

*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**

**M<sup>elle</sup> : ZELBANI Yamina**

*Pour obtenir le diplôme de*

## **Master II**

**Filière : Physique**

**Spécialité : Génie des Matériaux**

**Sujet :**

*Etude ab initio des propriétés structurales électroniques et optiques du polymère conjugué poly (para-phénylène) PPP*

**Soutenu le : 01 Juin 2016**

**Devant le jury composé de :**

|                |     |           |
|----------------|-----|-----------|
| Mr. A.KADARI   | MCA | Président |
| Mr. N.BETTAHAR | MCA | Examineur |
| Mr. A.LARABI   | MAA | Encadreur |

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2015/2016**

## **DEDICACE**

*Grâce et louange à dieu pour m'avoir donné le courage, la volonté et la force qui m'a éclairé le bon chemin.*

*Je dédie ce travail :*

*A très chers personnes dans ma vie "mes parents" pour tout les efforts et sacrifié qu'ils ont faits pour moi. Je les porterai toujours dans mon cœur.*

*Mes chers frères surtout "Abde Nasser" et mes sœurs "Bakhta, Khadija, Khaira, Malika, Fatiha et Nassira".*

*Toute ma famille surtout "Aya, Nassrin, Issrae, Ouissam, Zineb, Ayoub, Abdelhadi, Oumaima..."*

*Mes chers amis: **Ahlem** , Khaira, Bakhta, Mariem, Hanane, Saida, Hala, Saedia, Mimouna, Samira, Soued...*

*et toutes les personnes qui m'ont encouragé ainsi que toutes les personnes que j'aime M .*





## *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 d'abord à grand mercier vivement mon encadreur Monsieur **Larabi Abdelkrim** pour avoir encadré ce travail, et qui beaucoup m'ont aidé de durant cette année de recherche.*

*J'aimerais aussi remercier respectueuse gratitude à Monsieur **Kadari Ahmed** pour l'intérêt qu'il a porté à ce mémoire et pour l'honneur qu'il nous fait d'avoir accepté d'être président du jury.*

*Je remercie, Monsieur **Bettahar Noureddine** de nous faire l'honneur d'être membre du jury et d'avoir voulu examiner ce travail en tant que rapporteur.*

*Je tient à remercier aussi Monsieur **E. Belarbi**, le responsable de la spécialité et Monsieur **Djakhdane Khaled** et Monsieur **A. Benmedjadi** et Monsieur **Outaybi** les professeurs à l'université **Ibn Khaldoun -Tiaret** et tous mes collègues de la spécialité du **Master Génies des matériaux.***



*Merci .*

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité.

**LCAO** : la théorie des combinaisons linéaires des orbitales atomiques.

**LDA** : l'approximation de la densité locale.

**PPP** : Poly (para-phénylène).

**SIESTA** : Spanish Initiative for Electronic Simulation of Thousand of Atoms.

**DOS** : Density of States .

**HFA** : Approximation de Hartree Fock.

**TM** : Troullier-Martins.

$E_F$  : Energie de Fermi.

# **LISTE DES TABLEAUX**

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1- les familles principales des polymères conjugués.....10

Tableau III.1- choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour  
poly(para-phynélène) .....53

Tableau III.2- Paramètre de maille d'équilibre du PPP, calculé avec le code  
SIESTA en comparaison avec d'autres calculs ab initio et mesures  
expérimentales .....56

Tableau III.2- Paramètre de maille d'équilibre du PPP, calculé avec le code  
SIESTA en comparaison avec d'autres calculs ab initio et mesures  
expérimentales .....58

Tableau III.3- Données théoriques et expérimentales de la géométrie du PPP,  
les distances sont en Angström et les angles en degrés .....42

# **LISTE DES FIGURES**

# LISTE DES FIGURES

|   |    |
|---|----|
| Figure I.1 : Structure chimique de polymère.....  | 5  |
| Figure I.2 : Réaction simplifiée de la polymérisation de degré n du polyéthylène<br>.....   | 5  |
| Figure I.3 : les formes de polymères .....  | 6  |
| Figure I. 4: Le cas I est un isomère isotactique et le cas II est le cas<br>syndrotactique .....  | 6  |
| Figure I.5: La chaîne en pelote statistique occupe un volume hydrodynamique   | 7  |
| Figure I.6 : Les zones organisées baignent dans des amorphes .....  | 7  |
| Figure I.7 : Exemple de polymère conjugué, le Butadiène .....   | 8  |
| Figure I.8 : Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de<br>carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité ..... | 11 |
| Figure I.9: Hybridation $sp^2$ du Carbone .....   | 11 |
| Figure I.10- Structure de bande d'un polymère conjugué .....  | 12 |
| Figure I.11- Exemple de polymère conjugué, le Butadiène .....   | 13 |
| Figure I.12 - Structure de la liaison $C=C$ .....   | 14 |
| Figure I.13 - Structure du poly (para-phénylène) PPP .....  | 15 |
| Figure III.1 : La projection des orbitales de valence (s,p,d,f) des atomes<br>a) le carbone , b) l'hydrogène .....  | 51 |



|   |    |
|---|----|
| Figure III.2- Convergence de l'énergie totale du poly (para-phénylène) en fonction du nombre de Kpoints dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA .....                     | 54 |
| Figure III.3- Convergence de l'énergie totale du poly (para-phénylène) en fonction de l'énergie de MechCutoff en utilisant la LDA .....   | 54 |
| Figure III.4 - Supercellule pour une chaîne infinie du PPP. La chaîne est reproduite le long de l'axe Z .....   | 55 |
| Figure III.5 - La variation de l'énergie totale de la chaîne PPP en fonction de paramètre de maille .....   | 57 |
| Figure III. 6- Numérotation des atomes d'un monomère du PPP .....   | 58 |
| Figure III.7-Variation des angles de rotation la chaîne PPP en fonction d'énergie PPP .....   | 59 |
| Figure III.8- Structure de bandes (à gauche) avec les densités d'états (à droite) d'une structure planaire d'une chaîne infinie isolée du PPP .....                                     | 61 |
| Figure III.9- présentation la densité d'états d'une chaîne infinie isolée du PPP, calculée pour différents angles de torsion :(a) $\varphi = 0^\circ$ et (b) $\varphi = 90^\circ$ ..... | 62 |
| figure III.10 : représentation la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du poly(para- phénylène)(PPP) .....  | 64 |



# ***TABLE DES MATIERES***

# ***TABLE DES MATIERES***

|   |                  |
|---|------------------|
| <i><b>INTRODUCTION GENERALE</b></i> ..... | <i><b>13</b></i> |
|---|------------------|

|                          |   |
|--------------------------|---|
| <i><b>CHAPITRE I</b></i> | <i><b>GENERALITES SUR LES POLYMERES</b></i> |
|--------------------------|---|

---

|  |                  |
|--|------------------|
| <i><b>I.1- Introduction</b></i> .....  | <i><b>17</b></i> |
| <i><b>I.2-Généralité sur les polymères</b></i> .....                           | <i><b>17</b></i> |
| <i><b>I.3- Les semi-conducteurs organiques</b></i> .....                       | <i><b>21</b></i> |
| <i><b>I.4- Polymères conjugués</b></i> .....                                   | <i><b>21</b></i> |
| <i><b>I.4.1- Les propriétés structurales des polymères conjugués</b></i> ..... | <i><b>22</b></i> |
| <i><b>1.4.1.1-Structure chimique</b></i> .....                                 | <i><b>22</b></i> |
| <i><b>I.4.2- Structure électronique</b></i> .....                              | <i><b>23</b></i> |
| <i><b>I.4.3- Structure moléculaire</b></i> .....                               | <i><b>26</b></i> |
| <i><b>I.5- Conclusion</b></i> .....  | <i><b>29</b></i> |

|                           |                                  |
|---------------------------|----------------------------------|
| <i><b>CHAPITRE II</b></i> | <i><b>METHODES DE CALCUL</b></i> |
|---------------------------|----------------------------------|

---

|  |                  |
|--|------------------|
| <i><b>II.1- Introduction</b></i> .....                                 | <i><b>31</b></i> |
| <i><b>II.2- Approximations fondamentales</b></i> .....                 | <i><b>31</b></i> |
| <i><b>II.2.1- Equation de Schrödinger</b></i> .....                    | <i><b>31</b></i> |
| <i><b>II.2.2- L'approximation de Born-Oppenheimer</b></i> .....        | <i><b>32</b></i> |
| <i><b>II.2.3- Approximation de Hartree et Hartree-Fock</b></i> .....   | <i><b>33</b></i> |
| <i><b>II.3- La théorie de la fonctionnelle de la densité</b></i> ..... | <i><b>34</b></i> |
| <i><b>II.3.1- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn</b></i> .....         | <i><b>34</b></i> |
| <i><b>II.3.2- Les équations de Kohn et Sham</b></i> .....              | <i><b>35</b></i> |
| <i><b>II.4-Méthodes de calculs</b></i> .....                           | <i><b>36</b></i> |
| <i><b>II.4.1- Les méthodes ab initio</b></i> .....                     | <i><b>36</b></i> |

|  |           |
|--|-----------|
| II.4.2- La méthode des pseudopotentiels .....                    | 38        |
| <b>II.5- Energie totale du système .....</b>                     | <b>40</b> |
| <b>II.6- Calcul de force et optimisation de structures .....</b> | <b>41</b> |
| <b>II.7- Absorption optique et fonction diélectrique .....</b>   | <b>42</b> |
| II.7.1- Contribution intrabandes $\epsilon_2^f$ .....            | 44        |
| II.7.2- Contribution interbandes $\epsilon_2^b(\omega)$ .....    | 44        |
| II.7.3- Singularités de la constante diélectrique .....          | 46        |
| <b>II.8- Conclusion .....</b>                                    | <b>47</b> |

### **CHAPITRE III**

### **RESULTA ET DISCUSSIONS**

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III.1-Introduction .....</b>  | <b>49</b> |
| <b>III.2-Le code utilisé lors de nos calculs (Code SIESTA) .....</b>                     | <b>49</b> |
| <b>III.3-Détails des calculs .....</b>   | <b>50</b> |
| <b>III.4-pseudo-potentiels .....</b>   | <b>51</b> |
| <b>III.4.1- Les orbitales pseudo-atomiques .....</b>                                     | <b>52</b> |
| <b>III.5-Test de convergence .....</b>   | <b>52</b> |
| <b>III.6-Résultats et discussions .....</b>  | <b>55</b> |
| III.6.1- Propriétés structurales du PPP .....  | 55        |
| III.6.1.1 - Détermination du paramètre de maille : Technique de la<br>Supercellule ..... | 55        |
| III.6.1.2- Etude des propriétés structurales .....                                       | 57        |
| III.6.1.3- L'angles dièdres .....  | 59        |
| III.6.2- Propriétés électroniques du PPP .....   | 60        |
| III.6.2.1- Structures de bandes .....  | 60        |

|  |    |
|--|----|
| <i>III.6.2.2- Densités d'états</i> .....         | 60 |
| <i>III.6.3- Propriétés optiques du PPP</i> ..... | 63 |
| <b>IV. Conclusion</b> .....                      | 65 |
| <b>Conclusion Générale</b> .....                 | 67 |
| <b>Bibliographie</b> .....                       | 68 |

## *Introduction Générale*

## ***Introduction Générale:***

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées.

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs [1].

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. 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 ...etc.). 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 qu'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 [2].



L'objet de cette mémoire est d'apporter une contribution à la compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques du polymère conjugué PPP. 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. 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 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 méthodes de calculs numériques employées pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des différents systèmes organiques étudiés dans ce projet de recherche. Une attention particulière sera apportée à la description de la théorie de la DFT et l'utilisation de base de type LCAO (la théorie des combinaisons linéaires des orbitales atomiques) 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.

Dans le chapitre III sera lui, dévolu aux calculs des propriétés structurales du PPP. Les conformations obtenues nous permettront d'abord de discuter des propriétés électroniques et finalement l'étude des propriétés optiques de ce polymère.

Enfin, nous conclurons ce travail par un résumé des résultats obtenus.

# *C*hapitre I

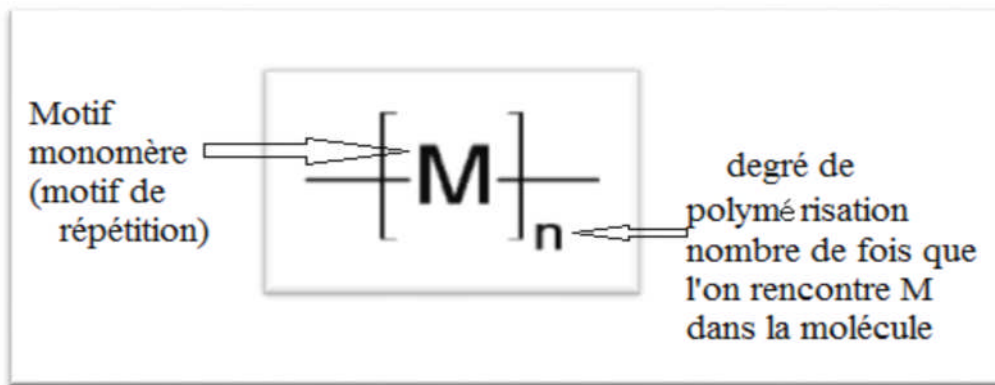
## *Généralités sur les polymères*

***1.1-Introduction***

Les polymères sont des macromolécules formées par un grand nombre d'unités monomères identiques ou différentes. Ils sont présents dans notre vie quotidienne et se sont imposés dans tous les domaines de nos activités. Ils font l'objet de nombreux travaux de recherche dans des laboratoires à travers le monde. Pour cette raison, des recherches sont effectuées depuis des décennies sur les plastiques capables de conduire l'électricité aussi bien que les métaux, ou d'émettre de la lumière de différentes couleurs. Les avantages des polymères de type organique, par rapport aux métaux comme l'acier, le cuivre, l'aluminium, le zinc ou le silicium, résident dans leur faible poids à volume donné et leurs bonnes propriétés mécaniques (élasticité, ductilité, résistance à la rupture). Cependant, le principal inconvénient de beaucoup de ces polymères est la grande sensibilité à certains agents extérieurs comme le rayonnement visible et l'ultraviolet, les milieux acides ou basiques, la chaleur et le contact mécanique avec des corps durs qui détériorent leurs propriétés et limitent leur durée de vie. Par conséquent, une évolution logique et attendue des recherches sur les polymères organiques a été la mise au point de systèmes ayant une conductivité électrique non négligeable faisant de ces matériaux soit des semi-conducteurs, soit des conducteurs et essayant de combiner de bonnes propriétés mécaniques avec des propriétés électriques contrôlables qui permettent d'atteindre des propriétés mécaniques proches de celles des métaux classiques comme l'acier [3].

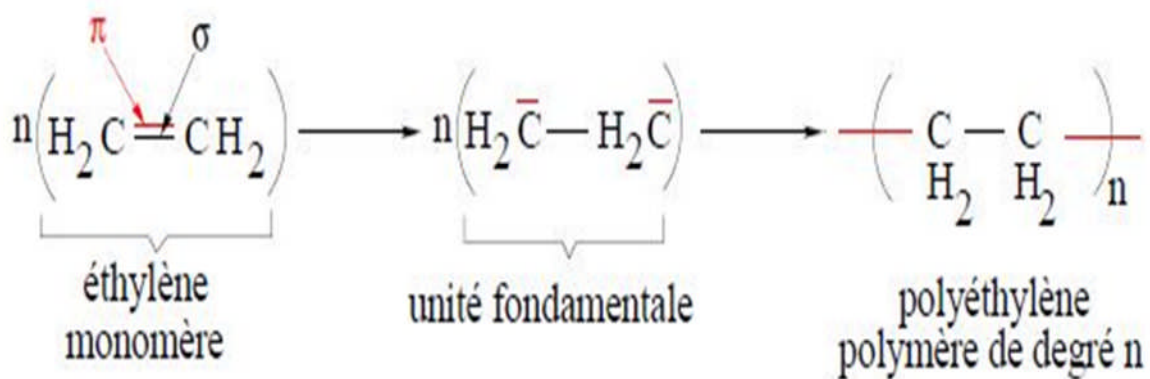
***1.2-Généralité sur les polymères :***

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules de même nature chimique. Il est issu de l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'unités fondamentales appelées monomères (motif monomère) identiques ou différents. Un polymère soit est organique (le plus souvent) ou inorganique .



« Figure I.1 : Structure chimique de polymère »

Exemple:



« Figure I.2 : Réaction simplifiée de la polymérisation de degré  $n$  du polyéthylène ».

➤ Un polymère peut être :

- ✓ Naturel : appelé les biopolymère (exemples : polysaccharides, ADN , ARN.....)
- ✓ Artificiel : obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (exemples : acétate de cellulose, méthylcellulose, galalithe)
- ✓ Synthétique : préparé par polymérisation de molécules monomères (exemples : polystyrène, polyisoprène synthétique).

➤ Il existe trois formes de polymères :

*Polymère linéaire*

*Polymère ramifié*

*Polymère réticulé*



« Figure I.3 : les formes de polymères »

➤ Structure des polymères: Bien que la propriété fondamentale des polymères en bloc soit le degré de polymérisation, la structure physique de la chaîne est également un facteur important qui détermine les propriétés macroscopiques.

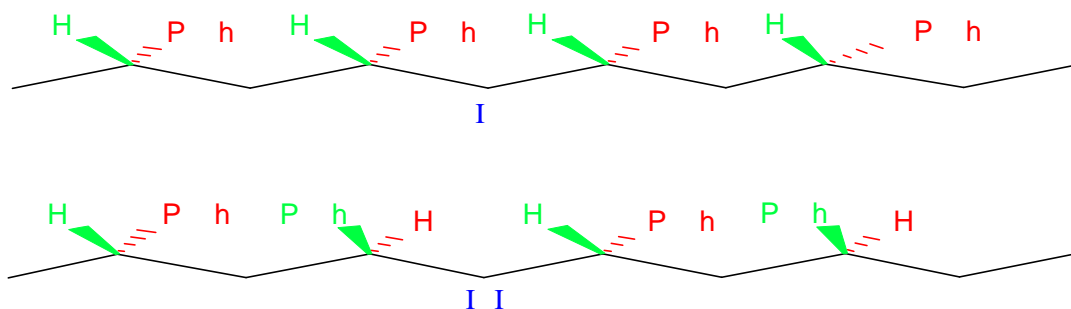
Un polymère va avoir une structure que l'on peut détailler en plusieurs niveaux :

- ✓ Structure primaire.
- ✓ Structure secondaire.
- ✓ Structure tertiaire.

**1. Structure primaire :**

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères.

Exemple : le motif  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$  va avoir plusieurs formes :



«Figure I. 4: Le cas I est un isomère isotactique et le cas II est le cas II syndrotactique ».

### 2. Structure secondaire :

- C'est la conformation d'une chaîne isolée.
- Ainsi, en solution, la chaîne se met en pelote statistique (sans arrêt en train de bouger mais elle occupe un volume hydrodynamique à peu près constant) et la distance entre les deux extrémités étant  $\langle r^2 \rangle$ .



«Figure I.5: La chaîne en pelote statistique occupe un volume hydrodynamique »

### ➤ 3. Structure tertiaire :

- Cette structure touche à l'organisation des chaînes au sein du matériau.
- Si le polymère est constitué d'hélices ou de zigzags, il y a des possibilités de réorganisation de ces hélices. On a alors organisation des hélices ou des zigzags du matériau à l'échantillon supérieur.



«Figure I.6: Les zones organisées baignent dans des zones amorphes» [4].

### I.3-Les semi-conducteurs organiques:

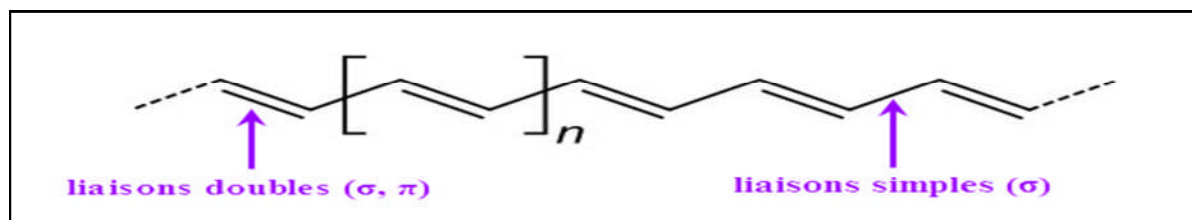
Les semi-conducteurs classiques comme le germanium ou le silicium, sont caractérisés par de fortes liaisons entre atomes et une structure cristalline. Ceci entraîne une délocalisation des états électroniques sur tout le cristal et la formation de bandes de valence et de conduction séparées par une bande interdite. Dans les matériaux organiques, les forces intermoléculaires de type Van der Waals sont beaucoup plus faibles et leur confèrent des propriétés d'élasticité intéressantes. Ceci implique que leur structure de bandes d'énergie est localisée sur la molécule et non dans tout le cristal comme pour les matériaux inorganiques.

Les matériaux semi-conducteurs organiques se classent en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués. Les propriétés optiques et électriques de ces matériaux sont proches et c'est la technique de dépôt qui différenciera les petites molécules organiques des polymères conjugués [5].

### I.4-Polymères conjugués:

A coté de ces polymères usuels, il existe une autre catégorie de polymères tout aussi prometteuse : les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons.

Donc, On définit un système conjugué comme un système présentant une alternance de liaisons carbone simples ( $\sigma$ ) et liaisons doubles ( $\sigma, \pi$ ) (figure I.7) , Si l'on parle en termes d'orbitales atomiques, c'est l'hybridation des orbitales  $2p_z$  du carbone (perpendiculaires à la liaison plane  $\sigma$ ) qui forme la liaison  $\pi$ . Les électrons  $\pi$  sont beaucoup moins localisés que les électrons liés à la liaison  $\sigma$ . La molécule ainsi constituée possède donc un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée.



«Figure I.7 : Exemple de polymère conjugué, le Butadiène».

✓ Pour que le polymère conjugué fonctionne comme semi-conducteur il faut que:

a) La liaison  $\sigma$  soit forte afin de maintenir la molécule intacte même en cas de présence d'un électron ou d'un trou dans la liaison  $\pi$  (état excité). En effet, un état excité affaiblit le lien  $\pi$  et la molécule se scinderait en absence de la liaison  $\sigma$ .

b) Les orbitales  $\pi$  des molécules voisines doivent se chevaucher afin de permettre le déplacement des électrons et des trous entre les molécules.

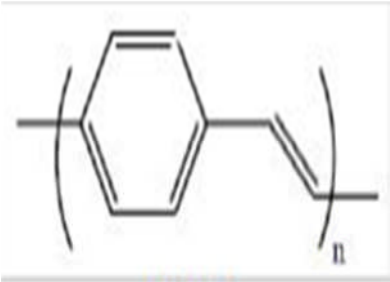
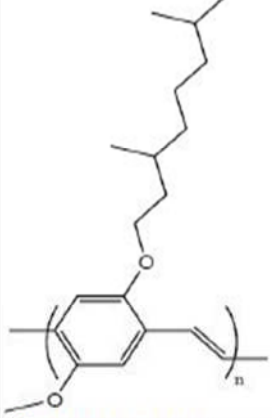
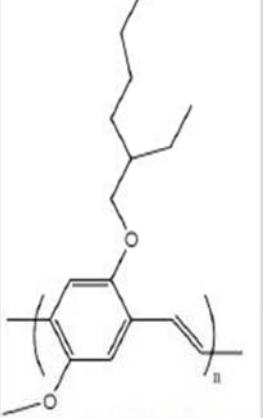
c) La bande interdite des polymères conjugués est généralement assez large : de l'ordre 3eV [6] pour le PPP.

### 1.4.1- Les propriétés structurales des polymères conjugués:

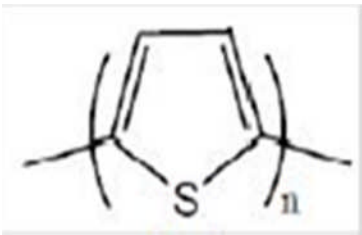
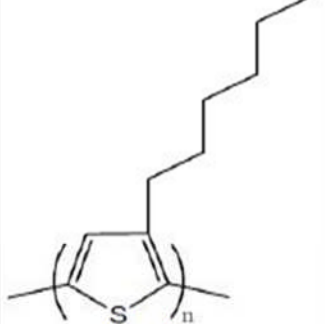
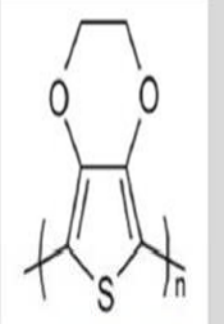

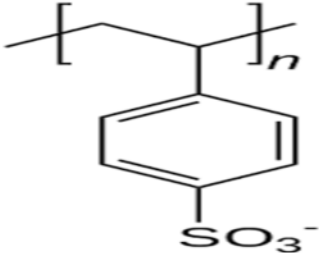
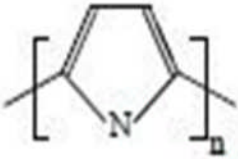
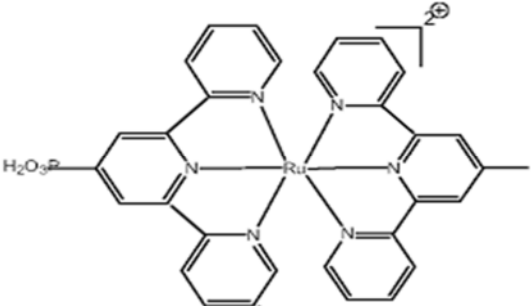
#### 1.4.1-Structure chimique:

Les polymères conjugués non substitués et majorité ces polymères sont des donneurs d'électrons. Dans le (Tableau I-1) représenté les différents polymères conjugués sont répertoriés par familles principales des différents systèmes.

- systèmes polyéniques, comme le poly (acétylène) (PA).
- systèmes aromatiques, comme le poly (para-phénylène) (PPP).
- systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly (para-phénylènevinylène) (PPV).
- systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le poly (thiophène) (PT) et Poly (pyrrole).

| Les familles des polymères conjugués  | Les Exemples  |   |
|---|---|---|
|  <p style="text-align: center;"><b>PPV</b></p> |  <p style="text-align: center;"><b>MDMO-PPV</b></p> |  <p style="text-align: center;"><b>MEH-PPV</b></p> |



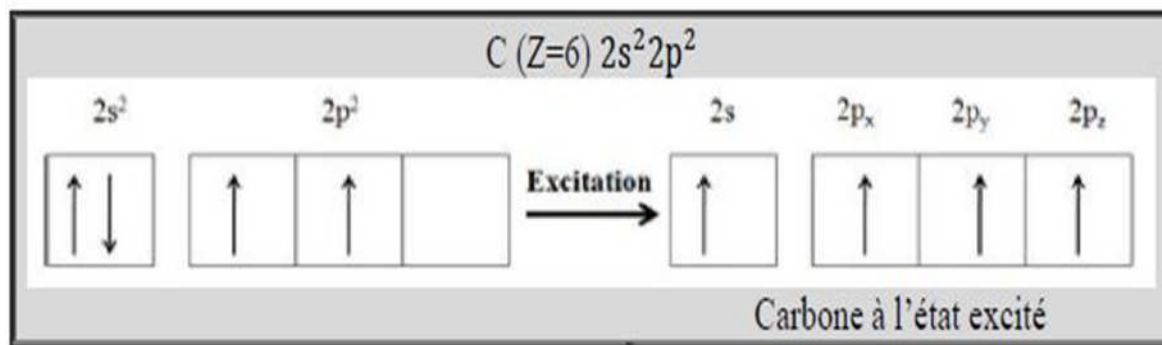
|  |  |
|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><b>PT</b></p>   | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>P3HT</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>PEDOT</b></p> </div> </div> |
|  <p style="text-align: center;"><b>PA</b></p>   |    |
|  <p style="text-align: center;"><b>PP</b></p> |   |

« Tableau I.1 : les familles principales des polymères conjugués »

### I.4.2- Structure électronique:

Les semi-conducteurs possèdent un gap faible ( $0 < E_{gap} < 3eV$ ) qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons et les polymères conjugués sont constitués d'une alternance de simple et double liaisons. Alors l'élément principal de l'ossature des matériaux organiques conjugués est le carbone. Il convient donc de détailler ses caractéristiques et son rôle dans un système conjugué conducteur. Le carbone est un élément du tableau périodique qui appartient à la classe des semi-conducteurs. Il possède 4 électrons de valence. La configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone

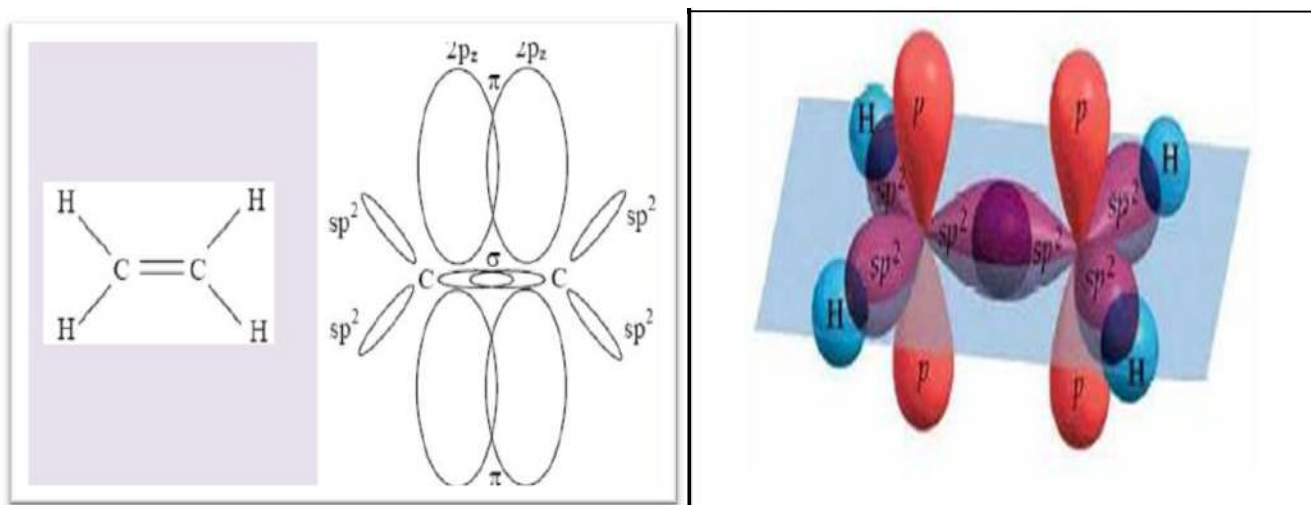
( $2s^2 2p^2$ ) avec 2 électrons non appariés dans les deux orbitales atomiques, La troisième orbitale 2p étant non occupée, est très instable. Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale 2s à l'orbitale 2p.



« Figure I.8 : Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité ».

Pour l'atome de carbone a une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$  la fusion des orbitales atomiques 2s avec les orbitales atomiques 2p (hybridation) pour former de nouveaux systèmes hybrides. Dans le cas, d'un polymère conjugué, le carbone est hybridé  $sp^2$ .

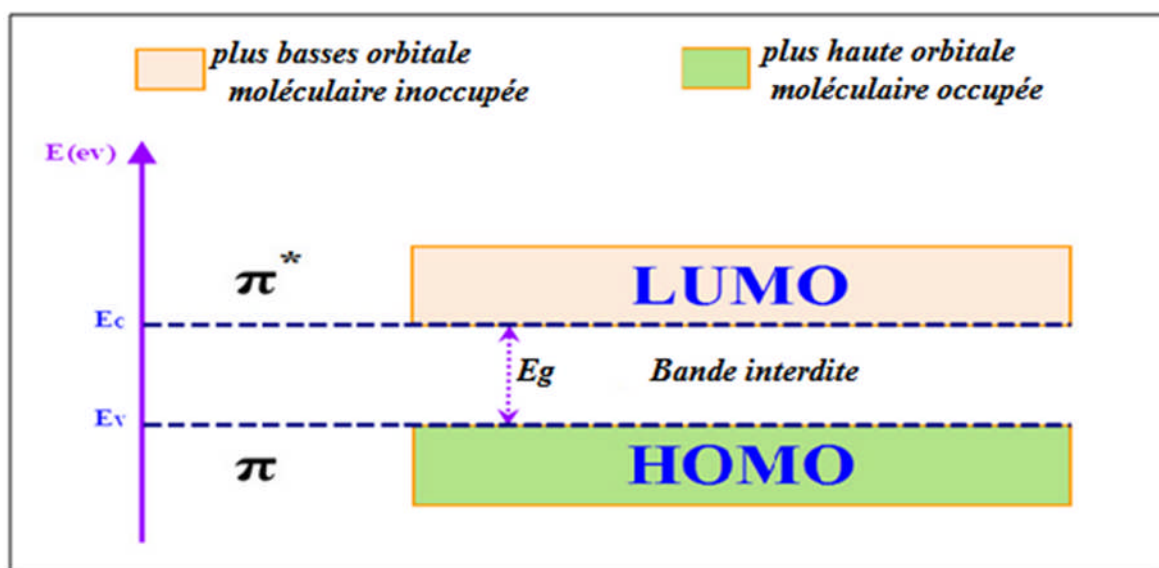
En résumé l'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales comme le montre dans la (figure I.8) [7]:



« Figure I.9: Hybridation  $sp^2$  du Carbone »

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie distincts. Pour la liaison  $\pi$ , la plus basse énergie  $\pi$  est dite liante, elle permet la formation d'une bande de valence appelée

**HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital) c'est à dire plus haute orbitale moléculaire occupée, Alors que la plus haute énergie  $\pi^*$  est dite anti-liante qui permet la création d'une bande de conduction appelée aussi **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) c'est à dire plus basse orbitale moléculaire inoccupée. Ces orbitales spécifiques sont appelées "orbitales frontières". L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction est appelée le gap ( $E_g$ ) [8].

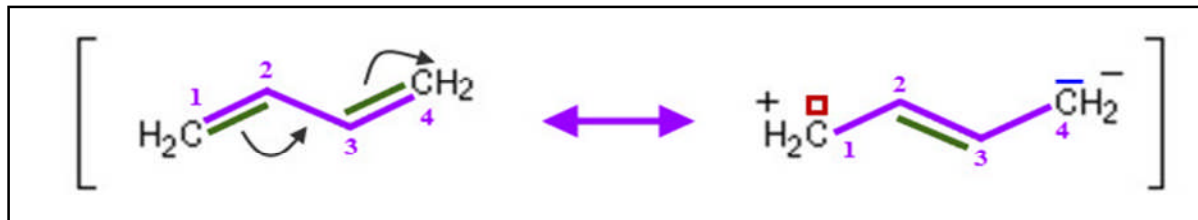


« Figure I.10- Structure de bande d'un polymère conjugué ».

Le nombre de molécules coplanaires dans une chaîne détermine la longueur de conjugaison qui est réduit 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 différée 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 sera importante.

## I.4.3- Structure moléculaire:

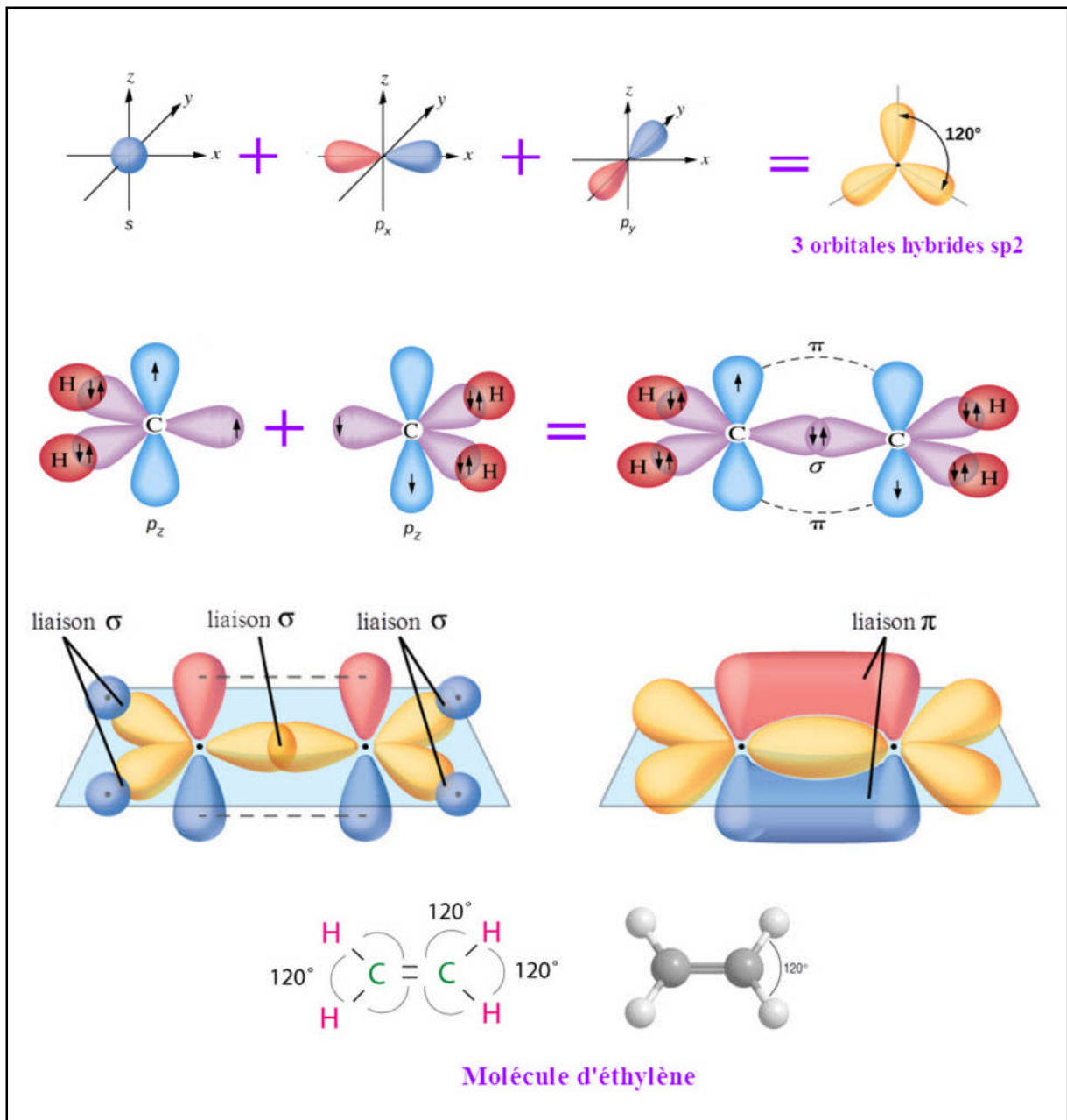
Pour expliquer la structure moléculaire de polymère conjugué on trouve un exemple simple de conjugaison est le butadiène, Ce composé présent formellement deux liaisons doubles sur les trois liaisons présentes entre les atomes de carbone.



« Figure I.11: 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 correspondantes à une hybridation  $sp^2$  du carbone. La 4ème orbitale de valence du carbone  $2p_z$  est perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$  (Figure I.11). 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.

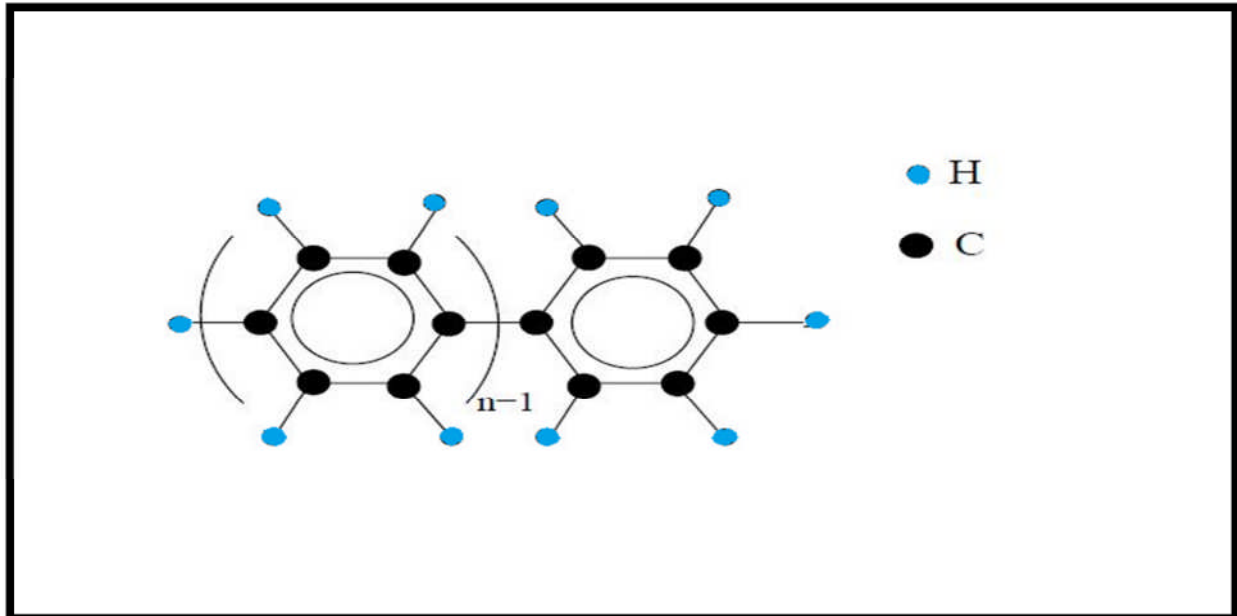
En effet, les liaisons doubles sont plus courtes que les liaisons simples étant donné qu'elles sont plus fortes. Si une liaison double est "affaiblie", le réseau subira une distorsion, appelée distorsion de Peierls.



« Figure I.12 : Structure de la liaison  $C=C$  » [9].

**✚ La structure Poly (para- phénylène) PPP :**

Le poly (para- phénylène) **PPP** est composé d'une suite de groupements phényles liés entre eux par des liaisons covalentes. La structure du PPP est représentée sur la figure suivant et l'unité fondamentale du PPP est représentée entre parenthèses.



« Figure I.13 : Structure du poly (para-phénylène) PPP » [5].

***1.5- Conclusion :***

La grande diversité des polymères et les différences importantes soit dans leur composition chimique, soit dans leur comportement physique permettent d'élaborer des matériaux composites à base de polymère dont les propriétés peuvent être ajustées selon le besoin en agissant sur les différents facteurs qui contribuent à leur fabrication.

**C**

**hapitre II**

Méthode de calcul



## II.1- Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier [9]. Le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de la HFA (approximation de Hartree Fock), à travers une prise en compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physiques de l'état fondamental des systèmes poly électroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes poly électroniques. Les corps qui se trouvent dans la structure cristalline sont des atomes (électrons et noyaux).

$$H = - \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2M\alpha} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z\alpha Z\beta e^2}{r\alpha\beta} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z\alpha e^2}{r\alpha i} + \sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (II.1)$$

$$H = - \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2M\alpha} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z\alpha Z\beta e^2}{r\alpha\beta} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z\alpha e^2}{r\alpha i} + \sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (II.1)$$

$$T_{\alpha} = - \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2M\alpha} \nabla_i^2 \right) : \text{Énergie cinétique de noyau.}$$

$$T_I = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) : \text{Énergie cinétique d'électron.}$$

$$V_{\alpha\beta} = + \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z\alpha Z\beta e^2}{r\alpha\beta} : \text{Énergie potentielle d'interaction noyau/noyau.}$$

$$V_{\alpha i} = - \sum_{\alpha, i} \frac{Z\alpha e^2}{r\alpha i} : \text{Énergie potentielle) noyau/électron.}$$

$$V_{ij} = + \sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} : \text{Energie potentielle électron/ électron.}$$

## II.2- Approximations fondamentales:

**II.2.1- Equation de Schrödinger :** L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit .

$$H\Psi = \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i, J} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (II-2)$$

Où  $H$  est l'hamiltonien moléculaire et  $\Psi$  la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des  $N$  électrons (indexés  $i$ ) et des  $A$  noyaux atomiques (indexés  $I$ ). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera  $E_{II}$ ). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.2})$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par  $T$ , le potentiel externe ressenti par les électrons par  $V_{ext}$  et le potentiel d'interaction électron-électron par  $U$ . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme [7] :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode de Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

### II.2.2- L'approximation de Born-Oppenheimer:

La masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds donc mobilité plus réduite). Autrement dit, cette approximation est basée sur l'idée considérant les noyaux comme animés de mouvements suffisamment longs, relativement à ceux des électrons, de manière à les négliger sans grande erreur [10]. Cette approximation est ainsi appliquée de manière à ramener le problème à

plusieurs corps (électrons et noyaux) de départ en un problème à électrons seuls (poly-électroniques) à travers une dissociation de l'effet des noyaux exprimé sous la forme d'une interaction externe, de celui du nuage électronique. En conséquence, avec un second terme nul et un dernier constant, l'équation(II.1) est réécrite sous une forme plus réduite avec comme seuls termes ceux de l'énergie cinétique électronique (électron-électron) et de l'interaction (électron-électron) et de l'interaction externe (électron-noyaux).

Donc l'hamiltonien s'écrit sous la forme réduite suivante:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_e - e + \hat{U}_{ext} \quad (II.4)$$

### II.2.3- Approximation de Hartree et Hartree-Fock:

Historiquement, la méthode de résolution proposée par Hartree est à l'origine des méthodes plus récentes utilisées surtout en chimie du solide. Les écoles «Hartree» et «Hartree-Fock» même si elles conduisent formellement à des équations similaires à celle de la théorie de la fonctionnelle de densité, reposent sur une vision différente. Dans Hartree-Fock, l'élément central est la fonction d'onde mono-électronique.

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit .Des fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{k=1}^n \phi_k \quad (II.5)$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). Cette équation

$$\left[ \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{e-e}(\vec{r}) - \sum_{i,l} v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R}) \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (II.6)$$

Est alors transformée en un système d'équations mono électroniques :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}) \right] \phi_i(x, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \phi_i(x, \vec{R}) \quad (II.7)$$

Ou  $T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$  est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants

$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r$  est potentiel associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons du gaz (également appelé « potentiel de Hartree ») et  $v_{e-N}$  celui avec les ions.

Donc, l'équation de Hartree-Fock généralement à écrire comme suit [11] :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right] \Phi_i(\vec{r}) - \sum_{i \neq j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{\Phi_j^*(\vec{r}') \Phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \Phi_j \vec{r}'$$

$$= \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

### II.3- La théorie de la fonctionnelle de la densité:

#### II.3.1- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

##### II.3.1.1- Premier théorème de Hohenberg et Kohn:

Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn démontre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et donc toutes les propriétés d'un système. Plus précisément, le potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  est, à une constante près, une fonctionnelle unique de  $\rho(\vec{r})$  ; comme à son tour,  $V_{ext}(\vec{r})$  fixe l'opérateur  $H$ , l'état fondamental du système à  $N$  particules est entièrement déterminé par  $\rho(\vec{r})$ . Attendu que  $\rho(\vec{r})$  détermine  $V_{ext}(\vec{r})$  et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  l'énergie potentielle  $V[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie totale  $E[\rho(\vec{r})]$  on peut désormais écrire cette dernière comme:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{Ne}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.8})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.9})$$

Si la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte et, comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN. Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle  $T[\rho(\vec{r})]$  aussi bien que celle de  $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique  $J[\rho(\vec{r})]$  de cette dernière:

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.10})$$

$E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$  Contient la partie non classique de l'interaction électronique : la corrélation d'échange et de Coulomb et la self-interaction.

**II.3.2.2- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :**

Le deuxième théorème stipule que  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = E_{Ne}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + T[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{ee}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

En d'autres termes, pour une densité  $\rho(\vec{r})$  qui satisfait les conditions  $\rho(\vec{r}) \geq 0$  et  $\int \rho(\vec{r}) = N$  et à qui est associé un potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$ , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique.

**II.3.2- Les équations de Kohn et Sham :**

D'après les théorèmes précédents, nous avons:

$$E_0 = \min_{\rho(\vec{r}) \rightarrow N} (F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Où dans  $F[\rho(\vec{r})]$ , seul  $J[\rho(\vec{r})]$  est connu. Afin de perfectionner le modèle de Thomas-Fermi qui propose déjà une formulation de la fonctionnelle de la densité W. Kohn et L.J. Sham proposent en 1965 l'approche suivante : calculer l'énergie cinétique exacte d'un système de référence non-interagissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel:

$$T_s = \frac{-1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (\text{II.9})$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_j^N |\Psi_i(\vec{r}, \mathbf{s})|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

Où  $\Psi_i$  sont les fonctions d'onde du système non-interagissant. Comme  $T_s$  n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système, Kohn et Sham ont introduit la séparation suivante dans l'expression de  $F[\rho(\vec{r})]$ :

$$[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

Où  $E_{xc}$  appelée énergie d'échange-corrélation, est définie par :

$$[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{II.12})$$

L'énergie d'échange-corrélation contient alors tout ce qui n'est pas connu. Pour déterminer les fonctions propres du système dans le référentiel non-interagissant, c'est-à-dire définir un potentiel  $V_s$  qui conduise à la même densité électronique que dans le système réel, on écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation vue précédemment :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Soit :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{Ne}(\vec{r})d\vec{r} = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \\ &= \sum_i^N \int \sum_j^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

En appliquant le principe variationnel pour trouver quel jeu de fonction  $\Psi_i$  minimise cette expression de l'énergie avec la contrainte  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , les équations résultantes sont appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_j^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}}\right] \Psi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1)\right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.15})$$

$$V_s(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} \quad (\text{II.16})$$

La résolution de ces équations se fait de façon itérative: depuis une densité électronique de départ, on calcule  $V_s(\vec{r})$  avec l'équation (II.13) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.12) pour  $\Psi_i$ , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (II.7) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel  $V_s(\vec{r})$ , etc. l'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence. La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, cependant la forme exacte de la fonctionnelle de la densité  $V_{xc}$  est inconnue. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation [12].

## II.4- Méthodes de calculs :

### II.4.1- Les méthodes *ab initio* :

Les méthodes *ab initio* de chimie quantique sont des méthodes de chimie numérique basées sur la chimie quantique. La méthode *ab initio* la plus simple de calcul de structure électronique est le schéma Hartree-Fock (HF), dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Lorsque la taille de la base est augmentée, l'énergie et la fonction d'onde tendent vers une limite appelée *limite Hartree-Fock*. Dans cette méthode, il y a plusieurs types de modèles et le plus utilisé est la théorie DFT.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXI<sup>e</sup> siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie [13].

### II.4.2- La méthode des pseudopotentiels:

Nous allons présenter maintenant les approches implémentées pour traiter les fonctions d'ondes électroniques dans le code SIESTA [13].

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 phénylène vinylène) PPV; poly (para phénylène) PPP,

...etc.), ont conduit à l'élaboration de plusieurs approches pour construire des pseudo potentiels, 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 basés sur le pseudo potentiel imposent que le pseudo fonction d'onde loin de la région de cœur soit identique à la fonction d'onde tous-électrons [14].

La seule contrainte pour qu'un pseudopotentiel donné soit intéressant, est qu'il soit transférable, c'est-à-dire qu'une fois créé dans une configuration donnée (atome isolé), il doit pouvoir reproduire les résultats tous-électrons pour d'autres environnements chimiques comme le cas du solide ou des molécules. Le pseudo potentiel 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.

Parmi les pseudo potentiels courants, on peut citer : le pseudo potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [15], le pseudo potentiel dual space Gaussian introduit par Goedecker et al. Et le pseudopotentiel à norme conservée de Troullier et Martins [16]. Pour nos calculs, nous avons choisi le pseudo potentiel à 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 utilisé 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 générés dans le cadre de ce formalisme sont dits ab-initio car ils ne sont pas ajustés à des résultats expérimentaux ; ils sont basés 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 ; on peut le faire, par exemple, dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock [15].

Soit un atome isolé **A** de moment angulaire **l**.  $\epsilon_{nl}$  et  $\psi_{nl}$  ont respectivement, la valeur propre et la fonction propre correspondante, obtenues à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger 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 pseudo fonction d'onde  $\varphi_p(\mathbf{r})$  doit être identique à la fonction d'onde réelle ou "tous Electrons"  $\psi_{AE}(\mathbf{r})$  en dehors de la région de cœur :

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = \psi_{AE}(\mathbf{r}) \quad \text{pour } r > r_c, \quad (\text{II.17})$$

Avec cette condition, on garantit à la pseudo fonction d'onde d'avoir les mêmes caractéristiques que la fonction d'onde AE, notamment en terme 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. La pseudo densité de charge doit être égale à la densité de charge AE dans la région de cœur, c'est-à-dire :

$$|\varphi_p(\mathbf{r})|^2 = |\psi_{AE}(\mathbf{r})|^2 \quad \text{pour } r < r_c, \quad (\text{II.18})$$

Sans cette condition, la pseudofonction d'onde  $\varphi_p(\mathbf{r})$  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 :

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = C_{AE}(\mathbf{r}) \quad \text{pour } r > r_c, \quad (\text{II.19})$$

La constante C peut être différente de 1. Comme les liaisons chimiques d'épandent fortement des queues des fonctions d'onde de valence, on impose aux pseudo fonctions 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 (norme conserving).

Une méthode directe pour la construction des pseudo potentiels à norme conservative a été proposée par Kerker [16] qui a suggéré que la pseudo fonction d'onde ait la forme suivante :

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^l \exp[\mathbf{p}(\mathbf{r})] \quad \text{pour } r < r_c \quad (\text{II.20})$$

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = \psi_{AE}(\mathbf{r}) \quad \text{pour } r > r_c. \quad (\text{II.21})$$

Cette forme assure à l'absence  $\varphi_p(\mathbf{r})$  de nœud et un comportement correct pour les grandes valeurs de r.

- 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  $V_p$  ion :

$$V_{ion}^p(\vec{r}) = E_n - V_H(\vec{r}) - V_{xc}[\vec{r}, \rho_{p,n}] + \frac{\hbar^2 \nabla^2 \phi_{p,n}}{2m\phi_{p,n}} \quad (\text{II.22})$$

Maintenant, il reste à choisir une configuration électronique de référence à partir de laquelle il faut générer des pseudopotentiels transférables. 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  $r_c$ .

### II.5- Energie totale du système:

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

Où  $\hat{T} = -\frac{1}{2} \nabla^2$  est l'opérateur énergie cinétique.  $V_I^{local}(\vec{r})$  Et  $V_I^{KB}$  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  $V^{xc}(\vec{r})$  ont respectivement, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation.

L'énergie totale de Kohn-Sham [17] peut s'écrire comme la somme d'une énergie de bandes et de termes correctifs, dus au fait qu'un électron est compté deux fois dans les sommations. Le terme de bandes est la somme des énergies correspondant aux états occupés  $\psi_i$  :

$$E^{BS} = \sum_i n_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} = Tr(H\rho) \quad (\text{II.24})$$

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 :

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} - \frac{1}{2} \int V^H(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int (\epsilon^{xc}(\vec{r}) - V^{xc}(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

$$+ \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (\text{II.25})$$

### II.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

$$I \text{ (} I = 1, \dots, N \text{)}.$$

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.

$$\vec{F} = M_I \vec{a} = M_I \frac{d^2}{dt^2} \vec{R}_I e^x \quad (\text{II.26})$$

Les modèles de dynamique moléculaire 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. 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.

**Le principe :**

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

- Déclaration des positions nucléaires initiales  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ .
- Détermination de l'état fondamental électronique de ce système de positions données en utilisant les équations de Kohn-Sham.
- Calcul des forces agissantes sur les noyaux (considérés comme des particules classiques).
- 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.
- 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.

**II.7- Absorption optique et fonction diélectrique :**

L'absorption optique est directement proportionnelle à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Dans cette section, nous allons, nous intéresser principalement au calcul de cette dernière. Les propriétés optiques d'un matériau sont souvent décrites par le tenseur complexe de la fonction diélectrique qui se transforme dans le cas des systèmes cubiques en une fonction complexe de Lindhart [18] :

$$\epsilon(\omega, \vec{q}) = 1 - \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{k,n,n'} \langle n, \vec{k}/n', \vec{k} + \vec{q} | \mathcal{H} | n, \vec{k} \rangle \frac{f_0(E_{n', \vec{k}+\vec{q}}) - f_0(E_{n, \vec{k}})}{E_{n', \vec{k}+\vec{q}} - E_{n, \vec{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \quad (\text{II.27})$$

Où  $\Omega$  est le volume du cristal,

$$\langle n, \vec{k}/n', \vec{k} + \vec{q} | \mathcal{H} | n, \vec{k} \rangle = \langle n, \vec{k}/\mathcal{H}/n', \vec{k} + \vec{q} \rangle$$

est l'élément de matrice de transition d'un état occupé  $|n, \vec{k}\rangle$  vers un état inoccupé

$|n', \vec{k} + \vec{q}\rangle$  d'énergies  $E_{n, \vec{k}}$  et  $E_{n', \vec{k}+\vec{q}}$  respectivement.  $\mathcal{H}$  désigne l'opérateur de transition dipolaire électrique. Le vecteur d'onde  $\vec{q}$  est celui du photon incident. Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est

celui de l'électron. La fonction  $f_0(E_{n, \vec{k}})$  désigne la fonction de distribution de Fermi-Dirac ;

$$f_0(\mathbf{E}) = (e^{\beta(\mathbf{E}-\mu)+1})^{-1} \quad (\text{II.28})$$

Avec  $\beta = (k_B T)^{-1}$  ou  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\mu$  le potentiel chimique. Le temps de relaxation  $\tau$  est relié à  $\alpha$  par  $\tau = \alpha^{-1}$ .

Dans la limite où le temps de relaxation  $\tau$  est infini et où  $\vec{q}$  tend vers zéro, la fonction diélectrique définie par l'expression 2.54 devient  $\epsilon(\omega)$  qui s'écrit sous une forme complexe :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega). \quad (\text{II.29})$$

$\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  sont respectivement, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Chacune de ces deux composantes contient les contributions intrabandes ou terme de Drude ( $n = n'$ ) et les contributions interbandes ( $n \neq n'$ ) :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \epsilon_1^f(\omega) + \epsilon_1^b(\omega) \quad (\text{II.30})$$

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2^f(\omega) + \epsilon_2^b(\omega) \quad (\text{II.31})$$

Les indices f et b désignent respectivement les contributions des électrons libres et les contributions des transitions bande à bande. Les composantes  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  obéissent aux transformations de Kramer-Kroning qui permettent d'obtenir l'une à partir de l'autre :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{PP} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{II.32})$$

La discussion des propriétés optiques des matériaux en relation avec leur structure électronique revient à étudier les différentes contributions à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Aux basses fréquences, le comportement de  $\epsilon_2(\omega)$  est gouverné par les électrons libres (transitions intra bandes, i. e.  $n = n'$ , ou  $n$  et  $n'$  sont les indices de bandes). A partir d'une certaine fréquence qu'on appelle fréquence seuil, les contributions inter bandes ( $n \neq n'$ ) deviennent dominantes.

Comme nous l'avons signalé au début de ce paragraphe, nous développerons uniquement la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique qui est directement proportionnelle à l'absorption optique.

### II.7.1- Contribution intrabandes $\epsilon_2^f$ :

La contribution des électrons libres aux transitions intrabandes  $\epsilon_2^f$ , varie en  $1/\omega^3$  et n'est donc importante que pour les faibles énergies  $\omega$  du photon. Elle est calculée par la relation :

$$\epsilon_2^f(\omega) = \frac{4\pi N_c^2 T}{m_c^* \omega (1 + \omega^2 T^2)} \quad (\text{II.33})$$

Où  $N_c$  représente le nombre des électrons de conduction par unité de volume et  $m_c^*$  est la masse optique effective qui peut être déterminée à partir de la relation :

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{1}{3N_c} \sum_{n,\vec{k}} \nabla^2 E_{n,\vec{k}} \quad (\text{II.34})$$

La sommation est faite sur tous les états occupés. Le temps de relaxation  $\tau$ , pour les états de conduction est généralement déterminé à partir des valeurs expérimentales. L'expression (II.33) peut également s'écrire comme suit:

$$\epsilon_2^f(\omega) = \frac{4\pi\sigma_0}{\omega(\omega^2T^2+1)} \quad \text{avec ; } \sigma_0 = \frac{Nce^2T}{m_c^*} \quad (\text{II.35})$$

qui représente la conductivité pour une fréquence nulle. L'équation II.35 montre que la contribution des électrons libres n'est importante que pour des valeurs de  $\omega$  tendant vers zéro ( $\propto \omega^{-3}$ ).

### II.7.2- Contribution interbandes $\epsilon_1^b(\omega)$ :

La constante d'absorption est proportionnelle à la probabilité de transition  $\pi_{i,f}$  d'un état occupé  $|i\rangle$  d'énergie  $E_i$  vers un état vide  $|f\rangle$  d'énergie  $E_f$ . L'énergie des photons étant très faible devant celle des électrons, l'interaction électron-photon peut être traitée comme une perturbation qui ne modifie pas les états du système mais seulement leurs populations. Le traitement perturbatif de l'interaction de l'électron avec le champ électrique de l'onde électromagnétique conduit à :

$$\pi_{i,f} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \mathcal{H} | i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2[\omega_{fi}t - \omega t]}{[\omega_{fi} - \omega]^2} \cdot t / 2 \quad (\text{II.36})$$

Où  $H$  représente l'Hamiltonien d'interaction électrique dipolaire et  $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$

Si l'on considère l'ensemble des états finaux d'énergie proche de  $E_f$ , et en utilisant les propriétés de la fonction  $\delta$  de Dirac, la probabilité devient :

$$\pi_{i,f} = \frac{2\pi t}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H} | i \rangle \right|^2 \rho(E) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (\text{II.37})$$

Où  $\rho$  désigne la densité des états qui est pratiquement constante dans un intervalle donné.  $E = \hbar\omega$  est l'énergie du photon et  $E_{fi} = E_f - E_i$  désigne la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial. Pour éviter la contradiction entre le fait que la perturbation est sinusoïdale alors que la probabilité de transition est linéaire en  $t$ , on définit une probabilité par unité de temps  $W$  (règle d'or de Fermi) [19] :

$$\pi_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H} | i \rangle \right|^2 \rho(E) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (\text{II.38})$$

La somme se fait sur tous les états concernés par la transition, et comme ils sont très proches les uns des autres, on remplace la somme par une intégration :

$$W_{i,f} = \frac{2\pi}{h} \int \frac{d^3k}{4\pi} \langle f | \mathcal{H} | i \rangle \rho(E) (E_f - E_i - h\omega) \quad (\text{II.39})$$

Avec :  $\langle f | \mathcal{H} | i \rangle = \langle f | \frac{\nabla}{i} | i \rangle$  exprimé en unités atomiques.

Dans ce travail, seules les transitions dites verticales ( $q = 0$ ) sont prises en compte. C'est-à-dire les vecteurs d'ondes dont les états initiaux et finaux sont égaux :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q} = \vec{k}_i$$

Comme les transitions se font entre des états d'énergies bien définies, on remplace alors l'intégrale à trois dimensions par une expression faisant apparaître des éléments différentiels des surfaces d'énergie constante

$$d^3k \rightarrow dS_k \cdot dk,$$

ou  $dS_k$  représente justement un élément de surface d'énergie constante définie dans la

zone de Brillouin (BZ) par les vecteurs  $\vec{k}$  :

$$S = \{ \vec{k} : E_j(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) = \omega \quad j, i \}$$

Alors que  $dk$  est donné par :

$$dk = \frac{dE}{|\nabla_k(E_f - E_i)|}$$

Après intégration de  $R \delta(E)$  de, on obtient la probabilité de transition :

$$W_{ife} = \frac{1}{2\pi\hbar^2} \int_{E_{fi}=\hbar\omega} \frac{|P_{if}|^2 dS_k}{|\nabla_k(E_f - E_i)|} \quad (\text{II.40})$$

ou  $P_{if}$  est l'élément de matrice de transition électrique dipolaire. En remplaçant  $P_{if}$  par son expression développée à l'aide des vecteurs propres correspondant aux états impliqués dans la transition, la fonction diélectrique qui est par définition proportionnelle à la probabilité de transition sommée sur tous les états pouvant contribuer à la transition,

$$\epsilon_2^b(\omega) = \alpha \sum_{n \neq n'} W_{n,n'}(\omega) \quad (\text{II.41})$$

On écrit dans le cas général et pour le cas de deux composantes du spin, comme suit :

$$\epsilon_1^b(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{n,n'} \int_{BZ} \frac{|\vec{P}_{n,n'}(k)|^2}{\nabla_k(E_n - E_{n'})} dS_k \quad (\text{II.42})$$

$n, n'$  représentent respectivement les indices de bandes des états occupés et inoccupés.

$\vec{P}_{n,n'}(k) = \langle n \vec{k} | \vec{P} | n' \vec{k} \rangle$  est l'élément de matrice de l'opérateur électrique dipolaire. Les énergies  $E_n$  et  $E_{n'}$  doivent vérifier la relation :

$$E_n(\vec{k}) \leq E_F \leq E_{n'}(\vec{k}) \quad (\text{II.43})$$

Où  $E_F$  est l'énergie de Fermi.

### II.7.3- Singularités de la constante diélectrique :

Selon l'équation (II.42), la fonction diélectrique présente un maximum dans deux cas distincts :

$$\vec{\nabla} E_n(\vec{k}) = \vec{\nabla} E_{n'}(\vec{k}) = 0 \quad (\text{II.44})$$

$$\vec{\nabla} E_n(\vec{k}) = \vec{\nabla} E_{n'}(\vec{k}) \neq 0 \quad (\text{II.45})$$

Le premier cas de singularité (II.44) existe uniquement aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin et correspond généralement aux transitions entre des pics de haute densité. Par contre le deuxième cas (II.45), peut se présenter n'importe où dans la zone de Brillouin. Ceci montre que les transitions peuvent également avoir lieu lorsque les bandes initiales et finales sont parallèles [18].



**II.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.

La méthode LCAO du code siesta equi est une méthode auto-cohérente est bien adaptée au calcul de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$  la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_r(\omega)$  donnant la dispersion, est reliée à la partie imaginaire  $\varepsilon_i(\omega)$  responsable de l'absorption, par les relations de dispersion de Kramers-Kronig.

# **C**hapitre III

Résultats et  
discussions

### ***I.1- Introduction :***

Les polymères conjugués sont des matériaux unidimensionnels qui peut être arrangée dans les trois directions de l'espace. Cette disposition permet d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques d'une chaîne isolée et infinie du polymère conjugué PPP. Ces propriétés intéressantes de ce polymère proviennent essentiellement de la présence des liaisons doubles conjuguées ainsi que de la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne. Théoriquement, il est difficile d'étudier les propriétés structurales qui jouent un rôle majeur dans la détermination de leurs propriétés physiques. De point de vue théorique, plusieurs approches ont été utilisées pour étudier les propriétés électroniques et optiques du Poly (para-phénylène) PPP [23, 22, 24, 25]. Nous allons exposer par la suite les résultats obtenus avec chacune de ces méthodes en comparaison avec les résultats obtenus lors de notre modélisation basée sur une approche DFT.

### **III.2- Le code utilisé lors de nos calculs (Code SIESTA) :**

Les méthodes ab initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales des systèmes les plus complexes qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Parmi ces méthodes, on cite la méthode SIESTA. Pour mener à bien les travaux présentés dans ce 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 (P. Ordejon, J. M. Soler, E. Artacho et D. Sanchez-Portal auxquels se sont associés, par la suite, A. Garcia et J. Junquera).

Le code SIESTA partage de nombreuses caractéristiques avec les autres codes utilisant les pseudo potentiels (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.

Donc, code SIESTA c'est un code basé sur le formalisme de la DFT, il peut utiliser pour le problème d'échange et corrélations entre électrons et optimisation de la géométrie...etc. Il est basé sur l'approximation de la densité locale (LDA) [19] ainsi que l'approche du gradient généralisé (GGA) [20]. Les électrons de valence de chaque type d'atome sont décrits par des pseudo potentiels à norme conservée.

La méthode SIESTA utilise aussi les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace et ainsi, les molécules, les chaînes, les défauts, les surfaces et interfaces, sont traités en utilisant la technique de la supercellule. L'une de ses principales caractéristiques réside dans l'implémentation d'algorithmes basés sur la méthode d'ordre N

qui permettent l'étude de systèmes pour lesquels le temps de calcul est proportionnel au nombre d'électrons  $N$  du système en question. SIESTA a été utilisé par plusieurs groupes dans le monde, sur une grande variété de systèmes. Il a été utilisé depuis son début en nanosciences surtout pour le calcul de la structure électronique de fullerènes et de nanotubes de carbone, surfaces de liquides et de solides ainsi que pour l'étude des propriétés magnétiques des clusters de Nickel et d'Aluminium.

Alors, l'étude de différentes propriétés physiques (optiques, magnétiques et vibrationnelles) des matériaux avec SIESTA a été introduite récemment. En ce qui concerne notre travail, nous allons, utiliser ce code pour l'étude des effets de la torsion de la chaîne de polymère conjugué (PPP) sur les propriétés électroniques et optiques.

### ***III.3- Détails des calculs :***

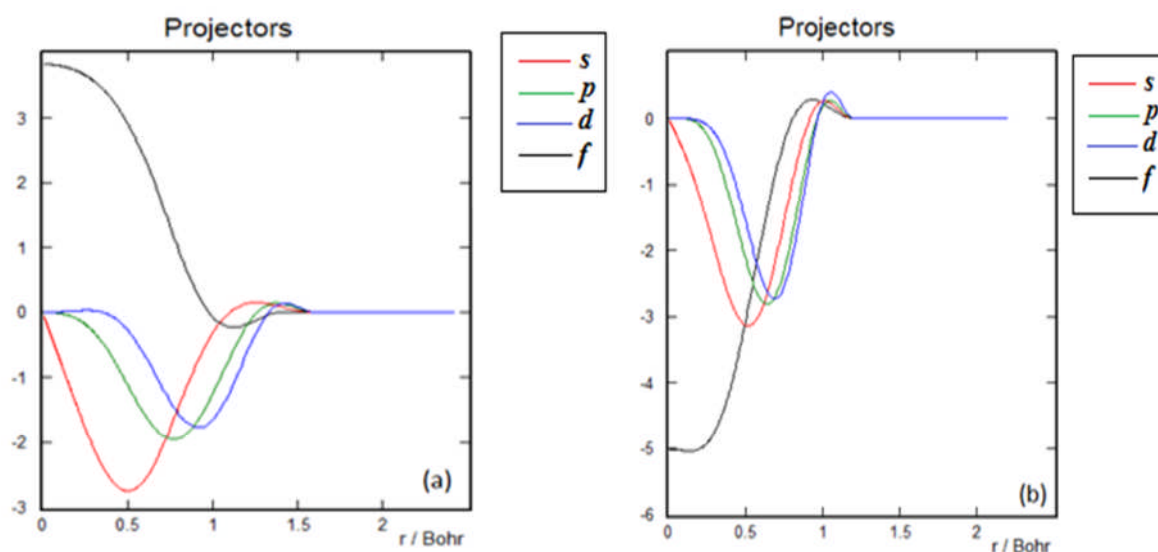
Nous nous intéresseront à utiliser dans ce travail de simulation le code de SIESTA, on précision des calculs qui est basé sur les paramètres suivants :

- 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).
- d. Base de développement des orbitales pseudo-atomiques : Double orbitales radiales + orbitales de polarisation « DZP »
- e. On régle le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :
  - Approximation locale de densité de type « LDA ».
  - 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:  $\text{MeshCutoff} = 75 \text{ Hartree} = (q_{\text{max}})$  de est le vecteur d'onde maximum de l'onde plane dans l'espace réciproque ; la charge =0 ; la force total maximal (0.01 eV /Ang) et le type de spin 'Unpolarized'.

### III.4- 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 [21, 22, 23] sont utilisés sous la forme purement non-locale du formalisme de Kleinman-Bylander [24] pour décrire les états de cœur. 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 ».

### ***III.4.1- 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 d'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 [25] de la méthode de séparation des orbitales de valence ou « split-valence » [26] 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  $l$  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) [27].

### ***III.5- Test de convergence:***

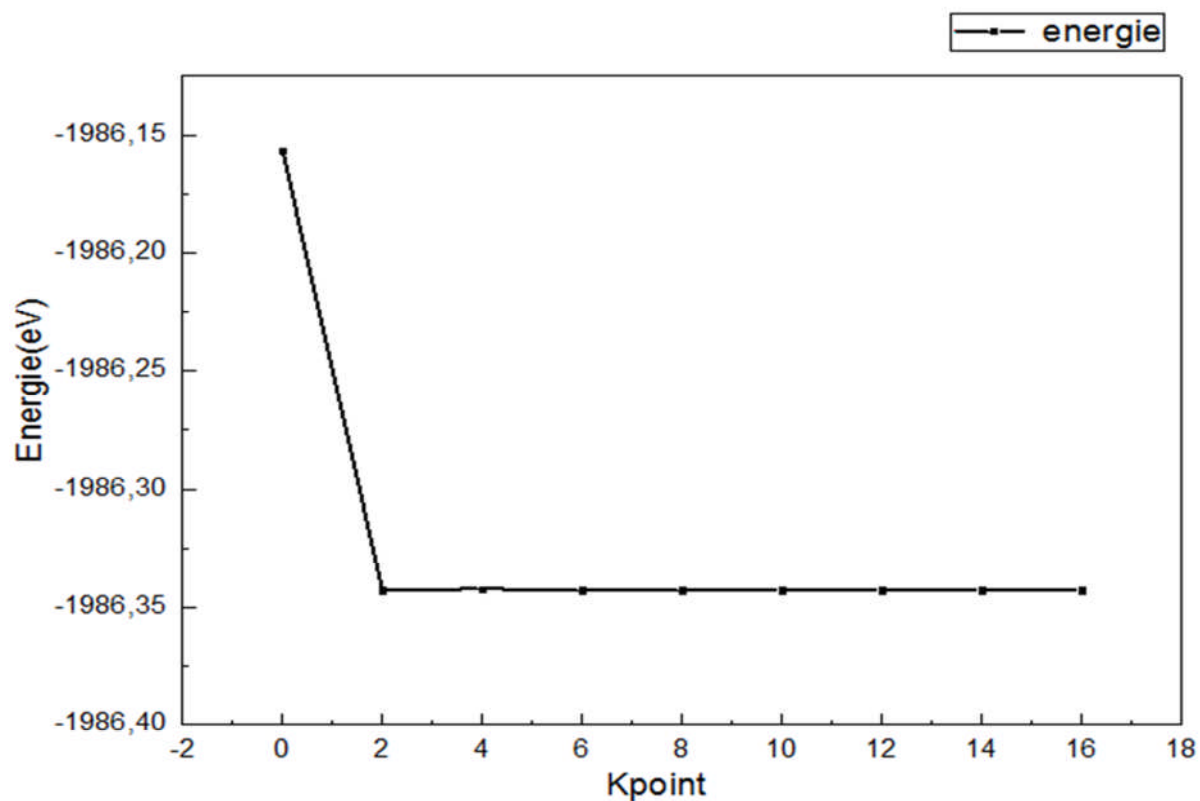
Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre MeshCutoff et le nombre de Kpoints assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de MeshCutoff égale à 150 Ry et on varie les valeurs du nombre de kpoints allant de 10 à 100, pour chacune de ces valeurs on 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 Kpoints , on fixe cette dernière à la valeur de 6 et on varie MeshCutoff de 50 à 150 à pas de 5 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.

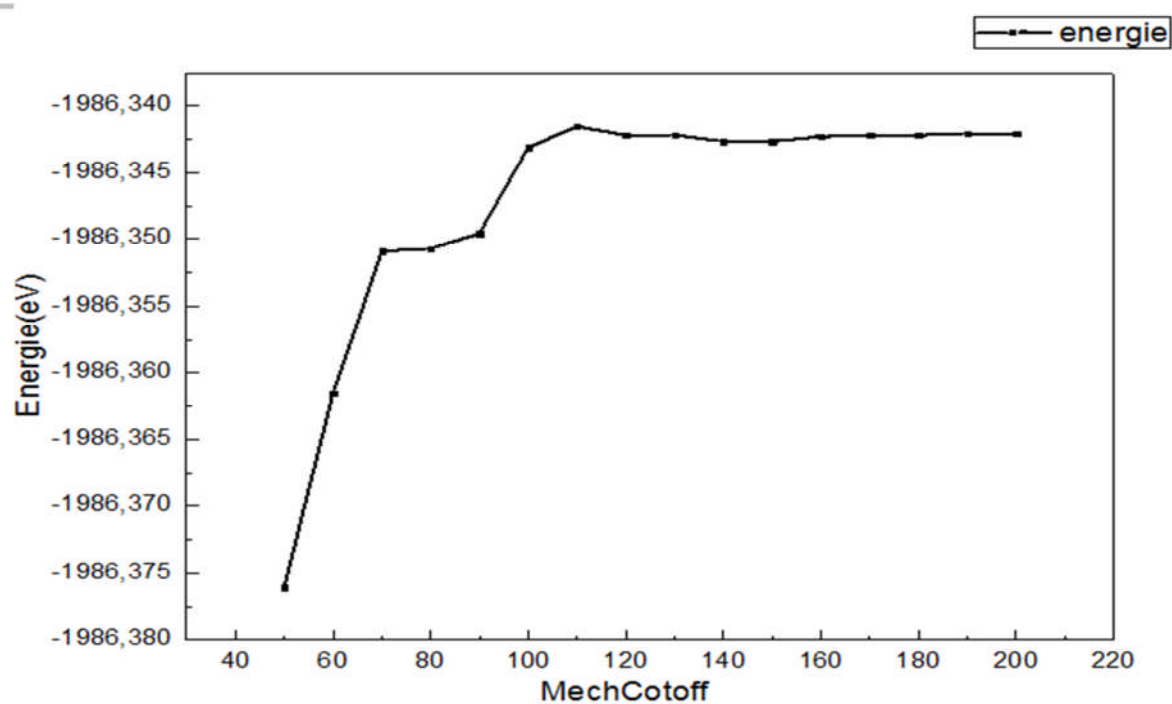
Les paramètres optimisés que nous allons utiliser dans notre calcul sont donnés dans le Tableau III.1.

|   | PPP  |     |     |
|---|--|-----|-----|
| les rayons de coupure   | S  | C   | H   |
| 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  | 6  |     |     |
| Energie de Cutoff   | 150  |     |     |
| Configuration électronique  | C:[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup><br>H : 1s <sup>1</sup> |     |     |

« *Tableau III.1: choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour poly(para-phénylène)* ».



«Figure III.2 : Convergence de l'énergie totale du PPP en fonction du nombre de Kpoints dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA ».



«Figure III.3: Convergence de l'énergie totale du PPP en fonction de l'énergie de MechCutoff en utilisant la LDA ».



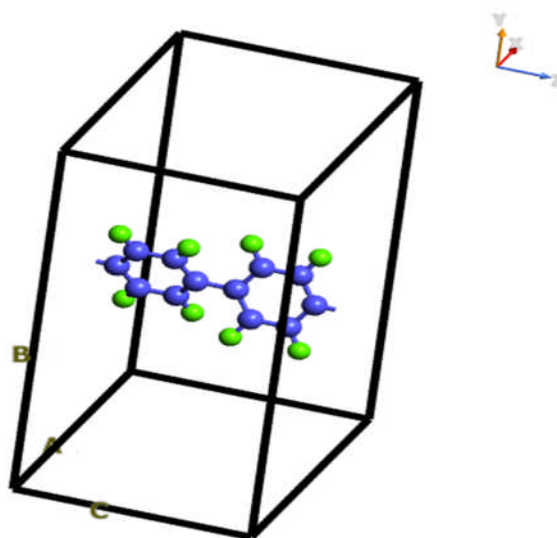
### III.6-Résultats et discussions

#### III.6.1- Propriétés structurales du PPP:

Avant l'étude des propriétés structurales du poly(para-phénylène), nous allons introduire la technique que nous avons utilisée pour la construction d'une chaîne infinie du PPP, montrer aussi comment introduire un angle de torsion dans ces dernières pour l'étude la géométrie plan et simuler le comportement d'une chaîne infinie de polymère conjugué PPP.

##### III.6.1.1 - Détermination du paramètre de maille : Technique de la Supercellule

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).



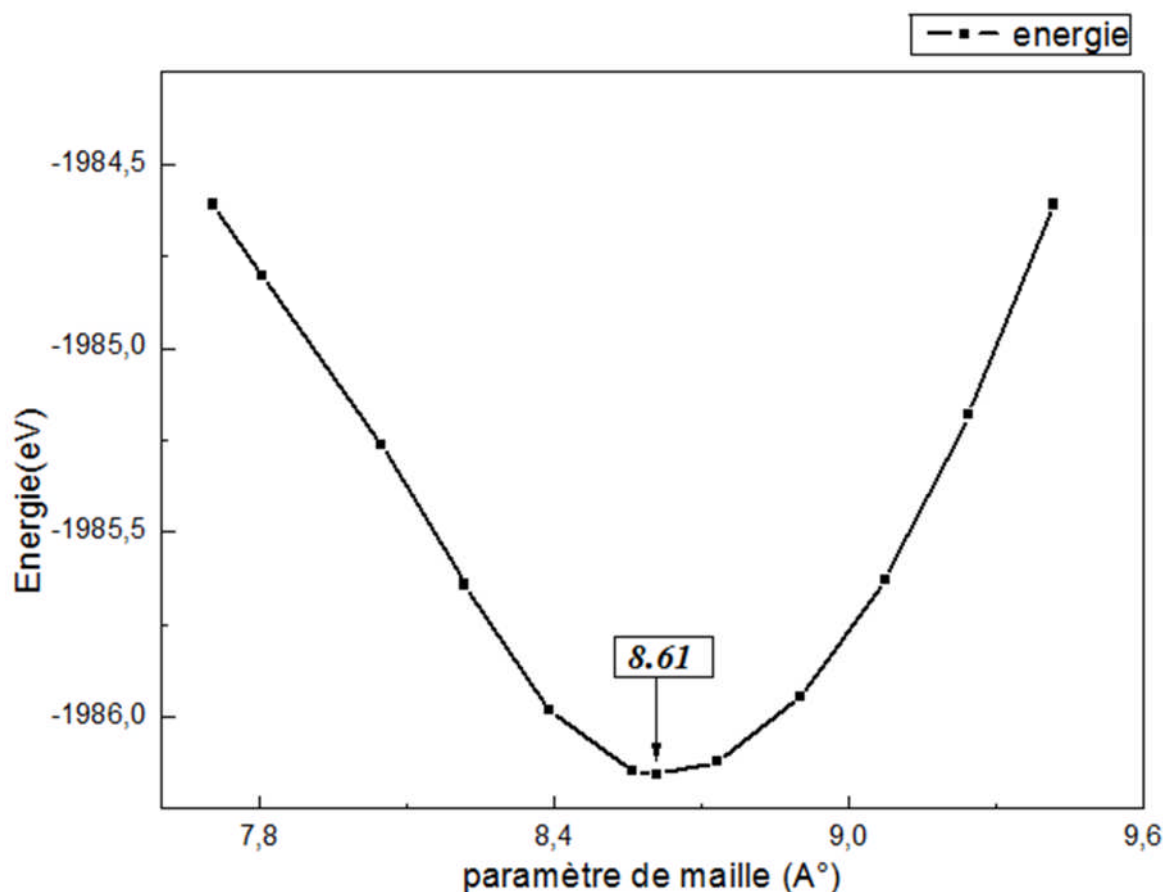
« Figure III.4 : Supercellule pour une chaîne infinie du PPP. La chaîne est reproduite le long de l'axe Z ».

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. Nous avons utilisé une supercellule orthorhombique de dimensions  $a$ ,  $b$  et  $c$  pour la chaîne infinie et isolée du PPP. Les deux paramètres  $a$  et  $b$  de la supercellule sont fixés à 12° et 17°A respectivement et isolée ce molécule de 5°A de chaque côté en X et Y.

Donc, Le paramètre  $c$  à ajuster dans le but de minimiser l'énergie totale de la chaîne PPP. La technique d'optimisation consiste à dilater et comprimer la supercellule et à calculer l'énergie totale du système. Nous avons représenté l'énergie totale en fonction des paramètres de maille et nous avons déterminé le paramètre de maille pour ce polymère PPP. Nous donnons également, dans le (Tableau III.2), les paramètres de maille d'équilibre correspondant aux chaînes PPP, comparés à d'autres résultats *ab initio* de type pseudopotentiels [28, 29]. Les résultats obtenus montrent que la distance Carbone- Carbone qui donne une énergie minimale est de 1.466 °A pour le PPP. Les paramètres de maille correspondants à ces distances sont de 8.61 °A pour le PPP. Le résultat est proche de la mesure expérimentale (8.540°A) et en bon accord avec les calculs *ab initio* de Capaz et al. [28, 29] ainsi que ceux de Carvalho et al. [30] ont obtenu des valeurs très faibles par rapport aux nôtres.

|                            | Exp.<br>[32] | Capaz et al.<br>[28, 29] | Carvalho et al.<br>Ab initio[30] | <b>Nos calculs.</b><br><b>SIESTA</b> |
|----------------------------|--------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Paramètre<br>de maille (Å) | 8.540        | 8.620                    | 8.410                            | <b>8.610</b>                         |

« *Tableau III.2- Paramètre de maille d'équilibre du PPP, calculé avec le code SIESTA en comparaison avec d'autres calculs ab initio et mesures expérimentales* ».



« Figure III.5- La variation de l'énergie totale de la chaîne PPP en fonction de paramètre de maille ».

### III.6.1.2- Etude des propriétés structurales:

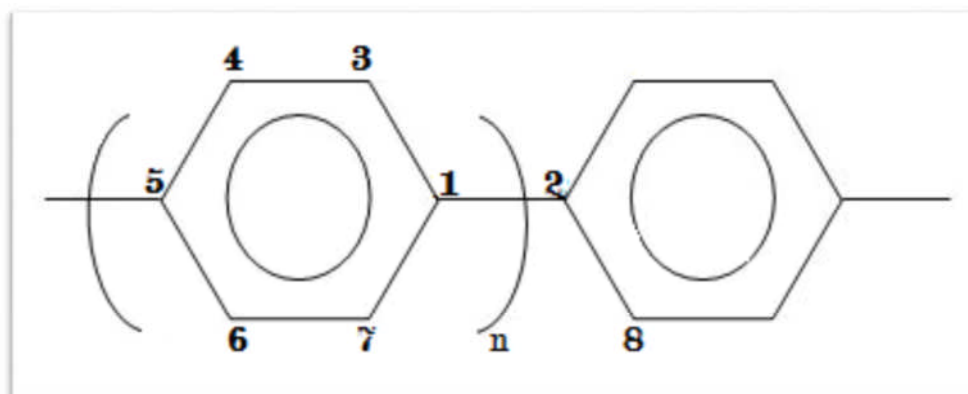
Dans tous les calculs théoriques, la détermination de l'état fondamental est essentielle avant de passer à l'étude des propriétés physiques en général. Pour ce faire nous présentons ici les résultats structuraux obtenus pour la molécule de Poly(para-phénylène). Dans le Tableau III.3, nous avons présenté nos résultats concernant la géométrie optimisée du PPP avec la méthode SIESTA basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en comparaison avec d'autres calculs. Sur la (figure III.6), nous avons représenté le squelette carboné seul pour illustrer la numérotation utilisée dans ce travail pour les atomes de Carbone de la molécule de PPP.

La longueur de la liaison C3–C4 qui est de 1.389 Å est en bon accord avec la mesure expérimentale de Capazet al. [33] (1.356–1.406 Å) et supérieure à celle calculée par Exp[34].

L'angle C1–C3–C4 (120.7°) ainsi que l'angle C3–C1–C7 (118.5°) sont en bon accord avec les mesures de exp [33] (120.6–123.1° et 115.0–118.3°).

| Paramètre   | Capaz et al.<br>[29] | Exp.<br>[34] | Exp.<br>[33] | Nos<br>calculs. |
|-------------|----------------------|--------------|--------------|-----------------|
| Band length |                      |              |              |                 |
| C1-C2       | 1.469                | 1.502        | 1.469 -1.505 | <b>1.466</b>    |
| C1-C3       | –                    | –            | –            | <b>1.399</b>    |
| C3-C4       | 1.389                | 1.397–1.409  | 1.356–1.406  | <b>1.389</b>    |
| C4-C5       | 1.405                | 1.403–1.409  | 1.395–1.425  | <b>1.392</b>    |
| C5-C6       | –                    | –            | –            | <b>1.393</b>    |
| C6-C7       | –                    | –            | –            | <b>1.389</b>    |
| C7-C1       | –                    | –            | –            | <b>1.399</b>    |
| Band angle  |                      |              |              |                 |
| C1-C3-C4    | 121.1                | 121.3–121.7  | 120.6–123.1  | <b>120.7</b>    |
| C3-C1-C7    | 117.8                | 117.1        | 115.0–118.3  | <b>118.5</b>    |

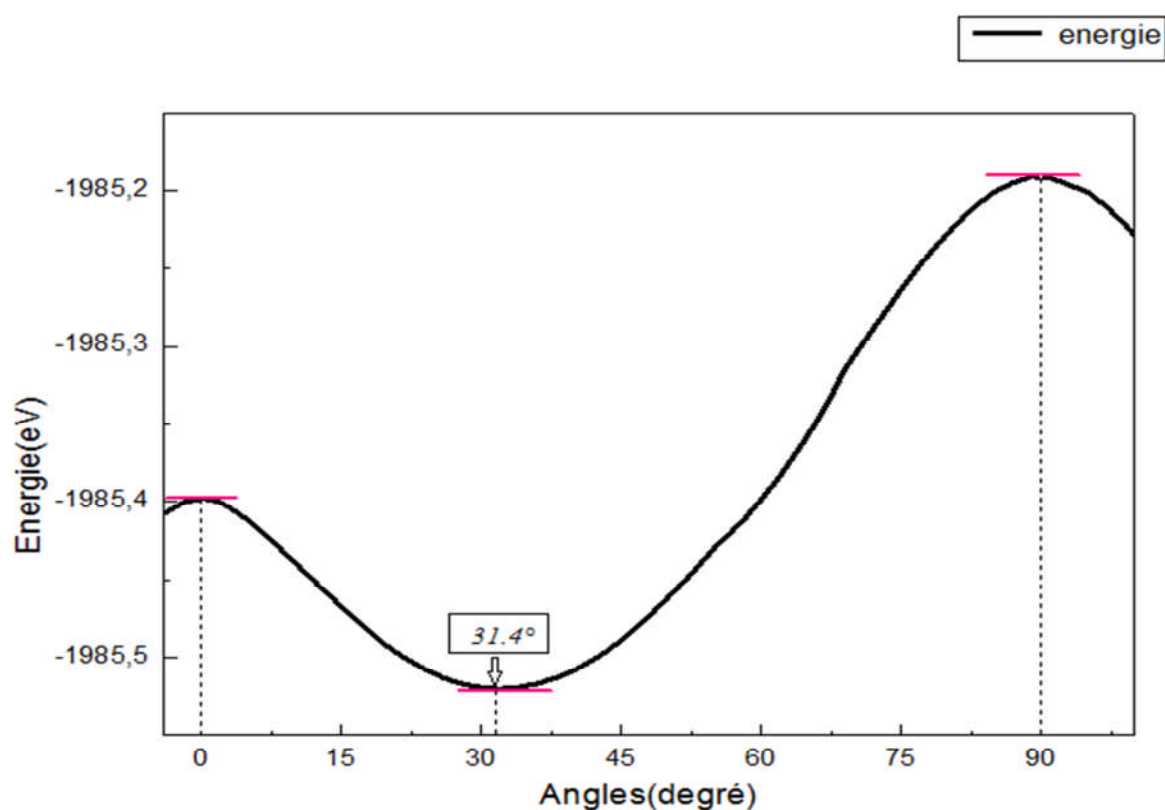
« *Tableau III.3- Données théoriques et expérimentales de la géométrie du PPP. Les distances sont en Angström et les angles en degrés* ».



« *Figure III.6- Numérotation des atomes d'un monomère du PPP* ».

### III.6.1.3- L'angles dièdres :

Ce dernier paramètre a un impact direct sur les propriétés électroniques et optiques des molécules conjuguées. Afin de donner une définition plus précise de cet angle, nous avons représenté sur la figure III.6, une molécule non linéaire. L'angle dièdre est par définition l'angle entre le plan contenant les atomes 7, 1, 2 et le plan contenant les atomes 1,2, 8. Cet angle aussi appelé angle de torsion. Dû à la symétrie de la molécule, l'angle de torsion peut varier entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Si la chaîne est vue le long de la ligne joignant les atomes 1 et 2, l'angle de torsion est positif si la liaison 1-7 est tournée dans le sens des aiguilles d'une montre ( $\varphi_1$ ). Si la rotation de la liaison 1-7 se fait dans le sens contraire, l'angle de torsion est négatif ( $\varphi_2$ ). Afin d'étudier l'impact de l'angle de torsion sur la structure géométrique de la molécule, nous avons optimisé, par dynamique moléculaire, la géométrie de la molécule pour différents angles de torsion. La figure III.7 montre que la géométrie la plus stable correspond à l'angle de torsion  $31.4^\circ$ . Tandis que, les angles  $0^\circ$  et  $90^\circ$  correspondent à une structure métastable car le moindre écart aux ces angles conduit cette structure à rejoindre la géométrie la plus stable.



« Figure III.7 : Variation des angles de rotation la chaîne PPP en fonction d'énergie ».

### **III.6.2- Propriétés électroniques du PPP:**

#### **III.6.2.1- Structures de bandes:**

Un atome d'un élément donné présente donc des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. Il en est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permise. Les bandes d'énergie permise sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveau d'énergie permise. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première Zone de Brillouin sont traitées.

Sur la figure III.8 à gauche, nous avons représenté la structure de bandes d'une chaîne infinie et isolée le long de la direction de haute symétrie  $X \Gamma$ . Dans ce cas, la largeur de la bande interdite (gap) est de  $2.3 \text{ eV}$  au point  $\Gamma$ . Comme on peut le remarquer sur cette figure, il y a des bandes plates correspondant aux états localisés et quelques bandes parallèles qui peuvent aussi contribuer aux transitions optiques.

#### **III.6.2.2- Densités d'état :**

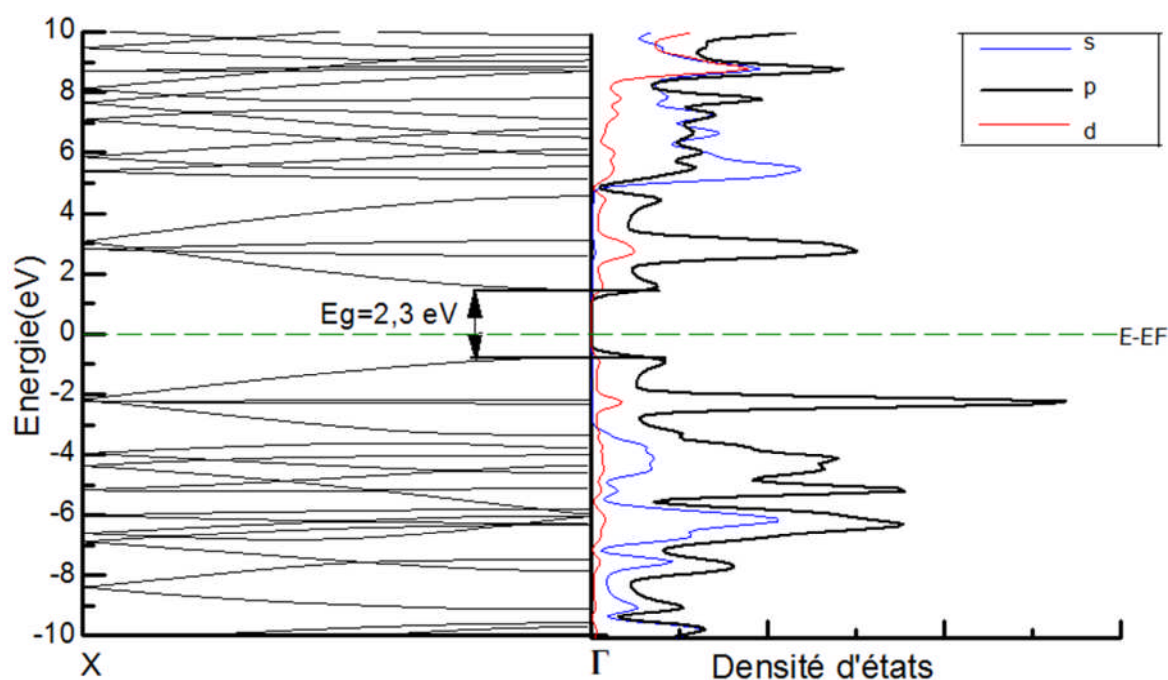
Les conditions périodiques de Born-Von Karman limitent le nombre d'états  $k$  permis en fonction des dimensions du cristal considéré. L'espace défini par les vecteurs  $k$  associés aux vibrations permises d'un cristal fini est donc un espace discret auquel on peut associer une densité d'états  $D(k)$  correspondant au nombre d'états permis par unité de volume. Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles du poly (para- phénylène) (PPP).

Dans le cas d'une chaîne infinie et isolée du polymère conjugué PPP, les électrons  $\pi$  se trouvent uniquement sur les groupements phényles, la mobilité de ces électrons se trouve réduite et les propriétés liées à ce type d'électrons peuvent être modifiées. La figure III.8, présente à droite, nos résultats concernant les densités d'états partielles pour une chaîne infinie et isolée du PPP. La majorité des états localisés sont de type  $s$  et  $p$ . Les états  $s$  sont principalement des états profonds de la bande de valence et des états avec des énergies élevées dans la bande de conduction.

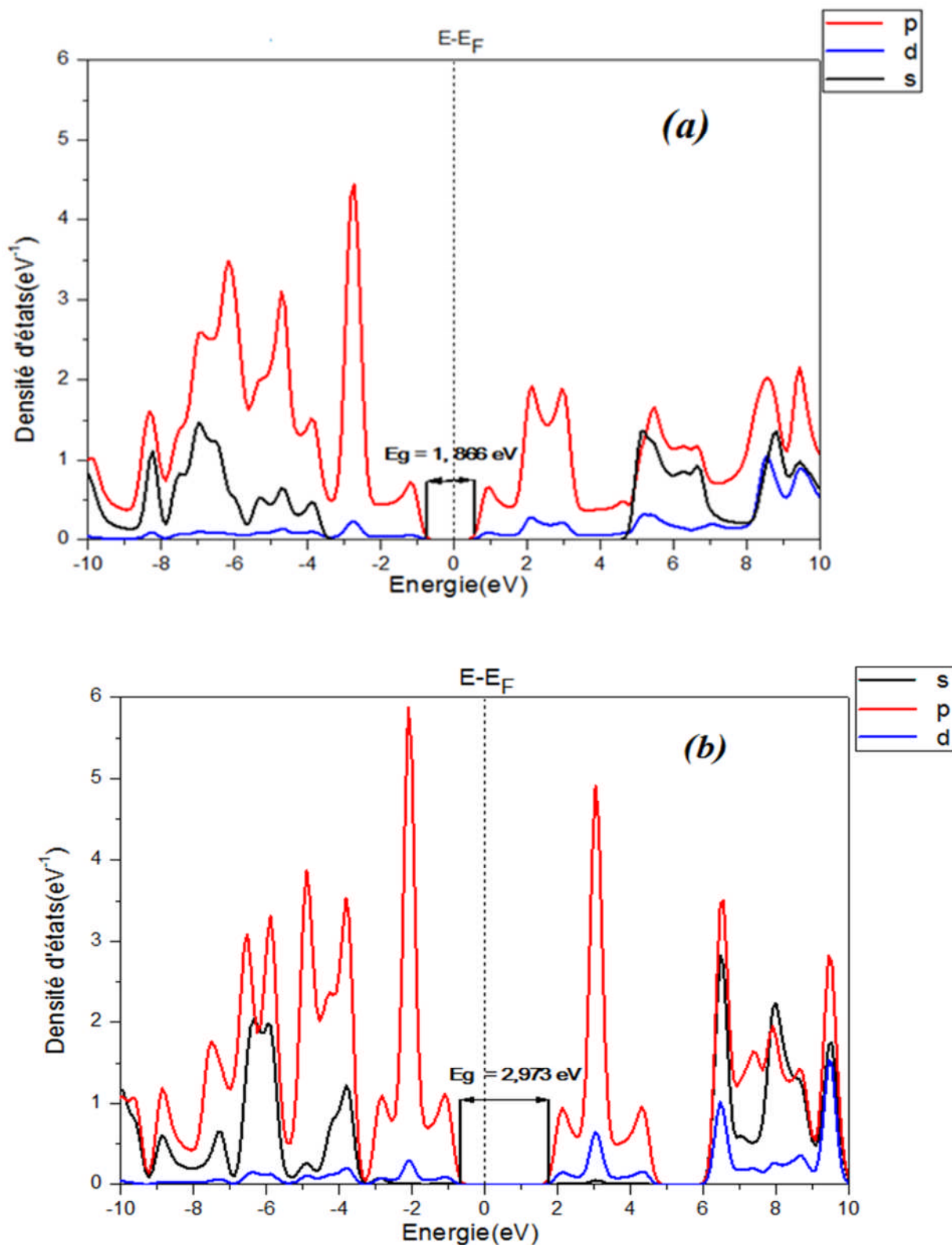
Sur la figure III.9, nous avons représenté la densité d'états des d'une chaîne infinie et isolée du PPP calculée pour différents angles de torsion  $\varphi = 0^\circ$  (a) et  $\varphi = 90^\circ$  (b).

Dans ce cas, la largeur de la bande interdite (gap) pour une chaîne PPP est de  $1.866 \text{ eV}$  à  $\varphi = 0^\circ$  ce qui est plus faible que à l'angle de torsion  $\varphi = 90^\circ$  où la bande interdite ( gap ) égal  $2.973 \text{ eV}$  .Donc, augmentation de l'angle de torsion induit une augmentation de la bande interdite.

A partir des courbes des densités d'états données dans les figures III.8 (à droite), il est clair que la densité d'états est très sensible aux angles de torsion introduits entre les groupements phényles adjacents du PPP. On note un rétrécissement des bandes suivi d'un décalage vers les basses énergies. Ce décalage est plus important pour les bandes occupées que pour les états vides, ce qui conduit à un élargissement du gap.



« Figure III.8- Structure de bandes (à gauche) avec les densités d'états (à droite) d'une structure planaire d'une chaîne infinie isolée du PPP pour  $\varphi = 31.4^\circ$  ».



« Figure III.9 : présentation la densité d'états d'une chaîne infinie isolée du PPP, calculée pour différents angles de torsion :(a)  $\phi = 0^\circ$  et (b)  $\phi = 90^\circ$  ».



### III.6.3- Propriétés optiques du PPP :

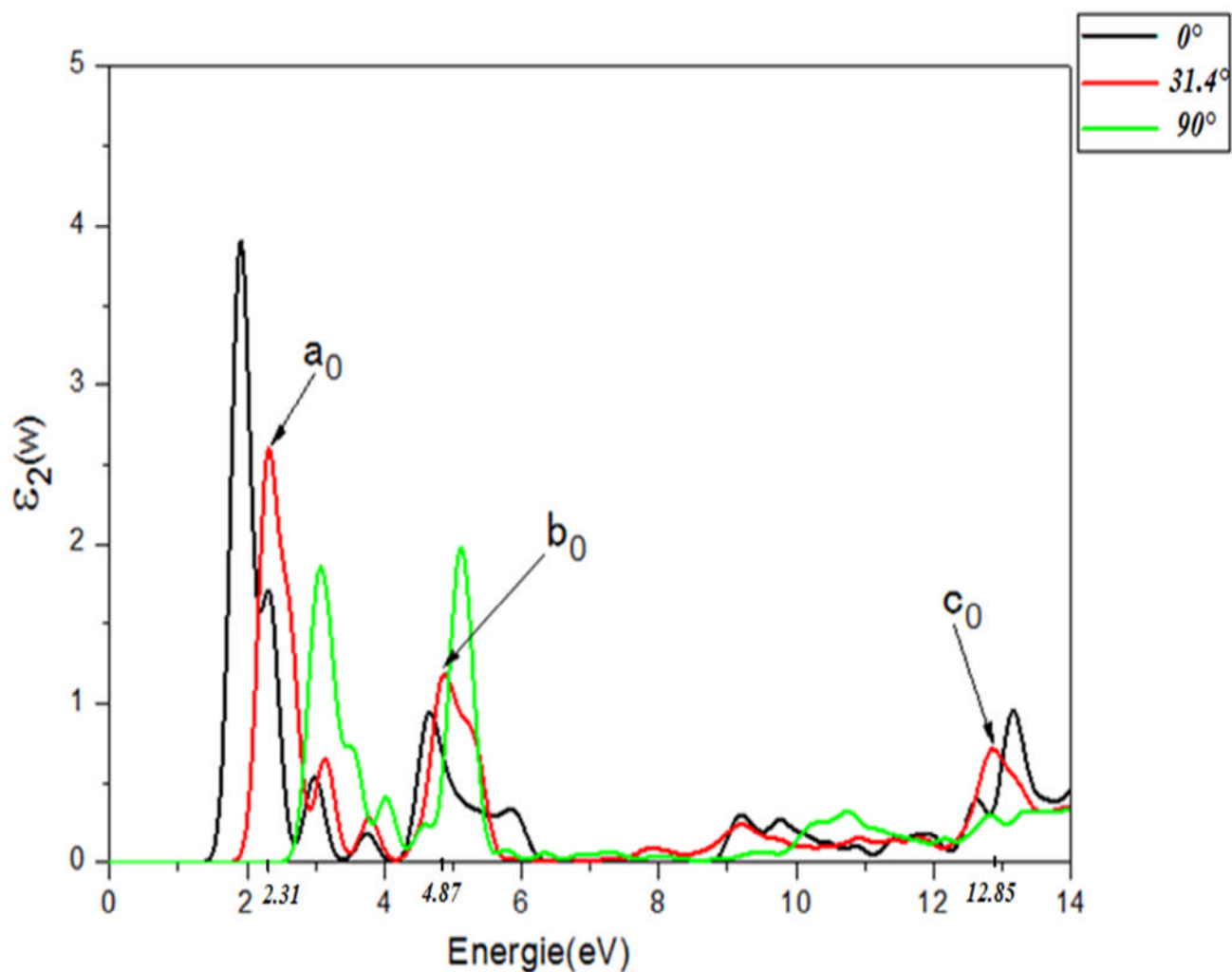
Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques du PPP et donner les différentes transitions, c'est-à-dire, chercher la symétrie orbitale des états occupés et inoccupés entre les quels ont eu lieu ces transitions électroniques.

L'analyse de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  confirme l'existence d'un gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$ .

Sur la figure III.10, nous avons représenté la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  du polymère conjugué poly (para-phénylène) (PPP). Le spectre optique calculé pour une chaîne planaire du PPP, présente trois pics  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  situées à  $2.31eV$ ,  $4.87eV$  et  $12.85eV$  respectivement. Avant d'aborder la discussion sur l'origine de ces transitions, nous notons que nos résultats sont comparables aux résultats obtenus par d'autres auteurs [30, 31]. Le spectre d'absorption calculé par Carvalho et al. [30], utilisant la méthode de Hückel étendue (EH), montre des transitions situées à  $3.1 eV$  et  $3.8 eV$ . Expérimentalement, le spectre d'absorption mesuré donne des transitions situées à  $4.1 eV$  et  $5.9 eV$  [31]. Le premier pic que nous avons calculé, situé à  $2.31eV$  est sensible aux changements de conformations. Il est associé aux transitions entre deux états  $\pi$  délocalisés. Il est décalé vers les hautes énergies quand on passe d'un angle de torsion  $\varphi= 0^\circ$  à  $\varphi= 31.4^\circ$ , et de  $\varphi= 31.4^\circ$  à  $\varphi= 90^\circ$ . En outre, nos calculs montrent que ce pic est dû entièrement à une polarisation de la lumière dans le plan des groupements phényles et parallèle à l'axe des  $x$  (le long de la chaîne). Ceci explique pourquoi cette structure est tellement sensible à l'introduction d'un angle de torsion. Les deuxième et troisième pics sont dues plutôt aux transitions impliquant des bandes plus profondes car ces pics restent presque inchangés avec l'augmentation de l'angle de torsion. Le deuxième pic  $b_0$  à  $4.87eV$  est affecté à une transition, d'une bande occupée de symétrie  $p$  vers une bande inoccupée de symétrie  $p$  ( $p \rightarrow p$ ), impliquant des états  $p1$  et  $p1$  comme le montre la figure III.8 à droite. Contrairement à pic  $a_0$ , l'incidence de la lumière suivant les trois directions, contribue à la réponse optique  $b_0$ . Les figures III.10 (ligne noire) et (ligne rouge et verte), correspondent à des angles de torsion de  $0^\circ$ ,  $31.4^\circ$  et  $90^\circ$  respectivement.

Nos calculs montrent que le premier pic apparaît est déplacé de quelques  $eV$  seulement vers les hautes énergies avec l'augmentation de l'angle de torsion. Le second pic  $b_0$  située à  $4.87eV$ , elle est exaltée par l'augmentation de l'angle de torsion comme on peut le voir sur la figure III.10 (ligne rouge, verte). Le troisième pic  $c_0$  situé à  $12.85eV$  est pratiquement insensible aux effets de la torsion. Il est donc attribué aux transitions impliquant des bandes

d'énergies profondes qui ne sont pas modifiées par la torsion. Ces valeurs sont, de toute façon, en dehors du domaine expérimental.



« figure III.10 : représentation la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  du poly (para- phénylène) (PPP) ».

**IV- Conclusion :**

Ce travail est une contribution à l'étude théorique des propriétés électronique et optique des chaînes infinies isolées du poly (para-phénylène) a été effectuée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT); nous avons mené notre travail un pseudopotentiel à norme conservée avec l'approximation de la densité locale pour les interactions d'échange-corrélation. Dans ce chapitre, nous avons discuté les propriétés structurales et étudié l'effet de l'angle de torsion sur les propriétés électroniques et optiques du PPP. Les résultats obtenus concernant la fonction diélectrique sont en accord avec les données expérimentales. Dans le cas les résultats obtenus montrent également que la largeur de la bande interdite pour les chaînes infinies et isolées du PPP est fortement modifiée par l'augmentation de l'angle de torsion entre les groupements phényle du polymère conjuguée PPP.

Donc, notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées de systèmes de plus en plus compliqués.

## **Conclusion Générale**

## **Conclusion Générale :**

Ce travail porte sur le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques du polymère conjugué poly(para-phénylène) (PPP). 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.

Les propriétés optiques de ce polymère sont déterminées à partir du calcul de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique qui est directement proportionnelle à l'absorption optique. Cette méthode de simulation permet une analyse très détaillée du spectre optique calculé.

## ***BIBLIOGRAPHIE :***

- [1] C. Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université (1983) 287, 325.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Mathieu URIEN. Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à bloc de type rigide-flexible, Thèse docteur à l'université BORDEAUX I, N° 3636 le 16 Octobre 2008.
- [5] A.G. Green, A.E. Woodhead, Aniline-black and allied compounds, Part I, *J. Chem. Soc. Trans.*, 97, 2388-2403, 1910.
- [6] A.J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique E 1862.
- [7] J.P. Mercier, P. Godard, Chimie organiques: une initiation, 1995, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- [8] R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [9] J.S Slater Wave function in a periodic potential , *phy. Rev.* .51: 846-851.(1937)
- [10] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. der Phys.* 84 (1927)457
- [11] D. Brust and Liu , *phys.* 154,(1967).
- [12] G. Weis, *phys. rev.* 154, 50,(1966).
- [13] D. Sanchez-Portal, B. Ordejon, 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.
- [14] J. Zyss et G. Berthier ; *J. Chem. Phys.*, 77, 3635-3653 (1982).
- [15] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, 1990.
- [16] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [17] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [18] P. Ordejon, 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.
- [19] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23 : 5048–5079, 1981.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [21] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20) :1494–1497 (1979).
- [22] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 26(8) :4199–4228 (1982).
- [23] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43(3) :1993–2006 (1991).
- [24] L. Kleinman and D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20) :1425–1428 (1982).
- [25] E. Artacho, Sánchez-Portal D., Ordejón, A. García, and J. M. Soler. *Phys. Stat. Sol. b*, 215(1) :809–817 (1999).
- [26] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki.
- [27] P. Pulay :Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic.
- [28] R. B. Capaz and M. J. Caldas. Density-functional and plane-wave approach to structural properties of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene). *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 464 :31–38, 1999.
- [29] R. B. Capaz and M. J. Caldas. Ab initio calculations of structural and dynamical properties of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene). *Phys. Rev. B*, 67 :205205–205213, 2003.
- [30] L. C. De Carvalho, C. N. Dos Santos, H. W. L. Alves, and J. L. A. Alves. Theoretical studies of poly(para-phenylene vinylene) (ppv) and poly(para-phenylene)(ppp). *J. Microelect.*, 34 :623–625, 2003.
- [31] G. Zheng, S. J. Clark, S. Brand, and R. A. Abram. First-principles studies of the structural and electronic properties of poly-para-phenylene vinylene. *J. Phys. Condens. Matter*, 16 :8609–8620, 2004.
- [32] R. Giro, M. J. Caldas, and D. S. Galvão. Band gap engineering for poly (para-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene) copolymers using the tight-binding

- approach. *Int. J. Quantum Chem.*, 103 :588–596, 2005.
- [33] Experimental results obtained by room temperature measurements at the laboratories of the Department of Physics–UFMG–Belo Horizonte Brazil.
- [34] M. Stamm, J. Fink, and B. Tieke. Crystal structure of undoped and lithium-doped polyparaphenylene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 118 :281–286, 1985.
- [35] J. L. Baudour, H. Cailleau, and W. B. Yelon. Structural phase transition in polyphenyls. iv. double-well potential in the disordered phase of *p*-terphenyl from neutron (200k) and x-ray (room-temperature) diffraction data. *Acta Cryst. B : Struct. Cryst. Chem.*, 33 :1773–1780, 1977.
- [36] Y. Delugeard, J. Desuche, and J. L. Baudour. Structural transition in polyphenyls. ii. the crystal structure of the high-temperature phase of quaterphenyl. *Acta Cryst. B : Struct. Cryst. Chem.*, 32 :702–705, 1976.
- [37] S. Huzinaga et al. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Elsevier : Berlin, 1984.
- [38] 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.



## Résumé

Durant cette courte période dans la vie de la recherche, qui a duré six mois, afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de poly (para-phénylène) (PPP). La méthode de calcul utilisée c'est (LDA) qui est incorporée dans le code SIESTA dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Tel a été et s'en sont, On obtiens des courbes énergétiques qui donne les paramétrés structurales (paramétrés de maille(a, b et c) ; un angle de torsion correspond à une géométrie plane pour le PPP). Les Paramétrés électroniques **énergie de gap**, Paramétrés optiques  $\epsilon_2(\omega)$ .

Et les résultats obtenus par consensus en grande partie des travaux publiés les résultats obtenus. Dans cette dernière méthode utilisées pour Presque valables pour l'utilisation de l'étude systémique pour d'autres articles.

**Mots clés:** polymère conjugué PPP, SIESTA, DFT

## Abstract

study During this short period in the life of research and which lasted six months, was addressed to study the structural electronic and optical characteristics of PPP And the method used is (LDA) compact SIESTA program and in the framework of the theory of density waves Dalia planar way. Thus it was obtained on the curves of energy and to give the structural parameter (a, b ;c) geometry twisted by an angle a planar geometry for the (PPP), electronic parameter energy gap, optical parameter  $\epsilon_2(\omega)$ .

And results obtained by consensus to a large degree the results achieved for the realization of the timber .And in this way the last used in the rounding valid for use in the study of other structural electronic and optical polymers.

**Key words:** PPP, SIESTA, DFT

## ملخص

خلال هذه المدة القصيرة في حياة البحث و التي دامت ستة أشهر تم التطرق إلى دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية و الضوئية لمتعدد الأجزاء (PPP) و لهذه الدراسة استخدمنا طريقة تقريبات الكثافة المحلية (LDA) المدججة في برنامج SIESTA و ذلك في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT). وهكذا تم التحصل على المنحنيات الطاقوية و منها استخلصنا العوامل البنيوية (المعاملات الشعيرية a,b,c, وزاوية الدوران التي يكون فيها المركب ذو شكل هندسي مسطح), العوامل الالكترونية (Eg), و العوامل الضوئية  $\epsilon_2(\omega)$  . و النتائج المتحصل عليها توافقت إلى درجة كبيرة النتائج المنجزة للإعمال المنشورة . و في الأخير هذه الطريقة المستعملة في التقريب صالحة للاستعمال في الدراسة البنيوية. و الالكترونية و الضوئية لمبلورات أخرى.

**الكلمات المفتاحية:** SIESTA, PPP , نظرية دالية الكثافة DFT