide avec les pics observés dans le DOS aux même positions Figure III.9

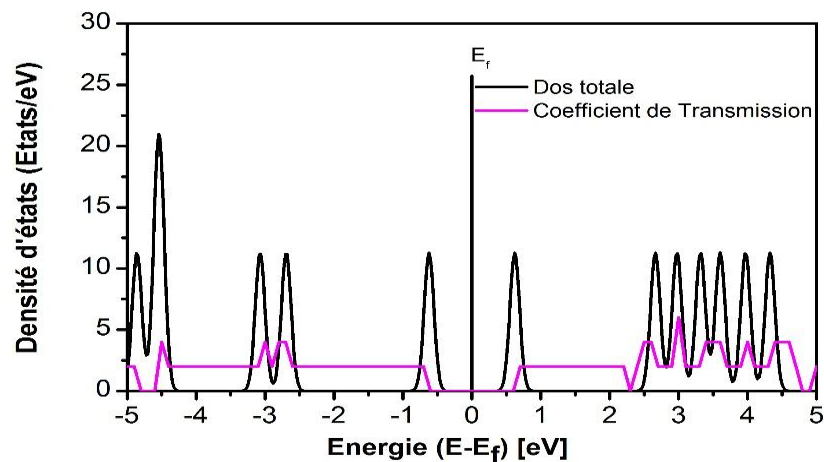


Figure III.9 : La densité d'états totale (la ligne noire) le coefficient de transmission (la ligne violette)

### 3.6.3 Transport hors équilibre

Le courant en fonction de la tension de polarisation appliquée  $V_b$  est présenté dans la figure III.10. Pour ce type de calculs, nous avons augmenté  $V_b$  par un pas de 0,1 V et nous avons utilisé la matrice de densité convergée de l'étape antérieure comme une estimation initiale pour la prochaine étape. Alors il est clair de cette figure que le courant commence à passer dans le système à partir d'une valeur seuil  $V_S = 1.2V$ , au-delà de cette valeur le courant commence à augmenter presque linéairement avec la tension appliquée. Ce phénomène est peut être expliqué de la manière suivante : L'application d'une tension de polarisation  $V_b$  déplace le niveau de Fermi de l'électrode gauche  $E_{Fg}$  par rapport au niveau de Fermi de l'électrode droite  $E_{Fd}$  par une valeur  $\Delta E_F = E_{Fg} - E_{Fd} = eV$ . Le courant commence à circuler lorsque le sommet de la bande de valence HOMO d'électrode gauche est aligné avec le minimum de la bande de conduction LUMO de l'électrode droite, ce qui est confirmé par le spectre de transmission  $T(E, V_b)$  pour les valeurs de polarisation faible

figure III.11 où  $T(E, V)$  ne modifie pas beaucoup avec la tension, car il s'agit d'un système uniforme et aucune migrations importantes de charge permanentes devrait se produire. Ce phénomène est évident à partir de la réponse linéaire du courant à la tension de polarisation pour des valeurs de  $V_b > 1.2$  eV. Comme le calcul du courant est très coûteux en temps, la gamme de polarisation utilisée dans ce calcul est limitée de 0 à 2.5 V. Alors dans le but de comprendre l'effet de polarisation sur le système, on a représenté dans la (Figure III.11) les spectres de transmission pour des tensions de polarisation de 0.6V, 1.2V, 1.6 et 2.2V Comme le montre cette figure, L'intervalle de transmission autour de niveau de Fermi pour une tension de polarisation s'élargit en augmentant la tension de polarisation ainsi qu'un pic autour du niveau de Fermi apparaît et il s'accroît avec la tension de polarisation.

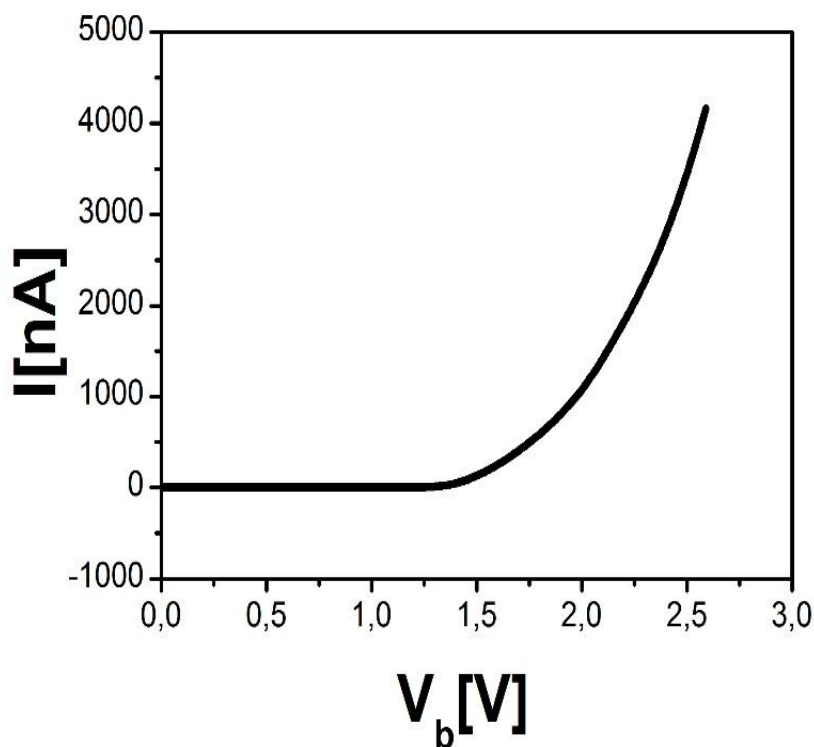


Figure III.10 : Le courant en fonction de la tension de polarisation  $v_b$  de la jonction du polythiophène.

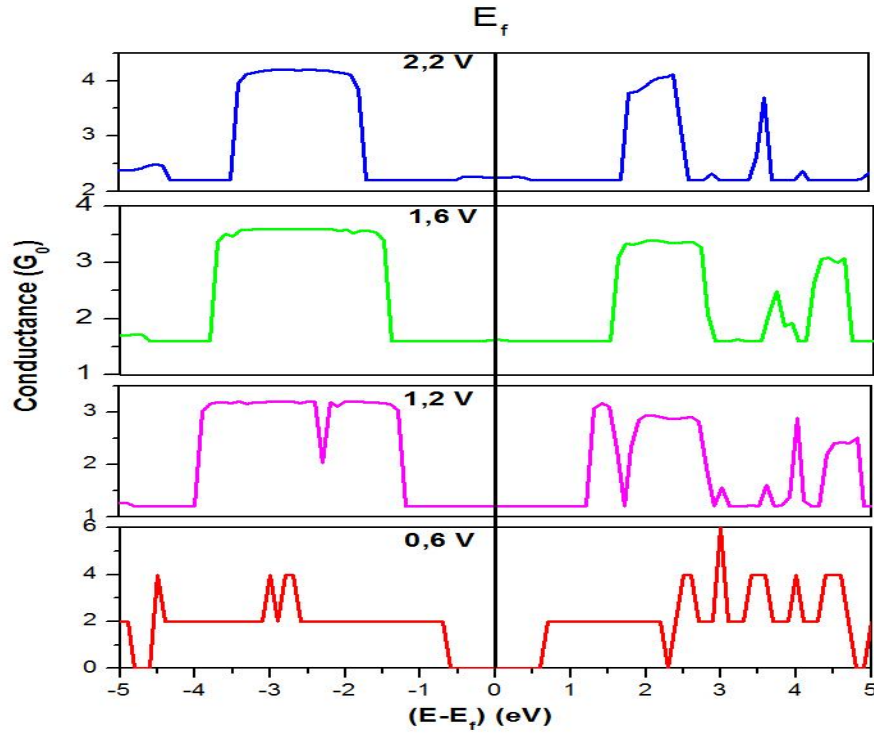


Figure III.11 : le spectre de transmission  $T(E, V_b)$  pour les valeurs de polarisation la ligne rouge  $V_b=0.6V$ , la ligne violette  $V_b=1.2V$ , la ligne vert  $V_b=1.6 v$ , la ligne bleue  $V_b=2.2V$

Comme il est décrit précédemment, le courant est calculé à partir de la formule

$$I(V) = 2e/h \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)] T(E, V) \quad (\text{III.3})$$

Où  $\mu_L$  et  $\mu_R$  sont les potentiels chimiques des électrodes gauche et droite respectivement. La région énergétique qui se trouve entre  $\mu_L$  et  $\mu_R$  est appelé fenêtre énergétique ou intégrale fenêtre [43]. Alors le courant est déterminé par  $T(E, V_b)$  qui se trouve dans cette fenêtre plus exacte seul les canaux dont l'énergie qui appartiennent à cette fenêtre énergétique peuvent contribuer au transport. Alors l'application d'une tension de polarisation  $V$  décale les bandes d'énergie de l'électrode gauche vers le haut par une valeur  $eV/2$  par rapport à la région centrale et décale aussi les bandes d'énergie de l'électrode droite vers le bas par une valeur  $-eV/2$  par rapport à la région centrale. Seul quelques canaux qui sont proches de niveau de Fermi entrent dans la fenêtre énergétique  $\mu_L - eV/2 < E < \mu_R + eV/2$  et contribuent réellement au transport. En augmentant la tension de polarisation à la limite où le sommet de la bande de valence HOMO d'électrode gauche est aligné avec le minimum de la bande de conduction LUMO de l'électrode droite le courant augmente linéairement avec la tension et ça peut être dû à l'augmentation de nombre des canaux qui entre dans la fenêtre

énergétique. Cela est vrai pour les tensions de polarisation que nous avons considéré dans cette étude.

### 3.6.4 Analyse de spectre de transmission

Dans le but de comprendre l'origine des pics observés dans le spectre de transmission et son rôle dans le courant électrique dans le système, on a proposé d'analyser le spectre de transmission pour une tension de polarisation  $V_b = 2.2V$  choisi arbitrairement d'un intervalle de  $[1.2V - 2.2V]$ . Dans la figure III.12, on a tracé la densité d'états projetée PDOS totale et la PDOS pour les trois canaux s, p, d de tous les atomes H,C,S pour  $V_b = 2.2V$  et dans le but d'étudier le rôle des orbitales moléculaires (les canaux) dans le coefficient de transmission, on a tracé dans la même figure et pour la même valeur de  $V_b = 2.2V$  le coefficient de transmission  $T(E)$  avec une échelle plus grande Figure III.12.

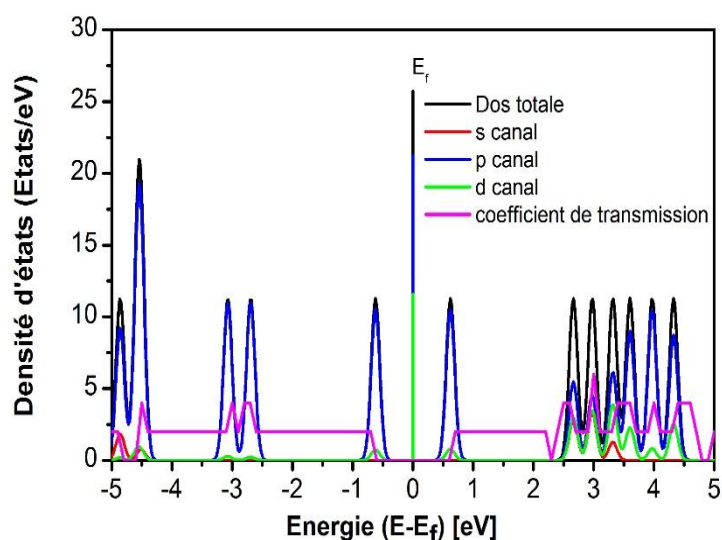


Figure III.12 : La Densités d'états totale et partiel pour chaque canal s,p,d du polythiophène et le spectre de transmission  $T(E, V_b)$  pour la valeurs de polarisation  $V_b=2.2V$ .

La première remarque qui vraiment attire l'attention est les grandes valeurs du coefficient de transmission qui sont coincide avec les pics dans le PDOS total. La deuxième remarque est les courbes de PDOS totale et le canal p qui sont presque superposées ce qui nous conduit de conclure que le courant est transporté principalement par l'orbitale p. Cependant dans le domaine d'énergie  $[-3.4eV, 1.4eV]$  tous les pics observés sont situés au-dessous de niveau de Fermi. Alors dans cette gamme d'énergie le transport est assuré par la bande de valence HOMO, plus exacte seulement les orbitales liantes p qui intervienne dans

cette gamme figure III.12. Tandis que les pics élargie de  $T(E)$  observé dans le domaine d'énergie  $[1.6\text{eV}, 2.6\text{eV}]$  correspond à la bande de conduction LUMO. Dans ce domaine toujours le transport est assuré par les orbitales anti-liantes p. Cependant la contribution des orbitales s et d n'apparaît que de le domaine  $[3.2\text{eV}, 4.8\text{eV}]$  d'énergie haute ce qui les rendent non utiles dans le transport dans le domaine de tension de polarisation utilisé ici. Finalement on peut conclure que le courant est principalement passé par des canaux formés principalement par le recouvrement des orbitales p des atomes carbone ce qui est confirmé par les chemins du courant représentés dans la figure III.13 pour une valeur de polarisation  $V_b=2.2\text{V}$ . On note que ces chemins sont obtenus à partir des vecteurs propres de la matrice de l'opérateur transmission où les valeurs propres représentent l'intensité de courant de ces chemins.

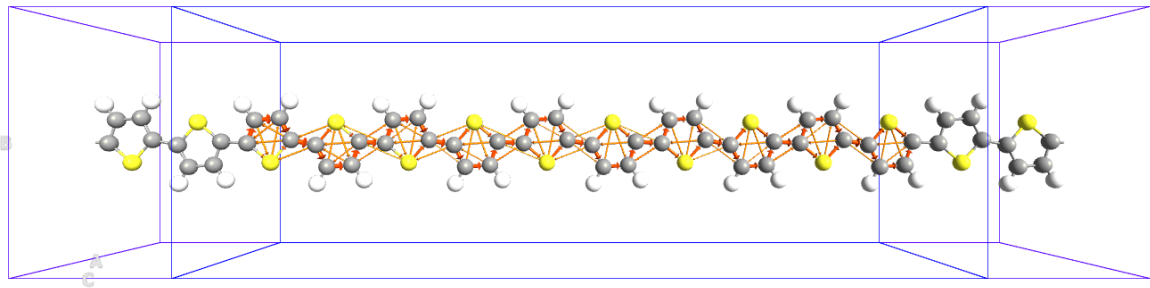


Figure III.13 : Les chemins du courant (probabilité de la densité du courant) pour une valeur de polarisation  $V_b=2.2\text{V}$

### 3.7 Etude de propriétés élastiques

Deuxièmement, nous avons étudié la déformation élastique et plastique du PT sous tension axiale [18] d'un système à deux sondes qui est soumet à une contrainte présentée dans la figure III.14. Les propriétés mécaniques ont été révélés à partir de l'énergie de déformation,  $E_S = E_T(\epsilon) - E_T(\epsilon = 0)$ , à savoir, l'énergie totale à une tension axiale donnée  $\epsilon$  moins l'énergie totale à tension axiale nulle  $\epsilon = 0$ . Ici, la déformation axiale est

$\epsilon = \Delta c/c_0$  où  $c_0$  et  $c = c_0 + \Delta c$  sont des constantes de réseau à l'équilibre et étirées de PT respectivement. La force de tension,  $F_T = -\partial E_S(\epsilon)/\partial c$  et la constante de force

$k = -\partial^2 E_S(\epsilon)/\partial c^2$  sont obtenues à partir de l'énergie de contrainte. Ici, nous considérons les caractéristiques (I-V) de PT sous une tension uniforme axiale de la région centrale dispersive pour  $0 \leq \epsilon \leq 0.18$ . La contrainte est introduite de la manière suivante : les atomes d'électrodes sont fixés dans leurs positions d'équilibre tandis que la longueur de la



région centrale est augmentée de manière uniforme par  $\Delta c$ . Par la suite, la structure de la région centrale est entièrement optimisée dans une super-cellule contenant aussi les régions d'électrodes non déformées. L'énergie de déformation  $E_S$  est obtenue selon la définition décrite ci-dessus. Dans la Fig III.15 (a) on a tracé  $E_S$  Vs  $\Delta c$ , ainsi que  $E_S$  Vs  $\epsilon = \Delta c/3c_0$  pour le système PT. Le segment de PT dans la région dispersive centrale subit une déformation élastique jusqu'à des valeurs de tension  $\epsilon \approx 0.18$ , où la structure 1D est maintenu et le système revient à sa configuration d'origine si la déformation élastique est annulée. Toutefois, pour des valeurs plus élevées de la déformation, le système se déforme plastiquement, où se produisent des changements structurels irréversibles et l'énergie de déformation diminue soudainement.

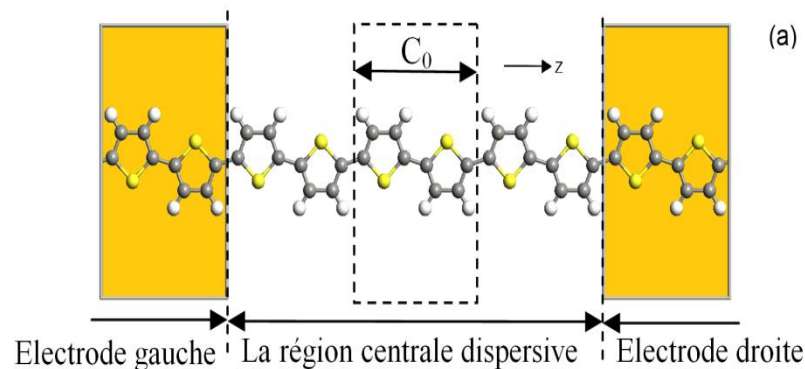


Figure III.14: (Couleur en ligne) (a) Vue schématique d'un système à deux sondes nanofil de PT, ayant 5 monomères long de l'axe z.

Une région centrale dispersive, les électrodes gauche et droite sont indiquées. Les atomes de carbones sont représentés par des atomes de grande taille (marron) et H par petits boules (lumière). Maille primitive d'électrodes et de la région de diffusion sont les mêmes et représentés par des pointillés. La constante de réseau de la maille élémentaire primitif est  $c_0$  et celle de la région centrale dispersive est  $3c_0$ .

Dans les figures. III.15(b), nous présentons les courbes (I-V) de nanofil tendu où les régions d'électrodes sont non déformées et la région centrale subite une déformation élastique. Encore une fois, en raison de la largeur de bande interdite des électrodes de 1,2 eV de PT aucun courant n'est observé jusqu'à une tension de polarisation  $V_b > 1,2$  V. Donc la réponse de courant à la tension de polarisation est linéaire pour la déformation faible mais devient de plus en plus non linéaire pour les déformations supérieures Fig. III.15 (b), Il est important de noter qu'une forte déformation dans la région centrale induit une forte non-

uniformité de sa géométrie et par conséquent non-uniformité dans sa structure électronique par rapport aux électrodes. Alors le transfert de charge à l'équilibre peut se produire et il peut modifier la réponse de système à la perturbation hors équilibre. Cela se traduira par un  $T(E, V)$  variable pour différentes valeurs de  $V_b$ . Cependant, Il est instructif de comparer les valeurs actuelles pour les systèmes sous différentes déformation à une tension de polarisation donnée. Par exemple, à  $V_b = 2\text{eV}$ , le courant est d'environ  $7.085\mu\text{A}$  à  $\epsilon = 0$ .

Il augmente à  $8.155\mu\text{A}$  à  $\epsilon = 0.02$ , mais diminue de façon constante pour les grandes déformations ayant des valeurs de  $2.9565\mu\text{A}$  à  $\epsilon = 0.12$  et  $1.62\mu\text{A}$  à  $\epsilon = 0.18$ . On note aussi que la courbe (I-V) dans la figure. III.10, qui est presque linéaire

Pour  $\epsilon = 0$ , commence à perdre sa linéarité pour les valeurs supérieures de la déformation comme on le voit sur la Fig. III.15(b).

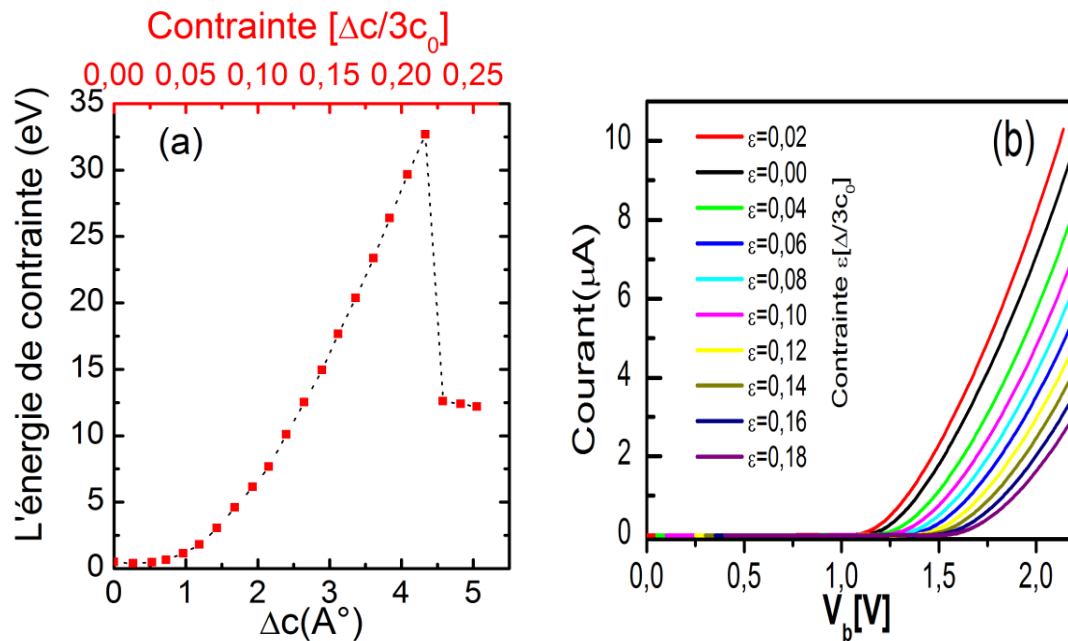


Figure III.15 : (Couleur en ligne) (a) L'énergie de déformation ES, en fonction de l'allongement  $c$ , ou en fonction de contrainte  $\epsilon = \Delta c / c_0$  pour système PT. (b) les caractéristiques (I-V) de PT pour une tension de polarisation de 0 à 2,2 V pour différentes valeurs de contrainte.

La variation de courant indiqué dans la Fig. III.15 (b) dû aux changements dans la déformation sont directement liée à la structure électronique de la région dispersive centrale qui est modifiée à la suite des changements dans la structure atomique sous une contrainte. [44, 45]. La figure. III.16 nous montre la variation du courant et le gap de PT en fonction de la déformation axiale appliquée. Ici les valeurs du courant sont extraites de la figure. III.15

(b) pour une valeur de tension de polarisation  $V_b=2$  V. Comme le montre la figure III.13 (a) il y a une relation inverse entre les valeurs du courant et la bande interdite. Toute augmentation de la largeur de bande interdite diminue le courant, et vice versa. La variation du gap se produit en raison de la nature différente des bandes autour de sommet de la bande de conduction et autour du minimum de la bande de valence qui subissent différents changements avec la déformation appliquée. Il s'agit d'un comportement de fermion sans masse de Dirac dans un nanofil semi-conducteur non déformé [45]. Dans un modèle simple un électron est éjecté de l'électrode gauche avec une énergie inférieure au maximum de la bande de valence qui est décalé vers les énergies inférieures par la tension de polarisation  $V_b$ . De ce fait, l'électron est incident sur la région centrale, avec un potentiel chimique inférieur, et il passe à l'électrode droite par effet tunnel, en gardant son énergie inférieure. Alors autant que la valeur du gap de la région centrale est petite, autant que le nombre d'états possibles qui participent à l'effet tunnel est grand, et par conséquent plus la valeur du courant est augmenté.

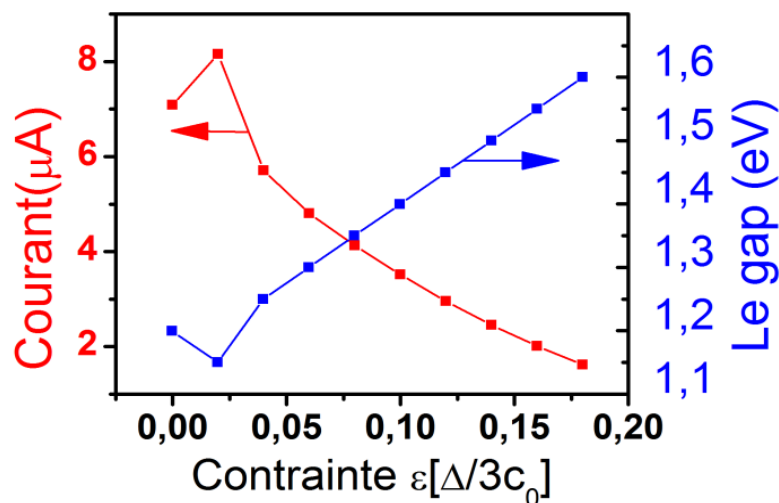


Figure III.16 : (Couleur en ligne) Les valeurs de largeurs de bande interdite et des courants de PT calculé en fonction de la déformation  $\varepsilon$ . Le courant sont calculé pour une tension de polarisation  $V_b= 2.0V$ .

### 3.8 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales de la chaîne infinie isolée du polythiophène. Cette étude nous a permis de calculer les paramètres géométriques qui caractérisent l'état fondamental de la structure. D'après nos calculs, cette molécule a un minimum d'énergie qui correspond à une géométrie plane. Nos résultats sont en bon accord avec des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi qu'avec certaines mesures expérimentales disponibles dans la littérature

Les paramètres de maille d'équilibre du polythiophène que nous avons obtenus sont de  $7.81^\circ\text{A}$ , ce qui correspond à une longueur de motif dans une chaîne linéaire de  $7.81^\circ\text{A}$ .

L'étude théorique des propriétés électronique et électriques des chaînes infinies isolées du polythiophène a été effectuée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une base constituée de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) et un pseudopotentiel à norme conservée avec l'approximation de la densité locale pour les interactions d'échange-corrélation. Dans la deuxième partie de ce chapitre, L'étude des propriétés électroniques montre que le polythiophène est un matériau parfaitement unidimensionnel à gap directe de 1,20 eV.

Nos calculs montrent que les états P des atomes de carbones qui constituent la colonne vertébrale de la chaîne La densité d'états sont le constituant principal de la densité d'états tandis que les états s ne contribuent que dans les états profonds ou dans les états excités avec les états d.

Dans la troisième partie de ce chapitre, en se basant sur le formalisme des fonctions de Green hors équilibre avec la fonctionnelle de densité, nous avons étudié la jonction moléculaire constituée de 3 monomères placés entre deux électrodes de même matériau. Alors ce système décrit bien un matériau constitué des chaînes isolées parfaitement linéaires et parallèles. Comme prévu, on observe une caractéristique I-V non-linéaire et un gap de conductance de 1.2Volts coïncide avec le gap de matériau. En analysant le coefficient de transmission  $T(E)$  et de la densité d'états projetée (LDOS), on a constaté que le transport électronique est assuré par le recouvrement des orbitales p des atomes des carbones dont l'énergie située dans la fenêtre énergétique  $\mu_L - eV/2 < E < \mu_R + eV/2$  et qui constituent des chemins conducteurs le long de la chaîne de polythiophène. Tandis que, les orbitales s et d ne contribuent aux transports qu'aux domaines de hautes énergies c'est à dire une tension de polarisation grande (réponse non linéaire).

Nous avons montré que les propriétés de transport d'un segment de PT dans un système à deux sondes peuvent être modifiées avec une déformation axiale. Le courant sous une polarisation fixe peut changer plusieurs fois avec tension axiale appliquée. Toutefois, ces changements sont des échantillons spécifiques et liée à des changements induits par la déformation de la structure électronique près de la bande interdite. Nous croyons que nos résultats sont d'une importance cruciale pour les études récentes actives visant à révéler les effets de la pression sur les propriétés électroniques du PT et ces dérivés. En outre, nos résultats suggèrent que ces systèmes peuvent être utilisés comme des dispositifs nanométriques à jauge de contrainte.

### 3.9 Bibliographie

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347 :539–541, 1990.
- [2] G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, and G. Leising. Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene). *Adv. Mater.*, 4 :36–37, 1992.
- [3] I. Petreska, L. Pejov, L. Kocarev, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 045209.
- [4] C. Zhang, M.H. Du, H.P. Cheng, X.G. Zhang, A.E. Roitberg, J.L. Krause, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 158301.
- [5] J. Taylor, H. Guo, J. Wang, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 121104R.
- [6] Z.Q. Fan, K.Q. Chen, Q. Wan, B.S. Zou, W.H. Duan, Z. Shuai, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 263304.
- [7] W.P. Hu, H. Nakashima, K. Furukawa, Y. Kashimura, K. Ajito, C.X. Han, K. Torimitsu, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 165207.
- [8] X.R. Wang, Q. Niu, *Phys. Rev. B* 59 (1999) R12755.
- [9] Z.X. Dai, X.Q. Shi, X.H. Zheng, X.L. Wang, Z. Zeng, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155402.
- [10] P. Pomorski, C. Roland, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 115408.
- [11] C.W. Chen, M.H. Lee, S.J. Clark, *Nanotechnology* 15 (2004) 1837.
- [12] H. Ren, Q.X. Li, Y. Luo, J.L. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 173110.
- [13] C.Q. Sun, S.Y. Fu, Y.G. Nie, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 18927.
- [14] T.R. Kelly, R.G. Silva, R.A. Silva, *Nature* 401 (1999) 150.
- [15] Y.Q. Feng, R.Q. Zhang, S.T. Lee, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5729.
- [16] R. McCreery, J. Dieringer, A.O. Solak, B. Snyder, A.M. Nowak, W.R. McGovern, S. DuVal, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10748.
- [17] X.Q. Deng, J.C. Zhou, Z.H. Zhang, G.P. Tang, M. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 103113.
- [18] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto ; *J. Polym. Sci: Polym. Lett.*, 18 ,9 (1980).
- [19] J. Chen, M.A. Reed, A.M. Rawlett, J.M. Tour, *Science* 286 (1999) 1550.
- [20] G.P. Tang, Z.Q. Fan, X.J. Zhang, Y. Ren, K.Q. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 175104.

- [21] W.P. Hu, J. Liang, H. Nakashima, Y. Luo, Y. Kashimura, K.Q. Chen, Z. Shuai, K. Furukawa, W. Lu, Y.Q. Liu, D.B. Zhu, K. Torimitsu, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 027801.
- [22] Z. Crljen, A. Grigoriev, G. Wendin, K. Stokbro, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 165316.
- [23] A. Saraiva-Souza, B.G. Sumpter, V. Meunier, A.G. Souza Filho, J.D. Nero, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12008.
- [24] (P. Ordejón, J. M. Soler, E. Artacho et D. S´anchez-Portal auxquels se sont associés, par la suite, A. Garc´ıa et J. Junquera).
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23 :5048–5079, 1981.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [27] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [28] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48 :1425–1428, 1982.
- [29] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spindensity-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 26 :1738–1742, 1982.
- [30] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20) :1494–1497 (1979).
- [31] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 26(8) :4199–4228 (1982).
- [32] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43(3) :1993–2006 (1991).
- [33] L. Kleinman and D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20) :1425–1428 (1982).
- [34] E. Artacho, S´anchez-Portal D., Ordejón, A. Garc´ıa, and J. M. Soler. *Phys. Stat. Sol. b*, 215(1) :809–817 (1999).
- [35] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki.
- [36] P. Pulay : Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*, 17(2):197 – 204, 1969.

- [37] A. C. Alguno, W. C. Chung, R. V. Bantaculo, H. Miyata, E. W. Ignacio, A. M. Bacala, NECTEC Technical journal, Vol. II, No. 9. 215-218.
- [38] K. Dguigui, M. El Hallaoui and S. Mbarki IJRRAS 12 (3) • September 2012.
- [39] C. W. Bock, M. Trachtman, and P. George. A molecular orbital study of the rotation about the c-c bond in styrene. Chem. Phys., 1985 :431–443, 93.
- [40] Liping Zhou, Xue-Feng Wang, Qin Han, Jian-Chun Wu, and Zhen-Ya Li APPLIED PHYSICS LETTERS 96, 063301 (2010).
- [41] G. Tourillon, F. Garnier ; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 121,349 (1985)
- [42] Z. Mo, K.B. Lee, Y.B. Moon, M. Kobayashi, A.J. Heeger, F. Wuld ;Macromolecules, 18,1972 (1985).
- [43] X.Q. Shi, X.H. Zheng, Z.X. Dai, Y. Wang, Z. Zeng, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 3334.
- [44] Y. Lu and J. Guo, Nano Res. 3, 189 (2010).
- [45] M. Topsakal and S. Ciraci, Phys. Rev. B 81, 024107 (2010).

## Conclusion Générale

Le travail décrit dans cette thèse porte sur le calcul des propriétés structurales électroniques, électriques et élastiques d'une chaîne parfaitement isolée de polythiophène. Il a été réalisé en utilisant le code *ab initio* SIESTA basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans cette méthode de calcul, les électrons de cœur sont traités par des pseudo-potentiels non-locaux à norme conservée et les électrons de valence sont décrits par des bases de fonctions localisées de type LCAO. L'énergie d'échange-corrélation a été traitée par l'approximation de la densité locale (LDA). Les propriétés électriques et optiques de ce polymère sont déterminées à partir de code du calcul *ab initio* TRASIESTA.

Dans la première partie de ce travail, nous avons commencé par le calcul des énergies de configuration du polythiophène en choisissant une taille de cellule de calcul compatible avec des molécules isolées. Nos résultats montrent que le minimum d'énergie est atteint pour une géométrie plane, ce qui est en accord avec les données théoriques et expérimentales.

Nous avons ensuite appliqué la technique de la super-cellule aux calculs des propriétés structurales de polythiophène. Nous avons utilisé une super-cellule orthorhombique de dimensions  $a$ ,  $b$  et  $c$  pour une chaîne infinie isolée de polythiophène. Les deux paramètres  $a$  et  $b$  de la super-cellule sont fixés à 13 et 12 °Å respectivement, alors que le paramètre  $a$  le long de la chaîne est ajusté dans le but de minimiser l'énergie totale de la chaîne. Le paramètre de maille d'équilibre obtenu est  $c = 7.81$  °Å.

Les paramètres géométriques ainsi optimisés nous ont permis d'aborder le calcul des propriétés électroniques de ce polymère. L'étude des propriétés électroniques d'une chaîne infinie et isolée du polythiophène montre que la largeur de la bande interdite (gap) est de 1.2 eV ce qui est en accord avec les données théoriques et expérimentales.

La deuxième partie de ce travail consacrée à l'étude de transport à l'échelle nanométrique d'un dispositif constitué d'une chaîne linéaire de polythiophène placée entre deux électrodes en se basant sur le formalisme des fonctions de Green hors équilibre (NEGF). La théorie de transport résultante est construite sur les fondements rigoureux des statistiques quantiques de non-équilibre. Cette fonction de Green est résolue pour obtenir la densité d'électrons dans le dispositif et le courant sur les bornes dans la limite balistique (réponse linéaire). Dans des conceptions balistiques, le formalisme des fonctions de Green hors équilibre est



mathématiquement équivalent à la résolution de l'équation de Schrödinger avec des conditions aux limites ouvertes. Cette dernière résolution nous permet d'obtenir les niveaux d'énergies et les fonctions d'ondes dans la direction du confinement quantique. Comme prévu :

- Le courant commence à circuler dans le système lorsque la tension de polarisation dépasse une valeur seuil coïncide avec le gap du matériau. Au-delà de cette valeur le courant augmente d'une manière quasi-linéaire avec la tension  $V_b$ .

- En se basant sur l'analyse de la densité d'états projetée (LDOS) en combinaison avec le coefficient de transmission  $T(E)$ , on a constaté que les orbitales moléculaires dont l'énergie situées dans la fenêtre énergétique  $\mu_L - eV/2 < E < \mu_R + eV/2$  sont responsable du transport électrique.

- dans le domaine d'énergies considéré dans ce calcul le transport est assuré par le recouvrement des orbitales p des atomes des carbones qui constitués un chemin conducteur le long de la chaîne de polythène.

- les orbitales s et d ne contribuent au transport qu'au domaine de hautes énergies c'est-à-dire une tension de polarisation des grandes (réponse non linéaire).

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude des propriétés élastiques. Nous avons montré que les propriétés de transport d'un segment de PT dans un système à deux sondes peuvent être modifiées avec une déformation axiale. Le courant sous une polarisation fixe peut changer plusieurs fois avec tension axiale appliquée. Toutefois, ces changements sont des échantillons spécifiques et liée à des changements induits par la déformation de la structure électronique près de la bande interdite. Nous croyons que nos résultats sont d'une importance cruciale pour les études récentes actives visant à révéler les effets de la pression sur les propriétés électroniques du PT et ces dérivés. En outre, nos résultats suggèrent que ces systèmes peuvent être utilisés comme des dispositifs nanométriques à jauge de contrainte.

