

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 :

Mr.Thamer Hocine

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Sujet :

Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques de polymère conjugué poly-thiophène

Soutenu le : 01 - 07 -2018

Devant le jury :

- | | | |
|----------------------------|-----|------------|
| • Melle.BENHAOUA chahrazad | MCB | Présidente |
| • Mr.AMMARI Abd el Kader | MCB | Examineur |
| • Mr.LARABI ABDELKRIM | MCB | Encadreur |

Dédicaces

DECICACES

A mes parents.

A mes frères et sœurs.

A mes amis.

A tous ceux qui me sont chers...

Thamer Hocine

Remerciement

Tout d'abord, je remercie le Dieu, notre créateur de me avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.

*j'exprime d'abord les grands remerciements à **Mr Larabi Abdelkrim** Professeur à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, qui a encadré et dirigé ce travail depuis les premiers instants. Je le remercie pour son sérieux et ses efforts et sa patience pour me Afin de me aider, de me conseiller et de me orienter.*

Je tenais à remercier tous les membres de jury pour avoir accepté de présider et d'examiner ce travail :

*Melle **BENHAOUA chahrazad** MCB à Ibn Khaldoun Tiaret pour la présidence du jury.
Monsieur **AMMARI Abd el Kader** MCB à Ibn Khaldoun Tiaret pour l'examination.*

Je remercie également tous les enseignants, chercheurs et techniciens du Laboratoire de Génie Physique Université Ibn Khaldoun – Tiaret que les étudiants déjà docteurs ou futurs docteurs, pour l'aide apportée et l'ambiance qu'ils ont su créer au laboratoire.

*Je remercie tous les étudiants(es) et les collègues de master en Physique, options : physique des Matériaux, nano-physique des couches minces structurées promotion **2017 – 2018**.*

*Je remercie aussi **Azaïz Abdelkader, Touati Mohamed, Benahmed Abdelillah, Athman Hocine** et toutes mes amies.*

*Je remercie aussi **Madame Makhloufi**, et surtout **Torkia Makhloufi** pour sa grand soutien pour me en complétant ce mémoire.*

Enfin, je remercie tout ceux ou celles qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Je remercie vivement mes parents pour leur aide et leur contribution à l'aboutissement de mes études et en témoignage de reconnaissance.

Thamer Hocine

Sommaire

Liste des abréviations	01
Liste des figures	03
Introduction générale	07

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLYMERES CONJUGUES

I.1 : Introduction	10
I.2 : Les matériaux semi-conducteurs organiques	11
I.2.1 : Définition d'un polymère	11
I.2.2 : Les polymères conducteurs	15
I.2.2.1 : Les grandes familles des polymères conducteurs	15
I.2.2.2 : Structure des polymères conducteurs	15
I.2.2.2.1 : La structure chimique	15
I.2.2.2.2 : La structure électronique	15
I.3 : Les polymères conjugués	17
I.3.1 : Structure et caractère des semi-conducteurs des polymères conjugués	17
I.3.1.1 : Introduction	17
I.3.1.2 : La structure chimique	17
I.3.1.3 : La structure moléculaire	18
I.3.1.3.1 : la liaison covalente	18
I.3.1.3.2 : La conjugaison	18
I.3.2 : Les propriétés électroniques (Structure des bandes)	20
I.3.3 : Les formes topologiques des polymères conjugués	23
I.3.3.1 : Les polymères à l'état fondamental dégénéré	23
I.3.3.2 : Les polymères à l'état fondamental non dégénéré	24
I.3.4 : Le dopage des polymères conducteurs	25
I.3.4.1 : Polymères dope chimiquement	26
I.3.4.2 : Les polymères dopent électro-chimiquement	27
I.3.4.3 : Les polymères dopent par injection de porteurs via un champ électrique	27

I.3.5 : Exemple d'un polymère conjugué : le poly-thiophène (PT)	29
I.3.5.1 : Structure chimique et la solubilité	29
I.3.5.1 : Synthèse du poly-thiophène	29
I.4 : Application des polymères semi-conducteurs	30
I.4.1 : Batteries rechargeables organique	30
I.4.2 : Diodes électroluminescentes organiques (OLED)	30
I.4.3 : Cellule photovoltaïque organique (OPV)	31
I.5 : Avantages et inconvénients	32
I.6 : Conclusion	32
Références	33

CHAPITRE II : THEORIE DE LA CALCULS DFT

II.1 Introduction	36
II.2 L'équation de Schrödinger	37
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	39
II.4 Approximations de Hartree et de Hartree- Fock	40
II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	42
II.5.1 Introduction	42
II.5.2 Les débuts de la DFT	43
II.5.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	43
II.5.4 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	44
II.6 Equations de Kohn et Sham	45
II.7 Résolution de l'échange et de corrélation	46
II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)	46
II.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)	47
II.7.3 Approximation de Ceperly et Alder	47
II.7.4 Approximation de Hedin et Lunqvist	48
II.8 Le théorème de Kohn et Hohenberg	49
II.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule	49
II.10 La self consistence dans les calculs de la DFT	50
II.11 Optique	51

II.11.1 Le rayonnement électromagnétique et le visible	51
II.11.2 L'absorption et les électrochromes	52
I.12 : Conclusion	54
Références	55

CHAPITRE III : DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

II.1 Introduction	58
III.2 Structure du polymère	58
III.3 Structures étudiées	59
III.4 Les détails de calcul	60
III.4.1 pseudo-potentiels	60
III.5 Test de convergence	61
III.6 Propriétés structurales du polythiophène	63
III.7 Propriétés électroniques du polythiophène	64
III.7.1 Bandes d'énergie	64
III.7.1.a Structure de bandes d'énergie	64
III.7.2 Les densités d'états (DOS)	65
III.7.3 Géométrie moléculaire obtenu	67
III.8 Propriétés optiques du polythiophène	68
III.9 Conclusion	70
Références	72
Conclusion générale	74

Liste des abréviations**Notions physiques :**

S-C : Semi-conducteur

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

E_g : L'énergie de gap

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus élevée (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA : Approximations de densité locale (Local-density approximations)

GGA : Approximation de gradient généralisée (Generalized gradient approximation)

PI : Potentiel d'ionisation

AE : L'affinité électronique

E : L'énergie

E_f : Niveau de fermi

V : Potentiel

OLEDs : Diodes électroluminescentes organiques (Organic Light-Emitting Diodes)

OPV : Cellule photovoltaïque organique (Organic Photovoltaic)

e⁻ : Électron

h⁺ : Trou

T : La température

Notions chimiques :

PPV : poly (p-phénylène vinylène)

PVC : Polychlorure de vinyle

PPP : poly paraphénylène

PA : polyacétylène

PT : Polythiophène

PPS : Poly (para-sulfure de phénylène)

ADN : Acide désoxyribonucléique

MO : Orbitales moléculaires

Siesta : acronyme de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms

Liste des figures

Figure I.1 : Enchaînement des unités constitutives dans un polypropylène homopolymère : a) tête à queue ; b) tête à tête ; c) queue à queue	13
Figure I.2 : (a) Formation d'un polymère à partir d'un monomère, (b) les différents types de polymères.....	14
Figure I.3 : Réaction simplifiée de la polymérisation de degré n du polyéthylène.....	14
Figure I.4 : exemple des polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.....	15
Figure I.5 : structure des bandes des polymères semi-conducteurs.....	16
Figure I.6 : Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteur et conducteur.....	16
Figure I.7 : Exemples de polymères conjugués.....	17
Figure I.8 : Schéma de l'angle et la longueur de liaison dans une chaîne de carbone.....	18
Figure I.9 : Exemple de polymère conjugué, le Butadiène.....	18
Figure I.10 : Structure de la liaison C=C (éthylène)	19
Figure I.11 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.....	20
Figure I.12 : Structure de bande d'un polymère conjugué	21
Figure I.13 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu suite à l'augmentation de la conjugaison	22
Figure I.14 : dégénérescence de l'état fondamental dans le polyacétylène.....	24
Figure I.15 : Etat fondamental non dégénéré dans le polythiophène.....	24
Figure I.16 : Dopage des semi-conducteurs inorganiques.....	25
Figure I.17 : Dopage des polymères conducteurs.....	26
Figure I.18 : L'évolution des niveaux d'énergie avec le taux de dopage (type P), a- Etat fondamental, b- deux défaut neutre instable, (c, d)- polaron et bipolaron respectivement, e- bipolarons distants (f, g)- formation de bandes bipolarons (dopage fort).....	27
Figure I.19 : L'évolution des niveaux d'énergie avec le taux de dopage (type N), a- Etat fondamental, b- deux défaut neutre instable, (c, d)- polaron et bipolaron respectivement, e- bipolarons distants (f, g)- formation de bandes bipolarons (dopage fort).....	28
Figure I.20 : Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux « classiques » à 300 K	28
Figure I.21 : Structure du thiophène.....	29

Figure I.22 : La différence entre la télévision LCD et la télévision OLED.....30

Figure I.23 : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.....31

Figure I.24 : Panneaux solaire (Cellule photovoltaïque organique).....31

Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....51

Figure II.2 : Le rayonnement électromagnétique et le visible.....52

Figure III.1 : Représentation schématique de la structure PTH.....59

Figure III.2 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.62

Figure III.3 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction de l'énergie de Cutoff en utilisant la LDA.62

Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille du Polythiophène.63

Figure III.5 : Structure de bandes et densité d'état total de polythiophène, obtenue par l'approximation LDA.64

Figure III.6 Densités d'états totale et partielle pour chaque canal **s**, **p**, **d** du polythiophène...66

Figure III.7 Densités d'états totale et partielle pour chaque canal **s**, **p**, **d** du polythiophène dans le domaine énergétique $-8(eV) < E < 0(eV)$66

Figure III.8 : La géométrie moléculaire de PTH.....67

Figure III.9 : le spectre d'absorption de PTH calculé par siesta.68

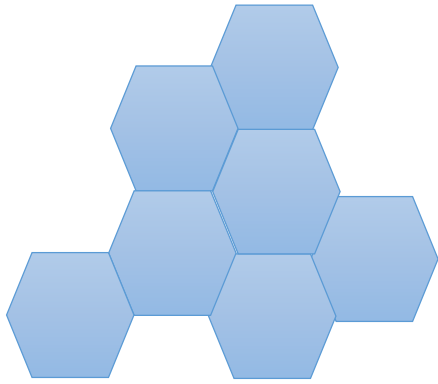
Figure III.10 : La 1^{ère} transition électronique qui est correspond à une absorption d'un photon d'énergie égale à 1.24 eV.68

Figure III.11 La 2^{ème} transition électronique qui est correspond à une absorption d'un photon d'énergie égale à 7.3399 eV.69

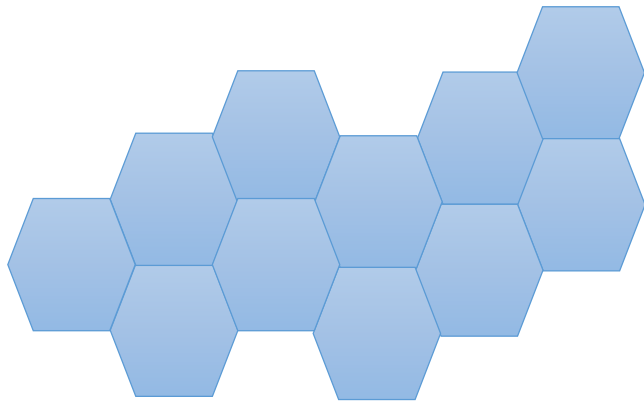
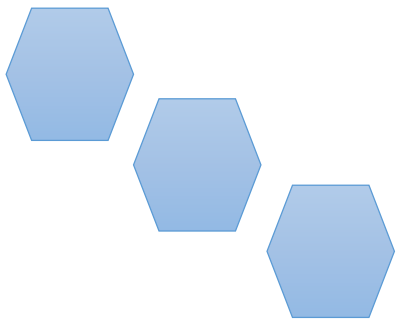
Figure III.12 La 3^{ème} transition électronique qui est correspond à une énergie égale à 7.9599 eV.70

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différences entre Semi-conducteur inorganique et Semi-conducteur organique.....	23
Tableau III.1 : les différents paramètres inclus dans le calcul pour PTH.	61
Tableau III.2 : Les propriétés structurales du Polythiophène paramètre du réseau d'équilibre a_0 , volume V	64
Tableau III.3 : Les valeurs des importants gaps (en eV) et la hauteur de la bande de valence (HOMO) (en eV) pour polythiophène avec la LDA aux points spéciaux.	65
Tableau III.4 : les longueurs de liaison et les angles entre les atomes de PTH.....	67



INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

Les polymères occupent une place importante dans notre vie quotidienne, ils sont utilisés dans de nombreux domaines et lieux comme les maisons, les écoles, les usines ...ect, En effet, on les retrouve sous de nombreuses formes différentes.

Les polymères diffèrent des matériaux métalliques dans des propriétés telles que la conductivité électronique, ils sont utilisés dans l'emballage et l'automobile et aussi pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques, il est également caractérisé par la formation facilement et résistance à la corrosion, en plus du prix de bas fabrication et la facilité d'utilisation pour le recyclage.

Mais ces dernières années la révolution dans le domaine électronique industriel est basé sur la nouvelle technologie connue par le nom « électronique organique » qui est à base de matériaux organiques pour l'industrie des composants électriques, et ainsi l'émergence d'une matière plastique capable de transmettre de courant électrique. Et les entrées étaient dans les années 1977 avec les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur.

Les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques. Révélés par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) ont permis d'élargir le champs d'applications électroniques et électrochimiques ce qui permet leur utilisation comme afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes), dans le stockage de l'énergie (batteries et piles au lithium), la protection des métaux contre la corrosion, l'électrocatalyse et dans la fabrication des composants électroniques, les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution), et l'optique non linéaire.

Dans le cas général, les polymères semi- conducteurs sont des matériaux isolants où leur conductivité peut être élevée à un niveau supérieur par le dopage qui est fait par différents processus dont nous parlerons plus tard dans ce sujet.

Depuis leur découverte, les polymères conjugués ont été un sujet de recherche très intéressant où les recherches ont achevées des niveaux très avancés que ce soit dans l'étude théorique ou l'étude expérimental. Cependant, il reste de nombreuses questions à éclaircir

notamment sur les relations entre structure et propriétés électroniques des systèmes π -conjugués où le désordre joue un rôle crucial sur les propriétés de transport électroniques et en particulier sur la mobilité qui est un paramètre essentiel de comprendre et déduire les lois qui déterminent le transport des charges.

Le plan de travail sera le suivant :

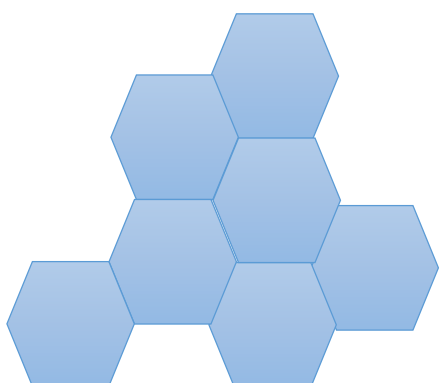
Dans le chapitre I, nous parlerons de généralités sur les polymères semi-conducteurs qui seront réalisés selon les étapes suivantes :

Rappel sur les semi-conducteurs organiques avec leurs structures et leurs classifications, à travers les polymères conjugués ainsi que leur structure de bandes, les changements électroniques effectués par le dopage de toutes sortes, et la nature des porteurs des charges dans les polymères conjugués et leur utilisation dans la vie quotidienne.

Le chapitre II, est consacré aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec les deux approximations la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA).

Les méthodes dites *ab initio*, permettant le calcul d'une structure électronique à partir de ces données, existent, et sont notamment dérivées du calcul de l'état fondamental par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des extensions de cette théorie, ou son couplage avec la méthode de fonction de Green hors équilibre permettent quant à elles le calcul des états excités, des interactions entre électrons, ou entre les électrons et les vibrations du réseau cristallin.

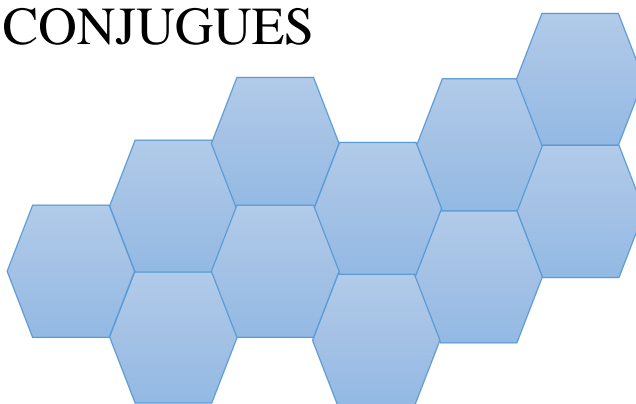
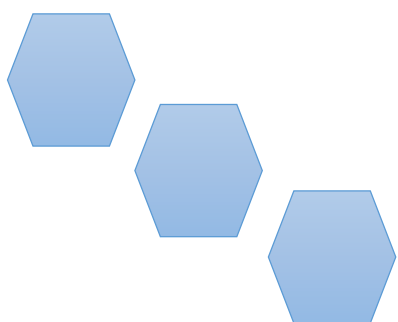
Dans le chapitre III, il se présente les méthodes de calculs numériques employées en se basant sur la DFT on étudiera les propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes unidimensionnels comme le poly-thiophène.



Chapitre I

GENERALITES SUR LES POLYMERES

CONJUGUES



I.1 : Introduction

Le matériau le plus utilisé dans le domaine de l'électronique classique est le Si (Silicium), mais il apparaît une autre voie qui dépend d'un matériau organique semi-conducteur à base de C (Carbone). C'est les polymères conjugués.

Les polymères conducteurs électroniques sont généralement classés en polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques. Ces derniers ont les propriétés de transporter les charges ; des électrons ou des trous d'électrons. Ils possèdent, dans presque tous les cas, une structure π -conjuguée qui consiste en l'alternance de liaisons simples et doubles (système π - σ - π) permettant la délocalisation des électrons le long de la chaîne polymère [1].

Le premier polymère conducteur découvert en 1956 est le polynitrure de soufre (SN)_x [2]. Ce polymère présente à température ambiante une conductivité proche de celle des métaux (de l'ordre de 1000 S/cm). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt d'étudier d'autres polymères qui peuvent présenter des propriétés électriques analogues.

En 1977, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont découvert qu'en traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode ou de brome ou avec AsF₅, il était possible d'augmenter sa conductivité de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre la conductivité des métaux comme le cuivre et l'argent [3]. Ce travail a été récompensé par le prix Nobel de chimie en 2000 [4].

Ce domaine, à l'interface de la chimie et de la matière condensée, s'est développé de façon croissante au cours de ces deux dernières décennies [5-6].

Les polymères doivent être conjugués, c'est-à-dire que la chaîne principale de polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples, de plus il doit être dopé c'est-à-dire en élever des électrons (par oxydation) ou en ajouter (par réduction). Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.

I.2 : Les matériaux semi-conducteurs organiques

I.2.1 : Définition d'un polymère

On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées **monomères** (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un **monomère** est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme **macromolécule** est souvent utilisé à la place de polymère.

La **polymérisation** est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules [7].

Les polymères peuvent être d'origine naturelle ou synthétique :

Polymères naturels :

Les polymères naturels sont la base de certains des premiers matériaux utilisés par l'homme : fibres de bois et de végétaux, cuir, tendons d'animaux, laine, soie et cellulose, etc. Ils ont été utilisés abondamment et ont été très importants à travers l'histoire, bien qu'il ait fallu beaucoup de temps pour connaître leur composition et la façon de les synthétiser artificiellement. La notion de macromolécule est apparue tard dans l'histoire de la chimie. Bien que préfigurées par Wilhelm Eduard Weber et même par Henri Braconnot au début du XIXe siècle, de nombreux chercheurs les ont considérées comme des agrégats ou des micelles. Le terme "polymère" a été utilisé pour la première fois en 1866 par Marcellin Berthelot.

Polymères synthétiques :

Les premiers polymères synthétiques obtenus à partir de la modification des polymères naturels ont commencé à apparaître au milieu du 19e siècle afin d'améliorer leurs propriétés physiques afin de pouvoir les utiliser. En 1839, Charles Goodyear a modifié le caoutchouc en le chauffant avec du soufre, car il était cassant à basse température et collant à haute température. Le caoutchouc est devenu un caoutchouc vulcanisé, une substance résistante à une large gamme de températures.

Le nitrate de cellulose a été accidentellement synthétisé en 1846 par le chimiste Christian Friedrich Schönbein et en 1868, John W. Hyatt a synthétisé le celluloïde à partir de nitrate de cellulose. Un autre développement qui a contribué au développement continu des

polymères a été la modification de la cellulose qui a permis l'émergence des fibres synthétiques appelées nylons.

Le chimiste belge Leo Hendrik Baekeland développa en 1907 le premier polymère entièrement synthétique, la bakélite, un matériau très durable issu de matériaux peu coûteux tels que le phénol et le formaldéhyde. D'autres polymères importants ont été synthétisés dans les années suivantes, par exemple le polystyrène en 1911 ou le polychlorure de vinyle (PVC) en 1912.

L'idée de macromolécules a été soutenue et développée des années plus tard par Wallace Carothers, qui a travaillé chez DuPont dès 1928 et a établi un grand nombre de nouveaux polymères : polyesters, polyamides, néoprène, etc.

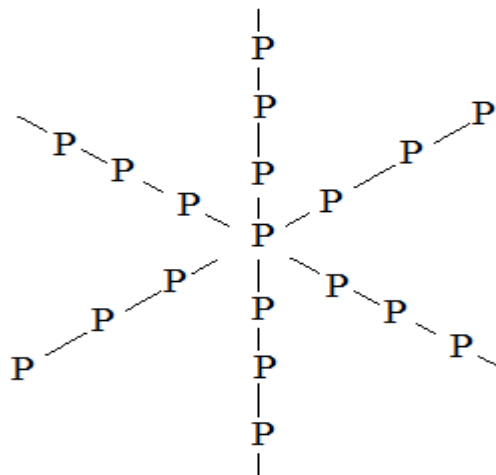
On peut distinguer 2 types de polymères :

Homopolymère : est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Tous les motifs de répétition d'un homopolymère sont de même nature chimique comme la structure suivant :



IL exist au sein de homopolymère différents familles:

- les homopolymères linéaires : $P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P$
- les homopolymères branchés :
$$\begin{array}{cccccccc} P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P-P \\ | & & & & | & & & & | \\ P-P & & & & P-P-P & & & & \\ | & & & & | & & & & \\ P-P & & & & P-P & & & & \end{array}$$
- Les homopolymères étoilés :



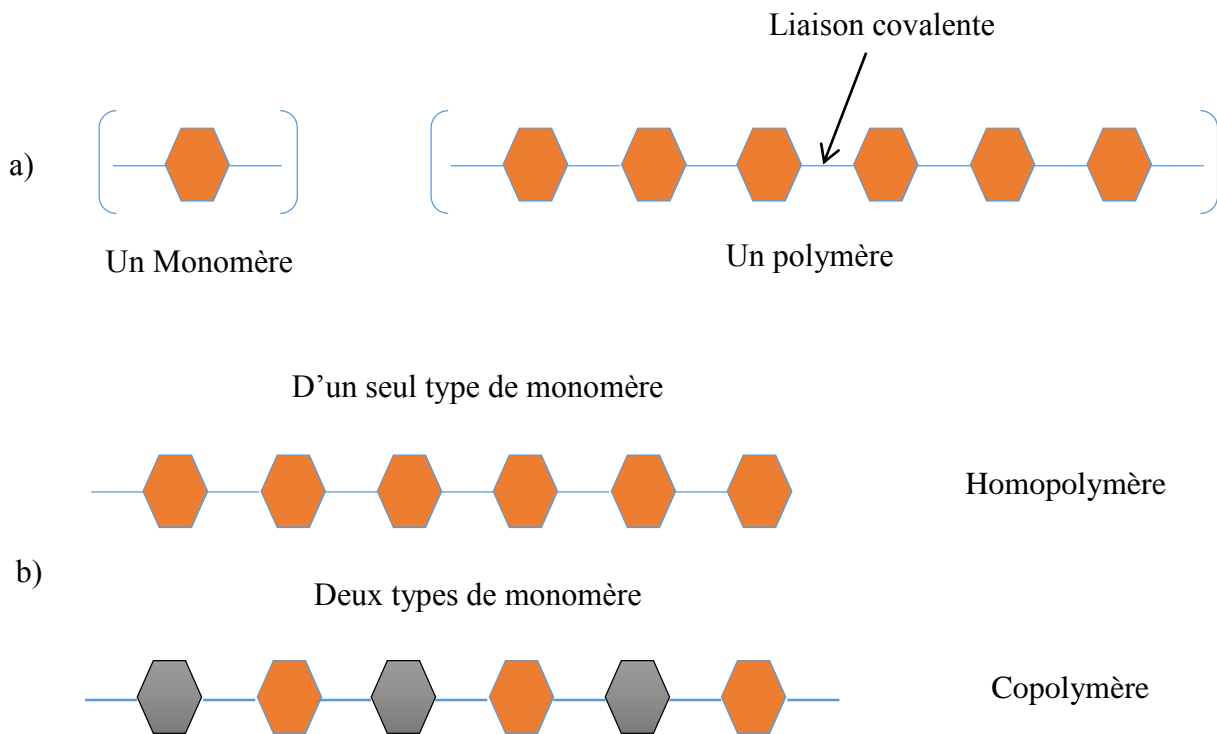


Figure I.2 : (a) Formation d'un polymère à partir d'un monomère, (b) les différents types de polymères.

Dans le cas, par exemple, de la molécule d'éthylène (Figure I.3) la liaison « π » s'ouvre pour permettre à une autre molécule de se lier à elle. La répétition à grande échelle, de cette réaction conduit au polymère polyéthylène.

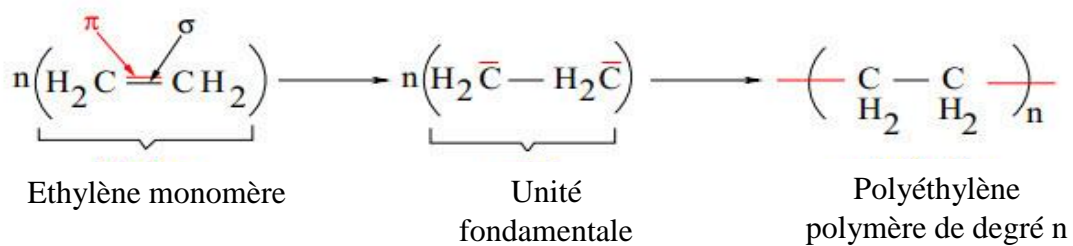


Figure I.3 : Réaction simplifiée de la polymérisation de degré n du polyéthylène.

I.2.2 : Les polymères conducteurs

I.2.2.1 : Les grandes familles des polymères conducteurs

On peut classer les polymères conducteurs conjugués en différentes familles (fig.I.4) : les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (e. aromatiques-vinyléniques)...etc. Les systèmes conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnelles [9-10].

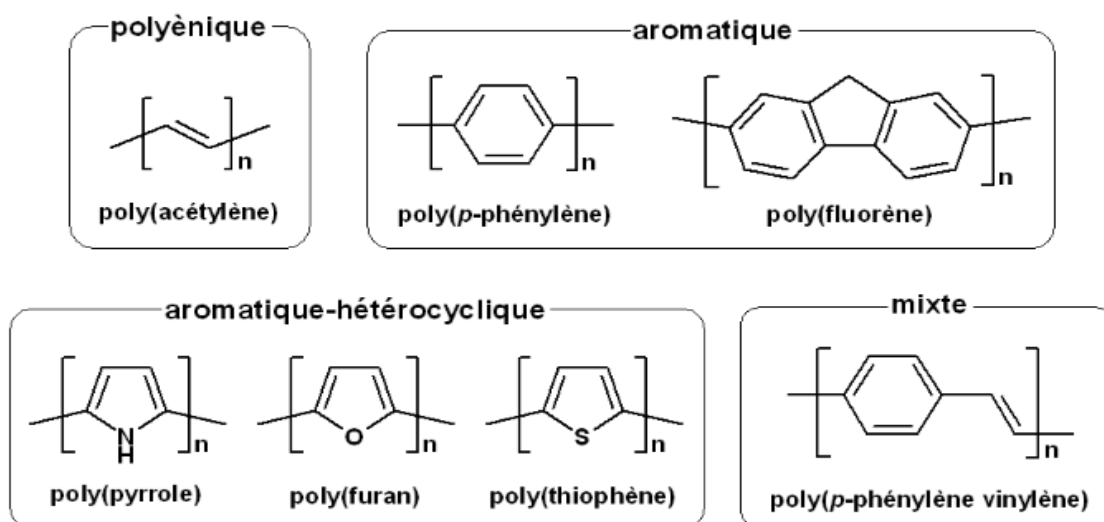


Figure I.4 : exemple des polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.

I.2.2.2 : structure des polymères conducteurs

I.2.2.2.1 : La structure chimique

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons p). La non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons π est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

I.2.2.2.2 : La structure électronique

Les polymères dans leur état neutre, c'est-à-dire non dope, se présentent comme des isolants avec une bande interdite de quelques électronvolts (eV).

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [11]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction. Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.

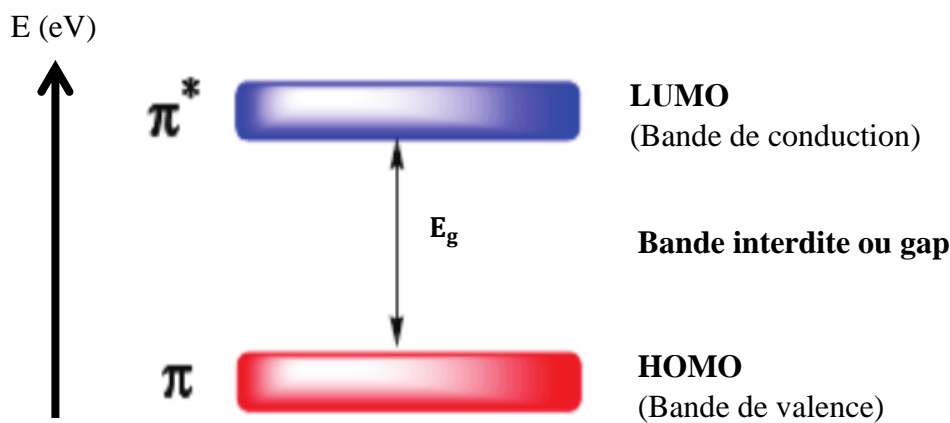


Figure I.5 : structure des bandes des polymères semi-conducteurs.

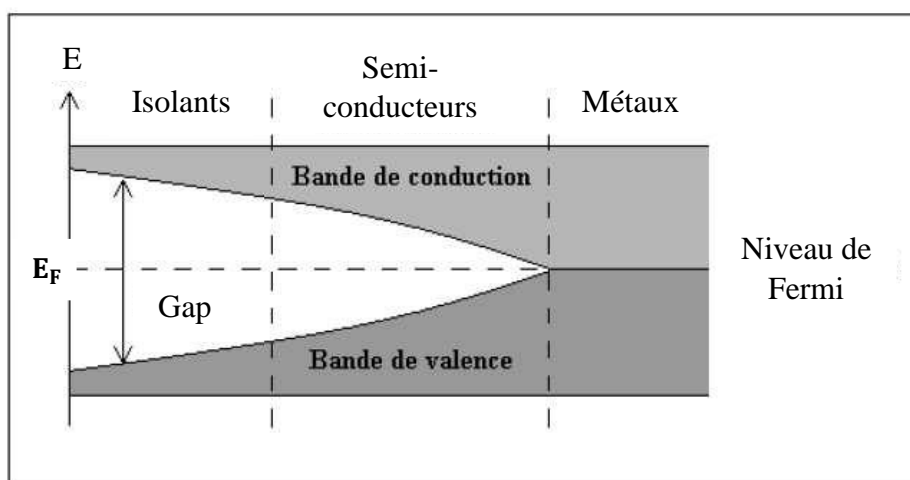


Figure I.6 : Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteur et conducteur

I.3 : Les polymères conjugués

I.3.1 : Structure et Caractère Semi-conducteur des Polymères Conjugués

I.3.1.1 : introduction

Généralement, les polymères conjugués sont de nature amorphe leurs propriétés électriques et optiques sont déterminées ; non seulement par la délocalisation de l'électron π mais encore par les autres paramètres intrinsèques comme l'interaction inter-chaine, le gap, le paramètre du désordre, la morphologie, de même que, les paramètres extrinsèques comme la densité de porteurs de charge, la température...etc.

I.3.1.2 : La structure chimique

La synthèse de ces matériaux peut être réalisée en reliant des molécules de monomères par des liaisons covalentes. Les polymères sont dits saturés si les liaisons covalentes entre les atomes dans la molécule sont simples de type σ : par exemple dans le polyéthylène $(-CH_2-CH_2-)_n$, les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et ne forment alors que des liaisons σ avec leurs voisins. Les transitions ne peuvent se produire qu'entre le niveau liant σ et le niveau anti-liant σ^* . L'énergie entre ces niveaux est de l'ordre de 5 eV [12]. Les polymères saturés sont donc des isolants.

En principe, les polymères conjugués sont constitués de la répétition régulière de monomères qui contiennent un ensemble alterné de simple et double liaison. Ce système conduit à une délocalisation générale des électrons sur toutes les orbitales p alignées, parallèles et adjacentes des atomes, ce qui augmente la stabilité du système et abaisse ainsi son énergie: exemple la (Figure I.7) représente Les structures des principaux polymères conjugués étudiés.

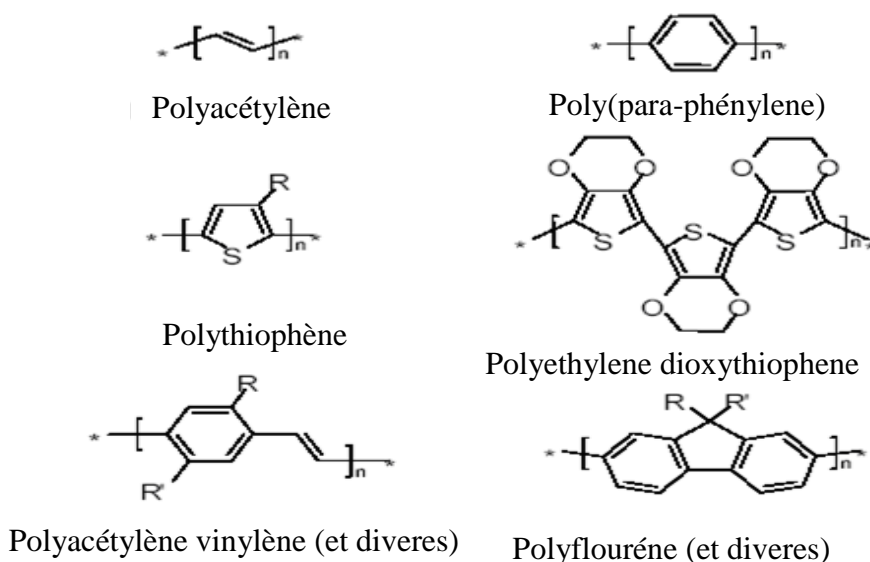


Figure I.7 : Exemples de polymères conjugués.

I.3.1.3 : La structure moléculaire

I.3.1.3.1 : la liaison covalente

La liaison covalente est à la base de la notion de polymère :

- C'est une liaison forte, avec une énergie de liaison de 100 à 450 kJ/mol (348 kJ/mol pour C-C). Une conséquence importante est qu'un polymère possède intrinsèquement un module d'élasticité élevé dans la direction de la chaîne macromoléculaire.
- C'est une liaison dirigée. Outre une distance de liaison (distance entre atomes liés), il existe un angle de liaison. Par exemple, pour une chaîne carbonée :

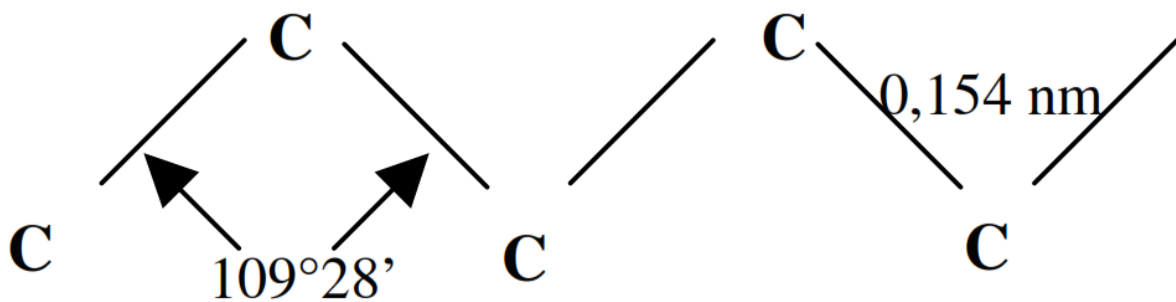


Figure I.8 : Schéma de l'angle et la longueur de liaison dans une chaîne de carbone.

- L'angle de liaison est fixé, mais il existe des possibilités de rotations autour des segments de liaison. Ces rotations sont à la base de la notion de conformation [13].

I.3.1.3.2 : La conjugaison

On appelle système conjugué, un ensemble d'atomes ayant des orbitales atomiques pouvant se *recouvrir latéralement* et permettant de fortes interactions électroniques entre *au moins trois atomes contigus* [14], [15]. Les systèmes conjugués ont une réactivité originale car la délocalisation entraîne une certaine ambiguïté dans la répartition électronique.

Le butadiène (Figure I.9), un exemple simple de conjugaison, ce composé présente formellement deux liaisons doubles sur les trois liaisons présentes entre les atomes de carbone.

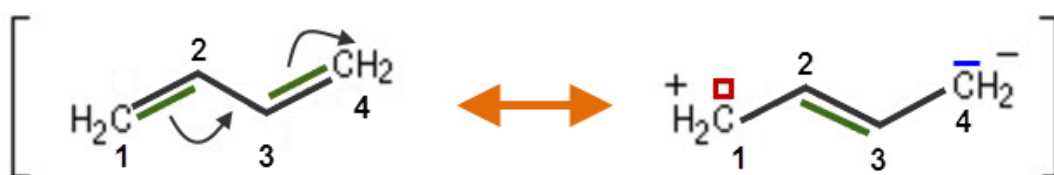


Figure I.9 : Exemple de polymère conjugué, le Butadiène.

Dans un système conjugué, chaque atome de carbone a trois voisins avec lesquels il forme 3 liaisons σ équivalentes correspondant à une hybridation sp^2 du carbone. La 4^{ème} orbitale de valence du carbone $2p_z$ est perpendiculaire au plan des liaisons σ (Figure I.10). C'est le recouvrement latéral des orbitales $2p_z$ qui donne naissance aux liaisons π . 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 π non saturées alors qu'il en faudrait deux pour former deux liaisons π saturées. Les recouvrements latéraux (liaisons π) étant plus faibles que les recouvrements axiaux (liaisons σ), l'écart énergétique entre une orbitale moléculaire liante π et anti-liante π^* est plus petit que l'écart σ - σ^* . 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.

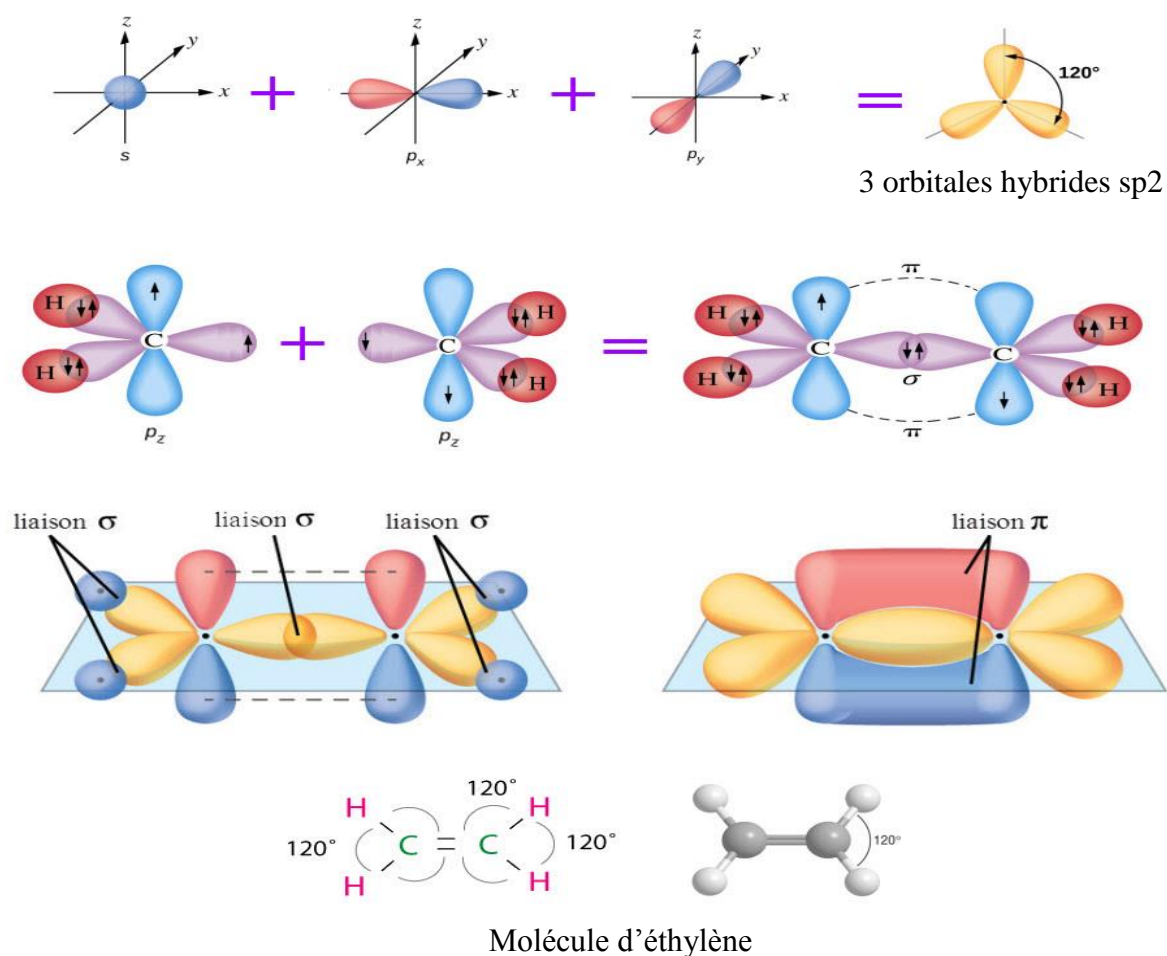


Figure I.10 : Structure de la liaison $C=C$ (éthylène) [16].

I.3.2 : Les propriétés électroniques (Structure de bande)

On peut distinguer trois catégories de matériaux ; à partir de la théorie des bandes : les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants, ou les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants (Figure I.11).

On définit le terme gap qui est une zone intermédiaire entre la bande de valence et la bande de conduction. En effet, les isolants possèdent un gap large ($>3\text{eV}$) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique ou radiologique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas un gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies.

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un cristal ou d'un polymère amorphe, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont les notions de bandes d'énergie permises et la présence d'une bande interdite [17], [18].

Energie électronique (eV)

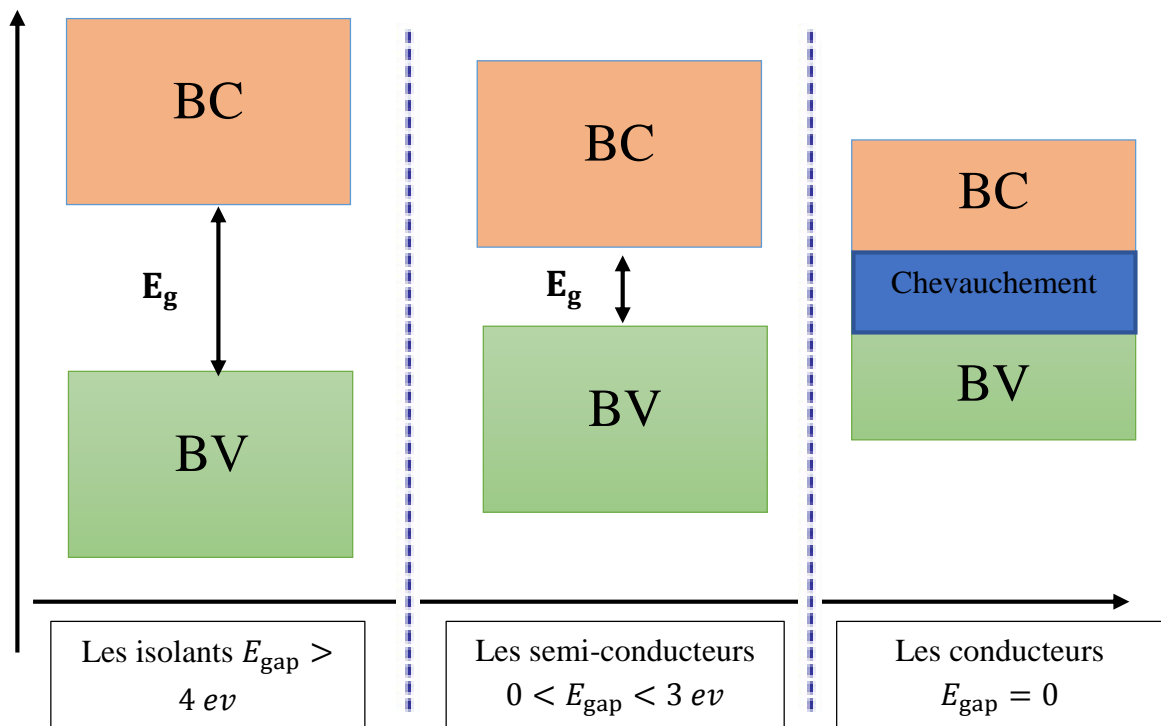


Figure I.11 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux :
Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

Si la valeur de la largeur de bande interdite est supérieure à 3.0 eV, le matériau est un isolant. À température ambiante, les électrons ne peuvent pas être promus dans la bande de conduction. Pour un semi-conducteur, la valeur de la largeur de bande varie généralement entre 0.5-3.0 eV. Afin de permettre le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi favoriser la formation des porteurs de charges mobiles, il faut fournir au matériau une énergie suffisante, telle que de l'énergie thermique.

Pour un métal, la largeur de bande interdite est pratiquement nulle ; les électrons peuvent ainsi circuler facilement dans la bande de conduction. De plus, contrairement à un isolant ou à un semi-conducteur, la conductivité d'un métal augmente lorsqu'on abaisse la température [19]. Une diminution de la température a pour effet une diminution des mouvements de vibration dans le matériau et donc, une diminution de la distorsion de la structure augmentant ainsi la mobilité des porteurs de charges. Comme la conductivité est proportionnelle au nombre et à la mobilité des porteurs de charges, une augmentation de la mobilité engendre une augmentation de la conductivité du matériau [20].

Les orbitales moléculaires sont formées par combinaison des orbitales atomiques. La LUMO est l'orbitale moléculaire la plus basse vacante, et la HOMO est l'orbitale moléculaire la plus haute occupée.

Les orbitales liantes π forment la bande de valence qui est remplie d'électrons. La HOMO est l'orbitale moléculaire la plus haute sur cette bande. Les orbitales anti-liantes π^* forment la bande de conduction qui est vide. La LUMO est l'orbitale moléculaire la plus basse sur cette bande. Ces orbitales spécifiques sont appelées "orbitales frontières".

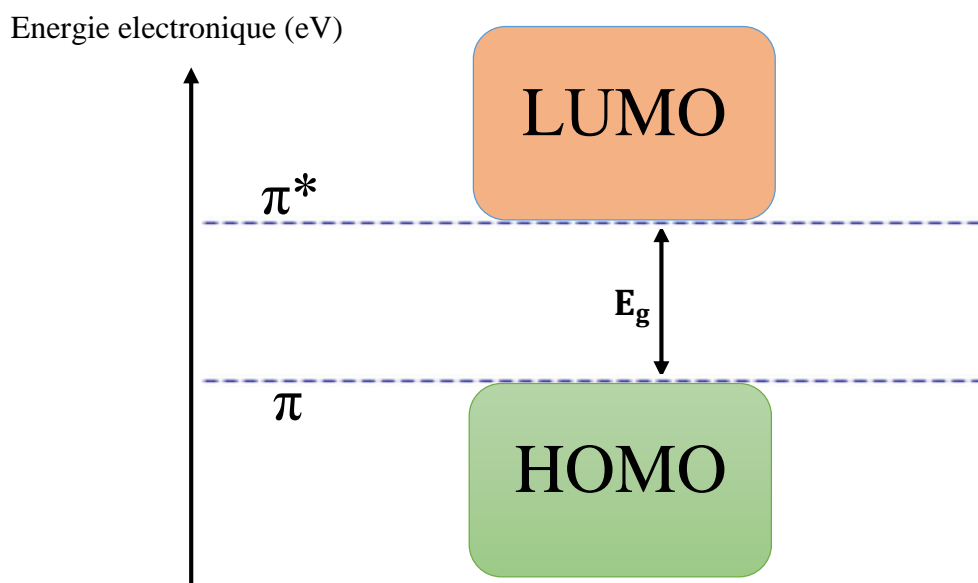


Figure I.12. Structure de bande d'un polymère conjugué [21]

Dans les polymères isolants, chaque atome de carbone est lié à quatre voisins par des liaisons σ formées par les orbitales hybridées sp^3 . La structure électronique de ces systèmes ne présente que des bandes séparées par de larges bandes interdites. Dans le cas des polymères semi-conducteurs, chaque atome de carbone des chaîne principale possède un électron non pairé, ce qui fait de ces matériaux des polymères non saturés. En effet, trois des quatre électrons de la couche de valence participent à des liaisons σ formées par les orbitales hybridées sp^2 alors que le quatrième électron demeure seul dans l'orbitale p_z . Les liaisons σ donnent de la rigidité à la chaîne principale du polymère et forment une bande remplie d'orbitales liantes σ séparée par une large bande interdite d'une bande vide d'orbitales antiliantes σ^* . Cependant, contrairement aux polymères isolants, le recouvrement entre les orbitales p_z centrées sur les différents atomes de carbone mené la formation de bandes d'orbitales liantes π et antiliantes π^* délocalisées le long de la chaîne principale.

Selon la théorie de Huckel, la largeur de la bande interdite dans les molécules organiques diminue lorsque la longueur de conjugaison augmente. Ainsi, on envisageait un effondrement de cette bande lors d'une conjugaison infinie [22].

La figure ci-dessous décrit qualitativement le cas simple du polyacétylène qui est l'archétype du polymère conjugué. Cependant, un raisonnement similaire est valable pour des structures plus complexes comme le poly-para-phénylène-vinylène (PPV).

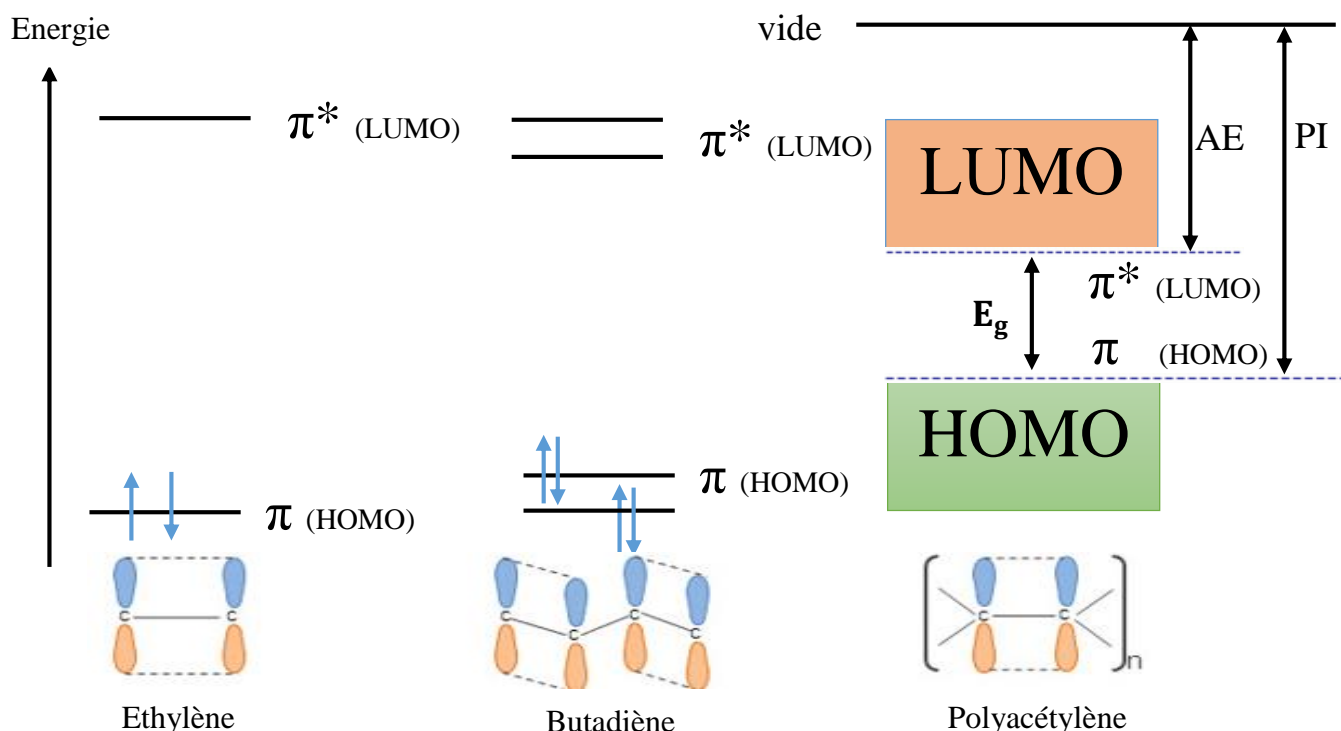


Figure I.13. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu suite à l'augmentation de la conjugaison avec PI: potentielle d'ionisation, AE: énergie d'activation [23].

On peut la définir aussi le gap comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI) (l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO) et l'affinité électronique (AE) (l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO).

Le tableau (I.1) suivant présente quelque différence entre semi-conducteurs inorganiques et organiques :

Semi-conducteur inorganiques	Semi-conducteurs organique
Gap $\approx 1\text{eV}$ (pour les éléments simples)	Gap entre 1,5 et 3 eV [24]
Dopage par impuretés	Dopage par réaction d'oxydoréduction
Grande mobilité des charges	Faible mobilité des charges
Dépôt sur substrat rigide	Dépôt sur substrat souple

I.3.3 : Les formes topologiques des polymères conjugués

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

- état fondamental dégénéré (plusieurs formes topologiquement différentes du même polymère présentent la même énergie).
- état fondamental non dégénéré (éventuellement plusieurs formes associées à des minimaux d'énergies locaux, mais une seule forme est associée au minimum général).

I.3.3.1 : Les polymères à l'état fondamental dégénéré

Le polyacétylène en est le prototype. Les énergies associées aux deux topologies correspondant à la structure 1 et 2 sont égales (Figure I.14).

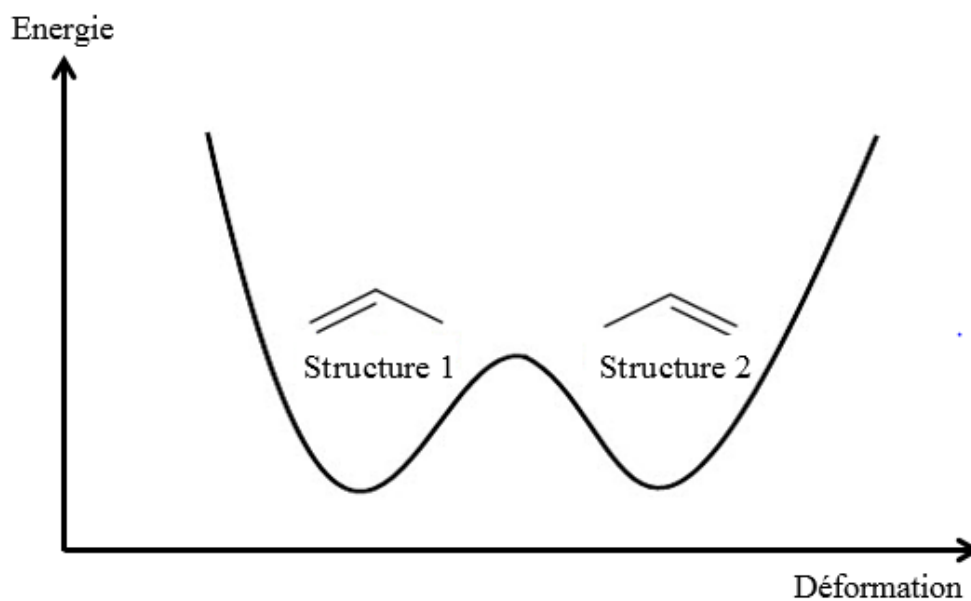


Figure I.14 : dégénérescence de l'état fondamental dans le polyacétylène.

I.3.3.2 : Les polymères à l'état fondamental non dégénéré

La plupart des polymères conjugués présentent deux formes résonantes caractérisées par des énergies différentes. A titre d'exemple, une différence d'énergie existe entre la forme aromatique et la forme quinoïdique du monomère de thiophène (Fig.(I.15)). C'est la forme aromatique qui correspond à l'état fondamental.

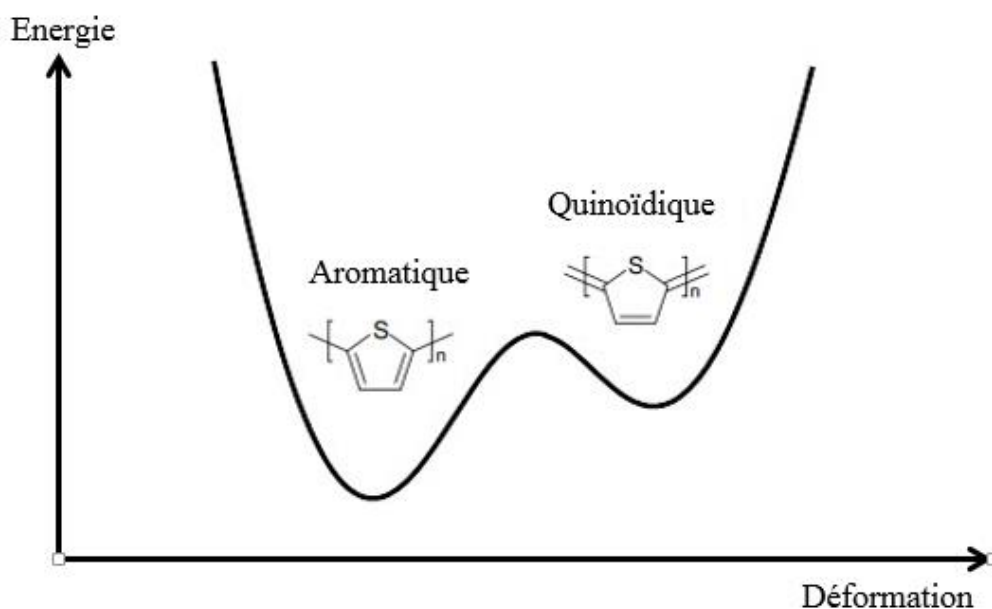


Figure I.15 : Etat fondamental non dégénéré dans le polythiophène.

I.3.4 : Le dopage des polymères conducteurs

Les polymères sont des isolants à l'état neutre mais ils peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système le rendant ainsi conducteurs de type p (de type n) par extraction (injection) d'électron hors de (dans) la chaîne carbonée. Ce processus est appelé dopage par analogie à la terminologie utilisée pour les semi-conducteurs inorganiques. Les 1^{ère} résultats significatifs liés au phénomène du dopage date de 1974, ils concernent la mise en évidence d'une augmentation de la conductivité de films de polyacétylène de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'ils sont mis en réaction avec des acides ou des bases de Lewis [25]. [26].

Dans le domaine des semi-conducteurs classiques, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. À cause de la rigidité du réseau cristallin, le dopage ne modifie pas la structure de bandes du matériau, mais il fait introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) un électron (ou un trou) délocalisé comme le montre la (Figure I.16).

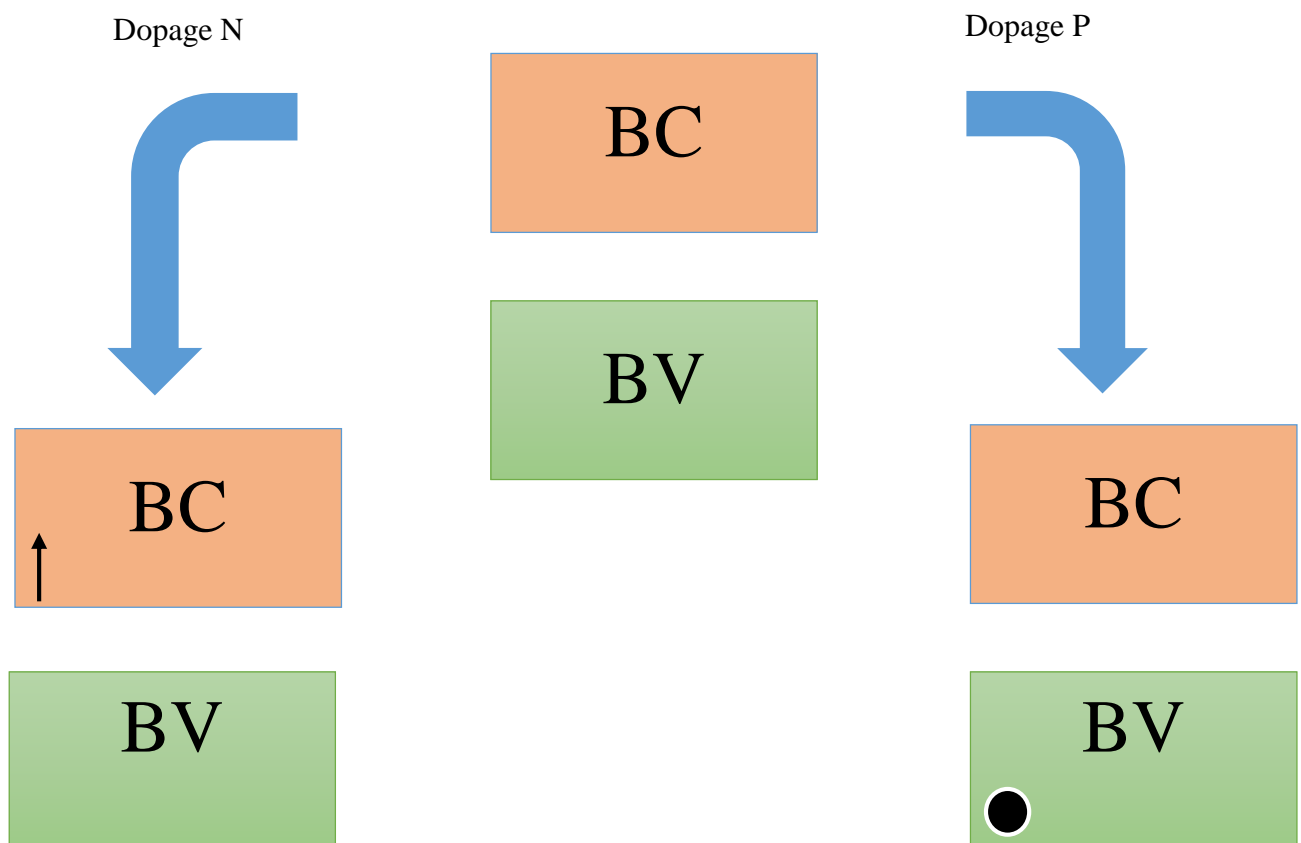


Figure I.16 : Dopage des semi-conducteurs inorganiques.

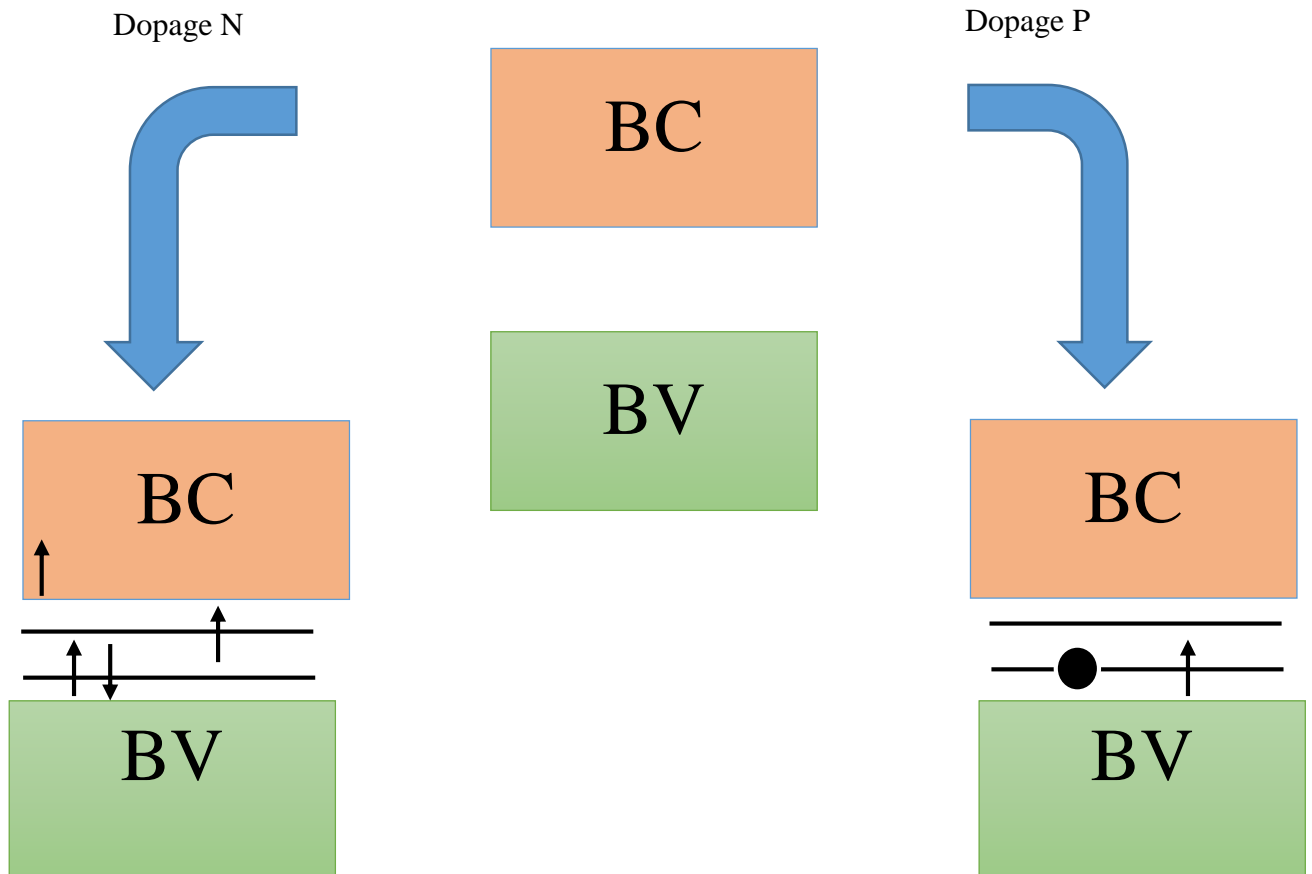


Figure I.17 : Dopage des polymères conducteurs.

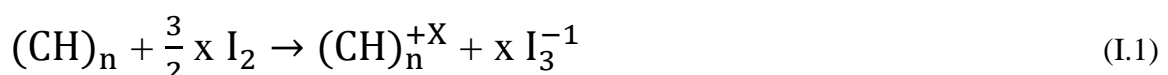
I.3.4.1 : Les polymères dopent chimiquement

On distingue généralement deux méthodes, le dopage acido-basique et les réactions d'oxydoréduction. Les composés chimiques utilisés comme dopants sont très divers suivant les applications visées et les polymères concernés.

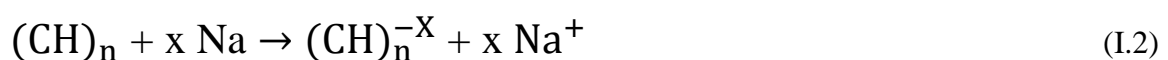
Il existe deux types de dopage :

- le dopage de type N, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont **n**égativement chargés ;
- le dopage de type P, qui consiste à produire un déficit d'électrons, donc un excès de trous, considérés comme **p**ositivement chargés.

Dopage P : (oxydation par halogène par exemple I_2)



Dopage N : (réduction par métaux alcalin par exemple Na)



I.3.4.2 : Les polymères dopent électro-chimiquement

Le dopage peut être réalisé par voie électrochimique. Ce type de dopage permet de contrôler le taux de dopage, ce qui est plus difficile par dopage chimique. L'électrode injecte la charge dans le polymère semi-conducteur, et les ions venant de l'électrolyte diffusent à travers la structure du polymère pour compenser la charge électrique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est contrôlé par la tension entre le polymère et la contre-électrode [28], [29].

I.3.4.3 : Les polymères dopent par injection de porteurs via un champ électrique

Le polymère est positionné entre deux électrodes métalliques alimentées par une tension : lorsque la bande de conduction du métal est suffisamment proche de celle du polymère le passage d'électrons sera possible grâce au champ électrique entre les deux électrodes, et lorsque la bande de valence du métal est suffisamment proche de celle du polymère c'est le passage des trous qui sera possible.

Les états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont déplacés et apparaissent comme des états localisés dans le gap (Figure I.17). Donc, plus le polymère est dopé, plus le nombre d'états localisés dans le gap est augmenté. De même que, le nombre d'états qui restent dans la bande de valence et dans la bande de conduction diminue autant lorsqu'on augmente le taux de dopage, l'écart entre les niveaux polaronique diminue. A la limite du taux de dopage fort, les états localisés sont si proches les uns des autres qu'ils deviennent indiscernables et qu'ils constituent des bandes polaroniques. Les figures suivant (Figures (I.18/19)) montrent la relation entre taux de dopage et la conductivité électrique des matériaux organique, on peut observer une transition isolant-conducteur.

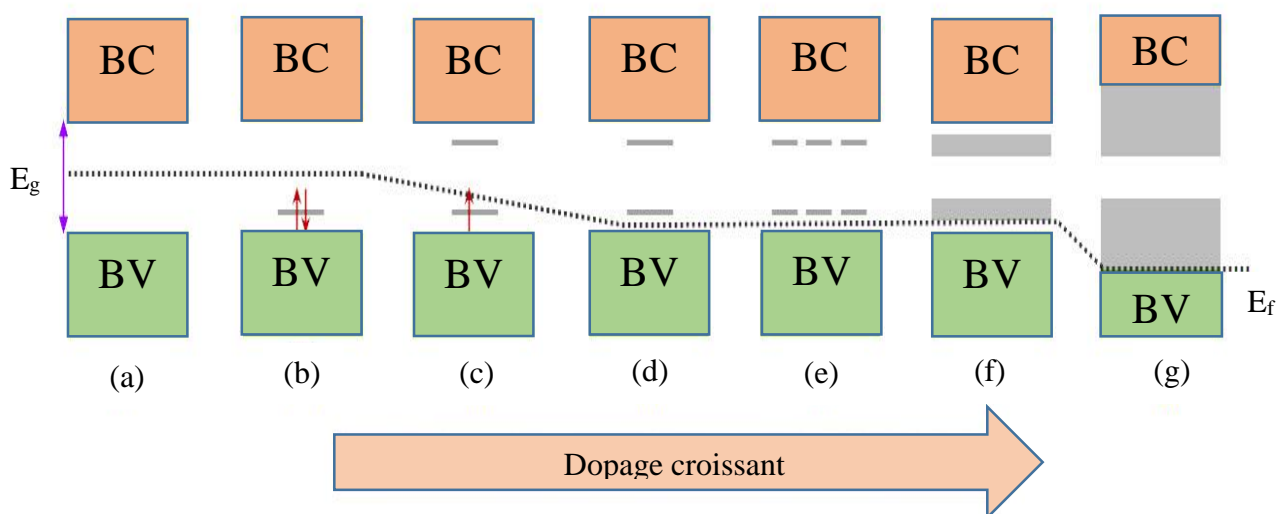


Figure I.18 : L'évolution des niveaux d'énergie avec le taux de dopage (type P), a- Etat fondamental, b- deux défaut neutre instable, (c, d)- polaron et bipolaron respectivement, e- bipolarons distants (f, g)- formation de bandes bipolarons (dopage fort).

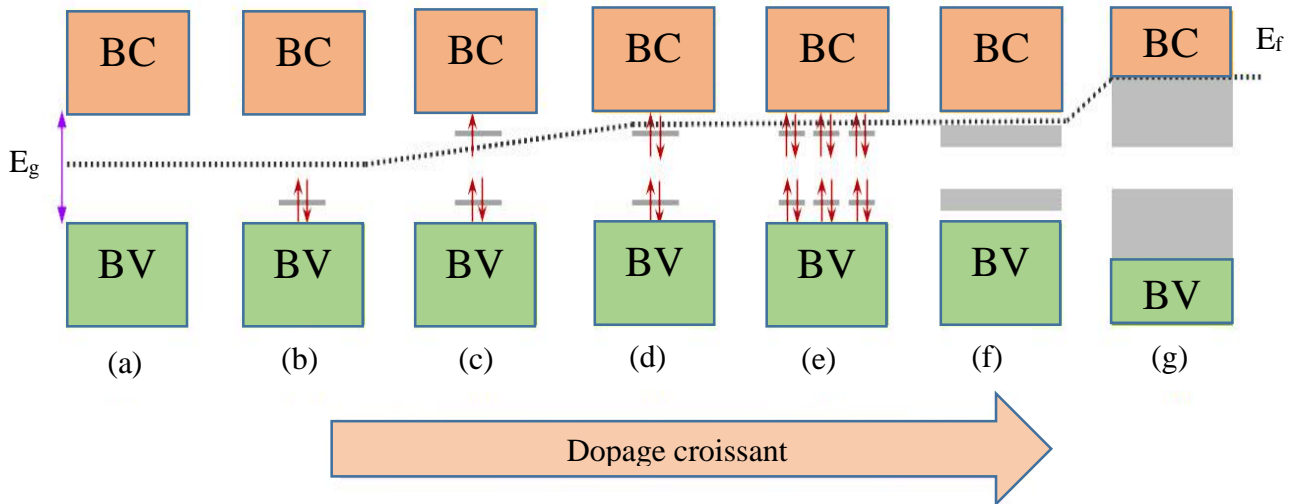


Figure I.19 : L'évolution des niveaux d'énergie avec le taux de dopage (type N), a- Etat fondamental, b- deux défaut neutre instable, (c, d)- polaron et bipolaron respectivement, e- bipolarons distants (f, g)- formation de bandes bipolarons (dopage fort).

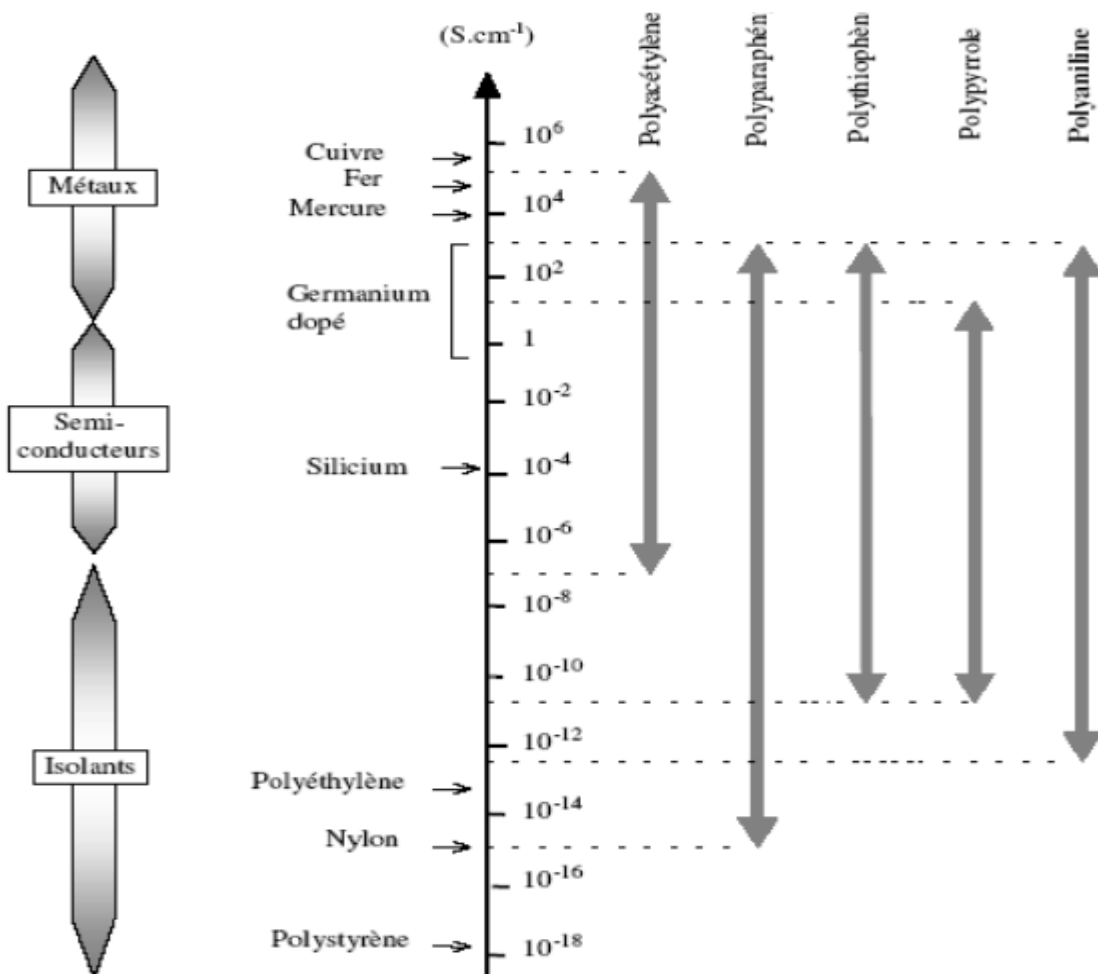


Figure I.20 : Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux « classiques » à 300 K [30].

I.3.5 : Exemple d'un polymère conjugué : le polythiophène (PT)

Les polymères à base de thiophène sont parmi les polymères les plus étudiés et les plus utilisés comme matériaux π -conjugués. Les études portant sur ces composés en tant que polymères conducteurs ont commencées au début des années 80 [31].

En 1988, ce polymère a été utilisé dans la fabrication du premier véritable transistor à effet de champ à base de matériaux organiques [32]. Depuis, le polythiophène fait l'objet de nombreuses publications et les dispositifs utilisant ce polymère dans le domaine de l'optoélectronique ne cessent de s'améliorer [33], [34].

I.3.5.1 : Structure chimique et la solubilité

Les poly-thiophènes (PT) résultant de la réaction de polymérisation du thiophène, un hétérocycle sulfuré c'est-à-dire qu'un atome différent de l'atome de carbone est présent dans son cycle. Il s'agit d'un atome de soufre (Figure I.21), qui peut devenir conducteur lorsque des électrons sont ajoutés ou enlevés des orbitales π conjuguées par dopage.

La structure générale d'un poly-thiophène est composée d'un noyau aromatique de cinq membres avec un soufre en position 1.

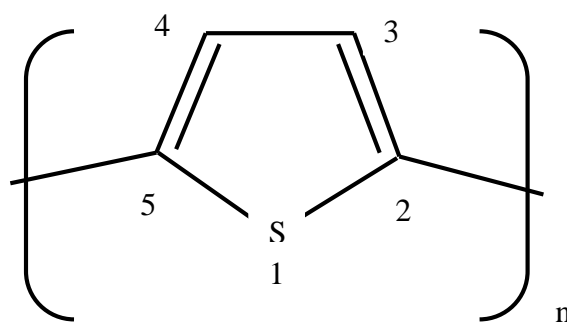


Figure I.21 : Structure du thiophène.

I.3.5.2 : Synthèse du polythiophène

Ils existent différentes voies de polymérisation chimique et électrochimique pour les polythiophène, étudiées et optimisées depuis une vingtaine d'années.

Synthèse chimiques :

Il y a plusieurs façons de synthétiser chimiquement les poly-thiophènes. La synthèse chimique la plus souvent utilisée est celle avec FeCl_3 comme catalyseur.

I.4 : Les applications des polymères semi-conducteurs

Les polymères sont présents dans de nombreux usages de notre vie quotidienne, tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED), Cellule photovoltaïque organique (OPV) et les batteries rechargeables organiques.....etc.

I.4.1 : Batteries rechargeables organiques

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T.Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries [35]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante.

I.4.2 : Diodes électroluminescentes organiques (OLED)

Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Le plus grand intérêt des OLED (OLEDs : Organic Light-Emitting Diodes) (Figure I.22) à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles

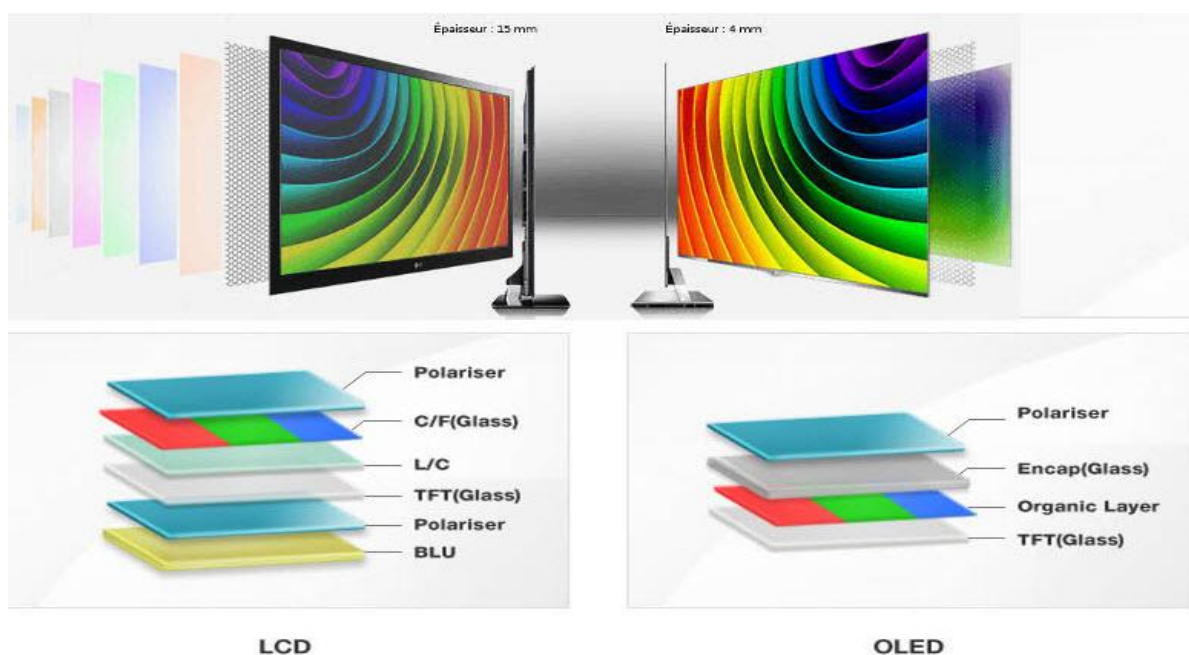


Figure I.22 : La différence entre la télévision LCD et la télévision OLED.



Figure I.23 : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible

I.4.3 : Cellule photovoltaïque organique (OPV)

A l'inverse de la diode électroluminescente, le principe de la cellule photovoltaïque consiste à convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Généralement, lorsqu'un semi-conducteur minéral reçoit un rayonnement solaire, les photons génèrent des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas des polymères semi-conducteurs, c'est plus complexe. Ce phénomène fait intervenir les différentes orbitales moléculaires des polymères. Les électrons peuvent être excités par des photons en passant de la haute orbitale moléculaire occupée (en anglais : HOMO *Highest Occupied Molecular Orbital*) à la basse orbitale moléculaire inoccupée (en anglais : LUMO *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

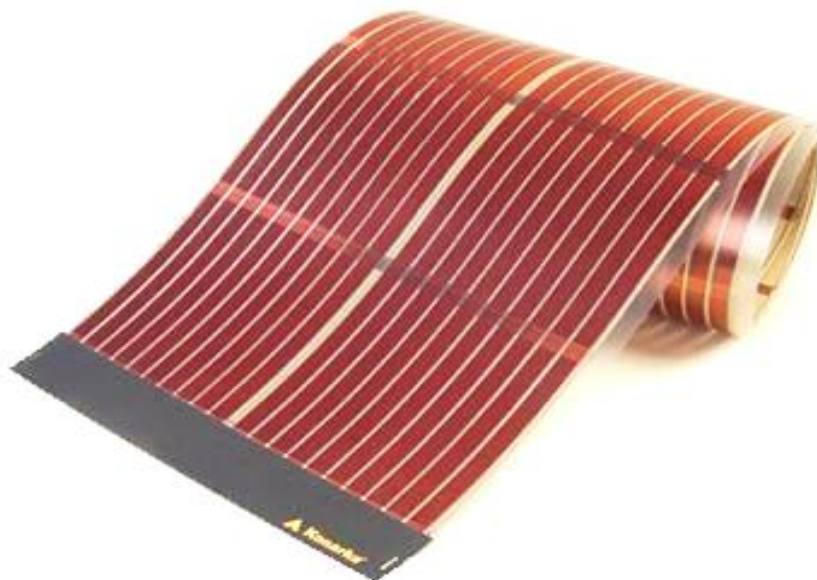


Figure I.24 : Panneaux solaire (Cellule photovoltaïque organique).

I.5 : Avantages et inconvénients

I.5.1 : Avantages

- Facilité de fabrication.
- Faible coût.
- Composants souples, moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques.....etc.

I.5. 2: Inconvénients

- le temps de vie des dispositifs d'affichage organique est plus court que celui des LCD traditionnels.
- Faible rendements.
- Difficulté de réforme.
- pas de grande résistance à haute température et instabilité dimensionnelle..... etc.

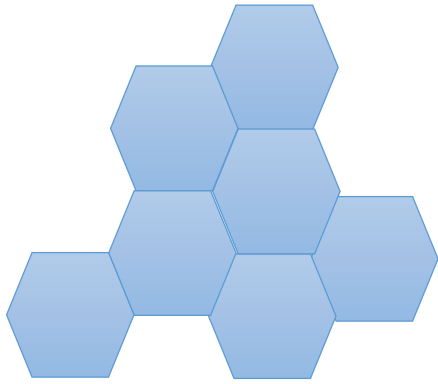
I.6 : Conclusion

La force, la flexibilité, la rigidité, la légèreté et la transparence peuvent être combinées en une seule matière plastique, ce qui les rend adaptées à plusieurs utilisations différentes, tandis que d'autres matériaux avec leurs propriétés individuelles ne peuvent pas être réparés. Les polymères conjugués et leur caractère semi-conducteur est une conséquence du caractère de délocalisation de l'électron π avec propriétés électronique similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Le dopage de ces matériaux est un processus d'oxydation et réduction pour augmente leur conductivité.

Références

- [1] S. Martins, Tetra- et poly'(aniline) dopées par des acides N-alcanesulfoniques : Structures et propriétés électroniques, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2007.
- [2] M. Goehring, Q. Rev. Chem. Soc. 1956, 10, 437.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C K Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc.Chem. Commun, 1977, 578.
- [4] <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2000>
- [5] J. R. Reynolds and A. J. Epstein, Adv. Mater ; 12 (2000) 1565.
- [6] N. Hall, J. Chem, Soc. Chem. Commun ; 7 (2003) 803.
- [7] Société Francophone de Biomatériaux Dentaires P. WEISS 2009-2010.
- [8] H.G. Elias, An Introduction to Polymer Science, VCH, Weinheim (1997).
- [9] Jérôme Bras, Stéphane Guilerez, Brigitte Pépin-Donat preparation of conjugated Gels of Regioregular HT Sexi (3-n-octylthiophène) and Related Star Molecules Chem. Master .2000, 12 (8), 2372-2384.
- [10] B. Pepin-Donat, A. Viallat, E. Rebourt, J. Bras A new class of conducting polymers : fully conjugated dells of poly (octylthiophene). Synth.Met. 1999, 102(1-3), 1506-1509.
- [11] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, Synth. Met ; 96 (1998) 177.
- [12] T.A. Nguyen, Introduction à la chimie moléculaire, (1994).
- [13] H.G. Elias, An Introduction to Polymer Science, VCH, Weinheim (1997).
- [14] <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/conjug>.
- [15] <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/conjug>.
- [16] .P. Mercier, P. Godard, Chimie organiques : une initiation, 1995, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- [17] A. J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique E 1862.
- [18] A. Moliton, Optoélectronique Moléculaire et Polymère : des concepts aux composants Springer, (2003).
- [19] P. W. Atkins, J. de Paula, Chimie Physique, 2e édition, Paris, 2004, 800.
- [20] J. Roncali, Macromol. Rapid Commun., 2007, 28, 1761.
- [21] L. Sicot, "Etude et réalisation des cellules photovoltaïques en polymère". Thèse de Doctorat à l'Université Paris XI Orsay (1999).
- [22] R. Hoffmann, C. Janiak, C. Kollmar, Macromol. 1991, 24, 3725.

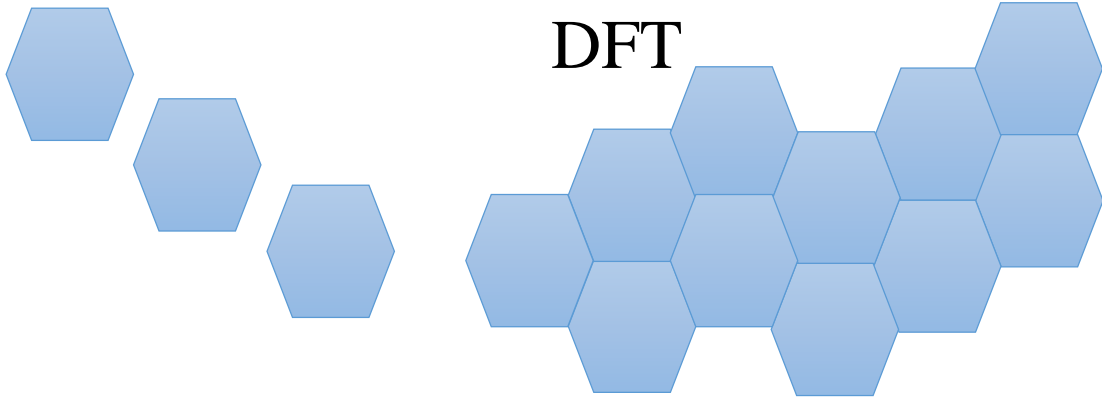
- [23] A. J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique E 1862.
- [24] M.E. Ernould, Projet de physique appliquée « Les polymères semi-conducteurs » (2005-2006).
- [25] Ito, T ; Shirakawa, H ; Ikeda, S ; J.Polym.Chem. 1974, 12,11.
- [26] Clark, T.C ; Geiss, R.H ; Kawak,J.F ; Street.G.B ;J.Chem.Soc.Chem.Commun, 283-293.
- [27] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, Progress in polymer science, 27 (2002) pp135-190.
- [28] A. J. Heeger, Synth. Metal. 2001, 125, 4.
- [29] [13] A. Larabi thèse étude numérique de la mobilité Electronique dans polymères conjugués ch1 (2009).
- [30] K. Kaeriyama. Handbook of organic conductive molecules and polymers, Vol. 2, Chapter 7 (H. S. Nalwa, 1997).
- [31] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Inganäs. Appl. Phys. Lett; 53 (1988) 195.
- [32] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. Science ; 280 (1998) 1741.
- [33] P. Barta, F. Cacialli, R. H. Friend, and M. Zagorska. J. Appl. Phys; 84 (1998) 6279.
- [34] T. Nakajima, T. Kawagoe, Polyaniline : Structural analysis and application for battery Synthetic Metals Volume 28, Issues 1-2, (1989), pp. 629-638



Chapitre II

THEORIE DE LA CALCULS

DFT



II.1 : Introduction

Ce chapitre présente les méthodes de calculs numériques employées pour déterminer les propriétés optiques de poly-thiophène étudié dans ce mémoire.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du xxie (21) 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. Il est actuellement possible de caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. Même si l'étude pratique de systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont communément appelées calculs ab-initio ou calculs des premiers principes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est actuellement la technique des premiers principes la plus largement utilisée en physique de la matière condensée.

On peut connaître totalement l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique et on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système.

II.2 : L'équation de Schrödinger

Est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, depuis lors appelé l'équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique.

On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique, la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la chimie ou encore la biologie, ...

L'équation s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{II.1})$$

Ou :

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34}$ Js.
- i désigne le nombre imaginaire pur fondamental.
- \vec{r} le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.
- $V(\vec{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point r .
- $\vec{\nabla}$ le vecteur gradient dont les trois composantes sont : $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.
- m la masse de la particule.

Ceci étant admis, il apparaît que la Mécanique Quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel ; des lors, admettre que cette théorie s'applique à toute la Physique à l'échelle atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions "fondamentales" dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisée.

L'équation (II.1) ne se démontre pas à proprement parler : construite sur la base d'arguments heuristiques, largement inspirée par l'analogie remarquée des 1828 par Hamilton entre Optique et Mécanique, la validité de cette équation se mesure par la confrontation entre les résultats théoriques qu'elle engendre et les observations expérimentales. Ses succès sont immenses : à ce jour, aucune expérience ne permet de mettre en doute la théorie dont l'équation (II.1) est la pierre angulaire [2].

L'énergie interne E peut être calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} = E \Psi \quad (\text{II. 2})$$

Où \hat{H} est l'opérateur d'Hamilton, E l'énergie du système et Ψ la fonction d'onde totale du système. Pour un système composé de N ions de \vec{R}_j coordonnées de charge Z , de masse M et de n électrons de \vec{r}_i coordonnées et de masse m , l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 3})$$

Les deux premiers termes représentent les énergies cinétiques respectives des ions et des électrons et que les termes suivants désignent les énergies potentielles d'interaction coulombienne électron-électron (v_{e-e}) ion - ion (v_{N-N}) et électron-ion (v_{e-N}) respectivement. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} - \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II. 4})$$

Où $\mathbf{x} = (\vec{r}, \sigma)_x$ désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons et $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ la fonction d'onde électrons/ions.

L'équation (II.4) permettant de calculer l'énergie interne du système constitue un problème à $(N + n)$ corps. Sa résolution n'est possible analytiquement que pour un système à deux corps et n'est réalisable numériquement pour un nombre très restreint de particules (en considérant les moyens de calcul actuels). La suite de ce paragraphe aura donc pour objet de présenter les approximations raisonnables permettant la résolution de ce problème.

II.3 : Approximation de Born-Oppenheimer

La masse des ions étant quelques milliers de fois plus importante que celle des électrons, ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Les échelles de temps fixées par le déplacement des électrons sont donc bien plus petites que celles fixées par le mouvement des ions. Une première approximation consiste alors à découpler le mouvement des électrons de celui des ions (les électrons relaxent instantanément dans leur état d'énergie minimal après le déplacement d'un ion).

La fonction d'onde $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ peut alors s'écrire :

$$\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \psi(\vec{x}, \vec{R})\chi(\vec{R}) \quad (\text{II. 5})$$

Où $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ est la fonction d'onde électronique et $\chi(\vec{R})$, celle des ions. L'approximation de Born-Oppenheimer permet alors de réévaluer ce problème de mécanique quantique en considérant les noyaux des atomes fixes dont les positions déterminent la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ de l'état fondamental. Cela revient donc à calculer l'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger électronique :

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

Les solutions de l'équation (II.6) représentent les énergies ε_n des états électroniques n . Ces dernières dépendent des positions \vec{R} des ions (ici considérées comme des paramètres extérieurs) et, pour une configuration atomique donnée, les électrons sont censés se trouver dans leur état fondamental qui correspond à l'énergie ε_0 du système (approximation adiabatique).

Cette approximation permet de réduire le problème à $(N + n)$ corps à un problème à n électrons. Néanmoins sa taille demeure trop importante pour qu'il puisse être résolu.

Les approximations que nous allons maintenant présenter concernent la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

II.4 : Approximations de Hartree et de 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 :

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II. 7})$$

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). L'équation (II.6) est alors transformée en un système d'équations monoélectroniques :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}) \right] \phi_i(x, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \phi_i(x, \vec{R}) \quad (\text{II. 8})$$

Où $T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ 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 le 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. Le fait d'écrire une relation telle que (II-8) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli et si l'on essaie de calculer la probabilité de trouver deux électrons à la même position en même temps, on la trouvera non nulle. La méthode de Hartree- Fock introduit alors ces effets quantiques désignés sous le nom de "échange".

Dans la méthode de Hartree-Fock, la fonction d'onde Ψ peut être écrite comme un déterminant de Slater :

$$\Psi_{1,n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) \dots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 9})$$

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car ψ est

antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (II-6) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right] \phi_i(\vec{r}) - \sum_{i \neq j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 10})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant un terme d'échange (dernier terme de l'équation (II -10)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir de (II -8) et celle déterminée à partir de (II -10) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans le modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (II -10) est l'énergie de corrélation. Un traitement "post Hartree-Fock" permet de combler le manque de corrélation en raffinant le modèle par une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde polyélectronique.

La méthode de Hartree-Fock devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre d'électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock. Ils seront repris dans la Théorie de la Fonctionnelle de Densité moins coûteuse.

II .5 : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II .5.1 : Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour "Density Functional Theory", fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [3], Kohn et Sham [4]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits ab-initio pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de fonctionnelle de la densité due à Hohenberg et Kohn 1964 [5] est améliorée en 1965 par Kohn et Sham [6], son but principal est la modélisation de l'interaction électron-électron, elle décrit le comportement des électrons fortement liés en présence du champ électrostatique des ions. Ainsi l'électron se trouve plongé dans un potentiel effectif non local.

Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du coulomb due aux interactions électronique entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie totale des électrons est considérée comme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [7,8]. Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de Hartree-Fock.

La DFT a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la LDA, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [9]. En réalité,

l'application de l'approche de Hartree-Fock et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance interatomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de Hartree-Fock, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (MO), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance interatomique. Mais si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance interatomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la LDA [10, 11,12], ont montré que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés des métaux, des composés de métaux de transition, des moléculaires.

II.5.2 : Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [13], et Fermi [14].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système à toujours existé en leitmotif depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham [15].

Notons qu'il attractive d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou à la limite de six coordonnées si l'on considère deux population de spin (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques.

II .5.3 : Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique ρ de l'état fondamental.

La première solution approchée de l'équation :

$$H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R) \quad (\text{II. 11})$$

Est obtenue par Hartree en 1928 [16]. En faisant l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction

d'onde à N électrons $\Psi(r_0, \dots, r_{n-1})$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\Psi_i(r_i)$ pour lesquelles le hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + \Phi_i \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \Psi_i \quad (\text{II. 12})$$

Le terme Φ_i étant le potentiel de Coulomb obtenu par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi^2 \sum_{j \neq i} |\Psi_j|^2 \quad (\text{II. 13})$$

En 1930 Fock [17] a montré que les solutions de ce hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli car il n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il propose d'y adjoindre un quatrième terme représentant le potentiel d'échange qui d'après [18] s'écrit :

$$V_X \Phi_i(r) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\Phi_j(r') \Phi_i^*(r') \Phi_j^*(r)}{|r - r'|} \delta_{s_i, s_j} d^3 r' \quad (\text{II. 14})$$

Où * dénote un complexe conjugué. Cette méthode est assez approximative car outre l'approximation du champ moyen elle n'inclut aucun terme de corrélation électronique (explicité ci-après).

II.5.4 : La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT est la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle ne fait pas d'autres approximations que celle énoncée plus haut et stipule que les propriétés de l'état fondamental d'un système sont entièrement déterminées par la fonction de densité électronique $\rho(r)$ qui minimise l'énergie du système.

Le théorème de base de cette théorie est celui de Hohenberg et Kohn [19] qui affirme qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{\text{ext}}(r, t)$ et celui des densités $\rho(r)$ minimisant l'équation (II.11).

En conséquence obtenir la densité $\rho_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'hamiltonien (II.11) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (\text{II. 14})$$

$$= \int [T_e + V_{ee} + V_{\text{ext}}] \rho_0 d^3 r_\alpha \quad (\text{II. 15})$$

Il est donc possible d'exprimer l'énergie comme une simple fonctionnelle de $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. En laissant tomber les indices zéro, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie par

$$E_{V_{\text{ext}}} = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}d\mathbf{r} \quad (\text{II. 16})$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur $F[\rho]$.

II.6 : Equations de Kohn et Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn est nécessaire d'employer l'approche proposée par Kohn et Sham en 1965.

Kohn et Sham proposent une réécriture de $F[\rho]$ en trois termes [20] :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho]E_{XC}[\rho] \quad (\text{II. 17})$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer.

- E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 18})$$

- T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$$V_{\text{eff}} = (V_H + V_{XC} + V_{\text{ext}})[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 19})$$

L'hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 20})$$

La densité d'états s'écrivant alors :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II. 21})$$

Où f_i et Φ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état Φ_i .

Le terme dit d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial n(r)} \quad (\text{II. 22})$$

$$= (V_{ee} - V_H)[\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad (\text{II. 23})$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme «échange» provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique.

Les équations (II.19), (II.20) et (II.21) sont appelées équations de Kohn-Sham.

II.7 : Résolution de l'échange et de corrélation

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme V_{XC} .

II.7.1 : Approximation de la densité locale (LDA)

La première, proposée dès 1965 par Kohn et Sham [18] est celle de la densité locale (LDA).

Elle consiste à considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogène. Le terme d'échange et corrélation est donc séparé en deux :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X[\rho] + \int \rho(r)\epsilon_C[\rho(r)]d^3r \quad (\text{II. 24})$$

Où $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ est l'énergie d'échange exacte de Fock (équation II.10) et $[\rho(r)]$ l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons.

Une approximation un peu plus forte mais présentant l'avantage de la cohérence consiste à considérer tout le terme d'échange et corrélation comme celui d'un gaz homogène d'électrons d'où :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]d^3r \quad (\text{II. 25})$$

Trouver la fonction $[\rho(r)]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B.J. Alder [21] ; et par Hedin-lindqvist (1972) [22]. D'autres travaux tels [18] ou [23] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

II.7.2 : Approximation du gradient généralisé(GGA)

L'approximation dite du gradient généralisé revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. L'énergie s'écrit donc :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla_n(r)] d^3r \quad (\text{II. 26})$$

Cette fois encore, il existe de très nombreuses versions de f . Une telle approximation est a priori plus efficace pour des systèmes dans les quels la densité électronique varie fortement.

II.7.3 : Approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange $\epsilon_X(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation $\epsilon_C(\rho)$ est paramétrisée par Perdew et Zunger :

$$\epsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{II. 27})$$

Ce qui donne :

$$V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II. 28})$$

Pour l'énergie $\epsilon_C(\rho)$, la condition qui doit être vérifié est: $\left(\frac{4\pi}{3} \rho\right) r_s = 1$, où r_s est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'à deux cas :

1- Pour $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (\text{II. 29})$$

2- Pour $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423 \left[\frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \right] \quad (\text{II. 30})$$

II.7.4 : Approximation de Hedin et Lunqvist

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{-3}{4\pi\alpha r_s} e^2 \quad (\text{II. 31})$$

Avec r_s est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante :

$$\frac{4\pi}{3} (r_{s\alpha\beta}) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II. 32})$$

Donc le potentiel d'échange devient :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II. 33})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante :

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} [(1 + x^3)] \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \quad (\text{II. 34})$$

Où $C = 0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (\text{II. 35})$$

Bien que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais certains cas on peut remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient de la densité, c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [24-25].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II. 36})$$

Donc, en gardant la même expression que la LDA, et on remplace le terme ε_{xc} par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (Perdew et Wang (1992) [26] ; Singh et Ashkenazi (1992) [27] ; Korling et Haglund (1992) [28] ; Perdew, Brouke, et Ernzerhof (1996) [29]).

II.8 : Le théorème de Khon et Hohnenberg

Ce théorème montre qu'il y a une correspondance biunivoque entre l'état fondamental $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ et la densité locale de charge $\rho(r)$ définie par :

$$\Phi(r) = \sum_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) |\Phi|^2 d\tau \quad (\text{II. 37})$$

Il s'ensuit que la fonction d'onde est une fonctionnelle dépendant uniquement de $\rho(r)$ et donc que $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ également. Ainsi :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-i}[\rho] + E_H[\rho] + E_X[\rho] + E_{i-i}[\rho] \quad (\text{II. 38})$$

Où T est l'énergie cinétique, E_{e-i} le terme d'interaction électron-ion, E_X le terme d'échange d'origine purement quantique, E_H le terme d'interaction électronique classique et E_{i-i} le terme d'interaction ion-ion.

Si chaque fonctionnelle intervenant dans l'expression précédente est connue, nous pouvons alors calculer l'énergie fondamentale par la méthode variationnelle, c'est à dire en minimisant la fonctionnelle.

$$G[\rho] = E[\rho] - \mu \left(\int \Phi(r) d^3r - M \right) \quad (\text{II. 39})$$

Où nous avons introduit le multiplicateur de Lagrange μ (appelé potentiel chimique) pour tenir compte de la contrainte :

$$M = \int \Phi(r) d^3r \quad (\text{II. 40})$$

II.9 : La solution des équations de Kohn-Sham à une particule

Kohn et Sham ; afin de contourner la difficulté à écrire les termes E_X et T comme des fonctionnelles de la densité $\Phi(r)$, vont introduire un système de particule équivalent, sans interaction, et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même forme :

$$H_S = \sum_j -\frac{1}{2\Delta_j} + V_{\text{eff}}(r_j) \quad (\text{II. 41})$$

Où nous avons fait apparaître le potentiel extérieur V_{eff} .

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de N fonctions individuelles. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer l'électronique en tout point de l'espace. Les orbitales de Kohn-Sham sont décrites par :

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 42})$$

Où ϕ_α sont les fonctions de base, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la (Figure II.1).

Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$, on utilise les valeurs propres de la particule ionique :

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum \varepsilon_i + E_{XC}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \left(V_{XC}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \right) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 43})$$

La somme est calculée sur les orbitales occupées, ρ , V_H , V_{XC} sont données par l'équation séculaire : $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement).

II.10 : La self consistence dans les calculs de la DFT

La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II. 44})$$

i représente la i^{eme} itération, α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

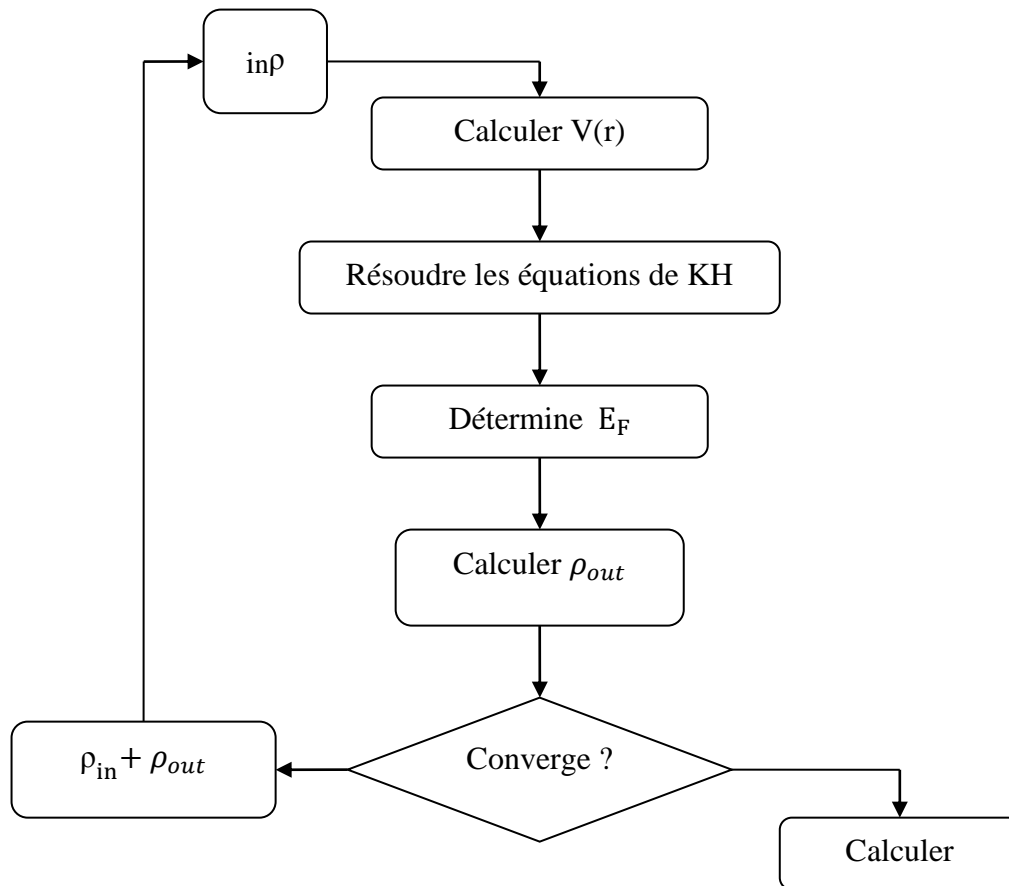


Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.11 : Optique :

II.11.1 : Le rayonnement électromagnétique et le visible

Le rayonnement est une onde électromagnétique, c'est à dire un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires entre eux mais également perpendiculaire à leur direction de propagation et qui se déplace à la vitesse de la lumière dans le vide. La fréquence ν des oscillations des champs électrique et magnétique donne la fréquence du rayonnement, qui est ensuite reliée à la longueur d'onde λ par la relation

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{II. 45})$$

Où c est la célérité de la lumière.

Le comportement des ondes électromagnétiques dans un milieu, et en particulier leurs interactions avec la matière sont définies par les lois de Maxwell. Nous ne rentrerons pas ici dans les détails de ces équations fondatrices de l'électromagnétisme.

Plus tard, Planck introduit la théorie des interactions rayonnement-matière et le quantum d'énergie : le photon. Le photon est une entité physique de masse nulle et d'énergie E donnée par la relation de Planck

$$E = h\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{II. 46})$$

Avec h est la constante de Planck.

La théorie des quanta, qui révolutionna la physique moderne, stipule que les échanges d'énergie se font de manière discontinue.

Le spectre électromagnétique est très large et divisé en régions spectrales (Figure I.1). On peut remarquer que la zone spectrale visible, qui correspond aux longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm, est très restreinte par rapport à l'ensemble du spectre. Celle-ci correspond au domaine de sensibilité de l'œil humain. Les couleurs perceptibles par l'œil humain sont directement liées à l'absorption du rayonnement visible du corps observé.

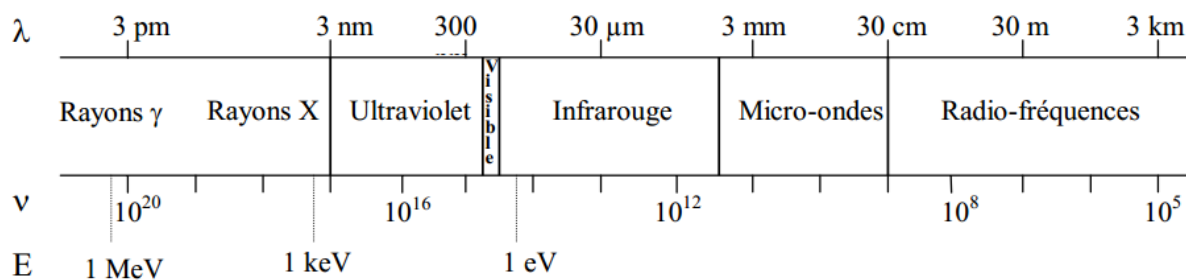


Figure II.2 : Le rayonnement électromagnétique et le visible.

II.11.2 : L'absorption et les électrochromes

Un rayonnement électromagnétique est absorbé si la matière qui reçoit cette énergie l'absorbe, c'est à dire qu'elle utilise et transforme cette énergie électromagnétique. Une radiation incidente est alors absorbée si le corps subit une transition d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie E_2 plus élevée. L'énergie $h\nu$ du photon absorbé est alors reliée à la transition énergétique du corps par la condition de Bohr (Eq. II.47)

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (\text{II. 47})$$

Les phénomènes d'absorption de rayonnements électromagnétiques par la matière sont dus à différents phénomènes physiques de transitions qui sont fonction de la gamme énergétique du rayonnement incident.

Dans le domaine visible les énergies des photons absorbés sont compris entre 1,5 et 3,1 eV. Ces niveaux énergétiques correspondent à des transitions électroniques. Ces phénomènes de transition électronique entre niveaux d'énergies peuvent souvent s'étendre dans les domaines

de l'ultraviolet pour les énergies plus élevées et dans le domaine du proche infrarouge pour les énergies plus faibles. Nous verrons plus loin que l'absorption dans l'infrarouge plus lointain met en jeu d'autres propriétés de la matière.

Chez les atomes ou les ions isolés, l'absorption se manifeste sous forme de pics discrets correspondants aux transitions entre orbitales, niveaux d'énergie discrets. Dans le cas de molécules ou de cristaux, l'énergie vibratoire entre atomes induit un élargissement de ces niveaux d'énergie.

L'absorption se manifeste alors par des bandes d'absorption plus larges, on parle alors de spectre continu. Ces transitions électroniques peuvent se produire à l'intérieur d'une molécule, l'excitation est alors intramoléculaire ; mais ce saut énergétique peut également se produire entre deux espèces voisines en interaction, on parle alors de transfert de charge optique, la transition des charges étant accompagnée d'une absorption optique.

II.12 : Conclusion

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

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

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

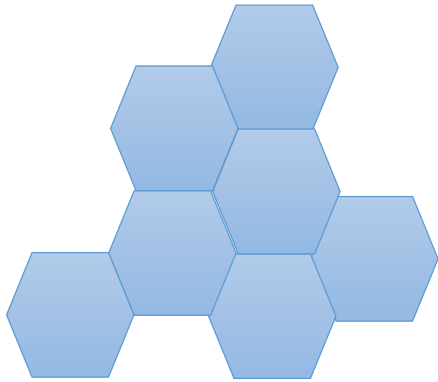
La DFT peut être appliquée à priori à n'importe quel atome ou groupement d'atomes, en particulier les réseaux cristallins. En principe la méthode de Kohn-Sham permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique associée à un ou plusieurs atomes en tenant compte de l'ensemble des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

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

Références

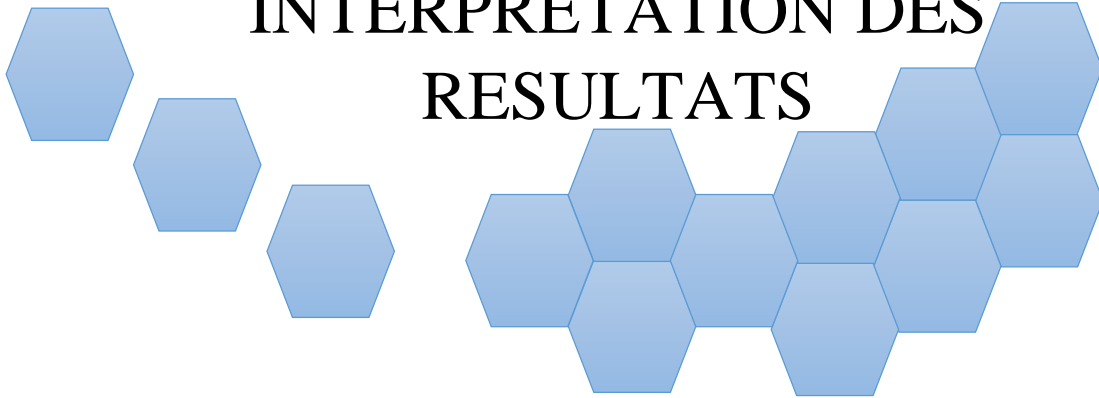
- [1] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [2] E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire (J. Gabay, Paris, 1988).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).
- [4] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140 : A, 1133 (1965).
- [5] T.L. Loucks, "the Augmented Plane Wave Methode ", Benjamin, New York (1967).
- [6] E. Wimmer, H.Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981).
- [7] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [8] C. Bowen, G. Supiyama. And B. J. Alder, Phys. Rev. B50, 14838 (1994), S. Moyno, M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 69 (1995).
- [9] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [10] E. I Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S 29, 61 (1995).
- [11] V. Ozolin and M. Korling. Phys. Rev. B48, 18304 (1993).
- [12] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umringar; Phys. Rev. B10, 14947 (1994).
- [13] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [14] E. Fermi, Z. Phys. Rev. 53, (1951).
- [15] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965.)
- [16] D.R. HARTREE : Proc. Cambridge Philos. Soc., 24:89, 1928.
- [17] V. FOCK: Zeitschrift für Physik, 61:126, 1930.
- [18] J.P. PERDEW et A. ZUNGER: Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. Physical Review B, 23(10):5048, 1981.
- [19] P. Hohenberg an W. KOHN: Inhomogenous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [20] W. Kohn et L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, 140(4A):A1133, 1965.
- [21] D.M. Ceperley et B.J. Alder: Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7):566, 1980.
- [22] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).
- [23] Perdew, J. P Chevary, J.A. Vosko, S.H, Jacjkon, KA., Perderson, M.R., sigh, D.J. and F.Olhais, C. (1992). Phys. Rev. B46, 6671.
- [24] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) Phys. Rev. B46, 11570.
- [25] Karling, M. and Haglund.J. (1992). Phys. Rev. B45, 13293.

- [26] J. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by. Zeishe and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin).
- [27] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett 77, 3865 (1992).
- [28] C. Kittel 'Introduction à la physique de l'état solide' John Wiley & Sons, 8 ed.(2005).
- [29] H.J. Monkhorst, J.D. Pack Special points for Brillouin-zone integrations' Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).



Chapitre III

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS



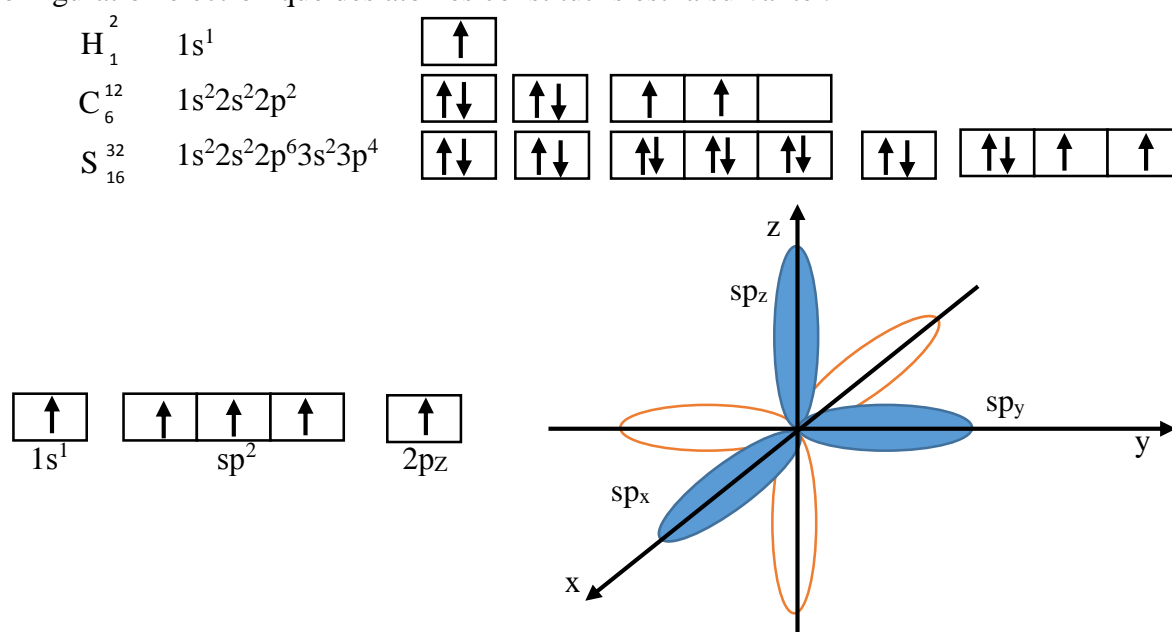
II.1 : Introduction

Depuis 1980[1], le polythiophène a été largement utilisé dans les matériaux polymères conjugués écologiquement et thermiquement, tels que les capteurs chimiques et optiques, diodes électroluminescentes et affichages, dispositifs photovoltaïques, dispositifs moléculaires, détection d'ADN, interconnexions électroniques en polymère, cellules solaires et transistors [2-3-4-5-6].

Dans le présent chapitre, en se basant sur la DFT, on étudiera les propriétés structurales et électroniques et optiques des systèmes unidimensionnels comme le polythiophène.

III.2 : Structure du polymère

Le thiophène est un composé hétérocyclique dont la formule chimique est C₄H₄S. La configuration électronique des atomes constitutifs est la suivante :



L'atome de carbone se trouve souvent dans un état d'hybridation $sp^2 p_z$ où les orbitales sp^2 sont dans le même plan et l'orbitale p_z est perpendiculaire à ce plan. Une des orbitales hybrides sp^2 se recouvre avec les orbitales $3p_x$ et $3p_y$ du soufre pour former des liaisons σ (S-C). La deuxième orbitale sp^2 du carbone se recouvre avec l'orbitale $1s^1$ de l'hydrogène pour former une liaison σ (C-H). L'orbitale sp^2 restante se recouvre avec l'autre orbitale analogue pour donner une liaison σ (C-C). L'orbitale $3s^2$ du soufre participe alors au cœur atomique et son doublet électronique $3p_z$ interagit avec les électrons $2p_z$ des carbones voisins qui forment des liaisons π (C=C).

Un cycle de polythiophène a 4 atomes de carbone, 2 atomes d'hydrogène et un atome de soufre. Sa structure électronique est la même que celle du thiophène, sauf dans le nombre des liaisons des atomes de carbone et d'hydrogène.

L'étude cristallographique par rayons X a montré que le polythiophène a une structure totalement amorphe.

Le PT obtenu par voie chimique (sous forme de poudre) a un meilleur degré de cristallinité. Un recuit thermique [07] fait passer la cristallinité de 38% à 56%, et améliore la cohérence à l'intérieur des zones cristallisées. En ce qui concerne ces zones, les résultats de diffraction X suggèrent deux réseaux de symétrie [08] :

- Un réseau orthorhombique de paramètres $a = 0.78 \text{ nm}$; $b = 0.55 \text{ nm}$ et $c = 0.80 \text{ nm}$.
- Un réseau monoclinique de paramètres : $a = 0.78 \text{ nm}$; $b = 0.55 \text{ nm}$; $c = 0.82 \text{ nm}$ et $\beta = 96^\circ$.

III.3 : Structures étudiées

Nous avons émis l'hypothèse que le polythiophène, en cours d'étude, a une structure orthorhombique dont les paramètres sont les suivants :

A, B et C où A et B sont placés suivant les axes x et y très larges pour éviter toutes interactions ou chevauchement ou corrélation inter-chaines. Tandis que le paramètre C est placé suivant l'axe de z où la molécule est orientée et les conditions aux limites périodiques sont appliqués pour former un matériau constitué des chaînes parfaitement linéaires et parallèles. Alors, l'unité structurale répétitive est constituée de deux monomères placés au milieu de la cellule (Figure III.3).

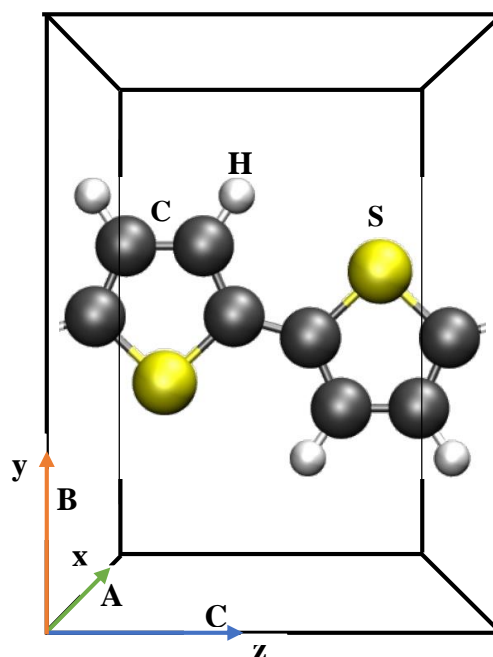


Figure III.1 : Représentation schématique de la structure PTH

III.4 : Les détails de calcul :

Dans ce mémoire, nous avons utilisé le code 'Siesta' (acronyme de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [09, 10, 11], que nous avons choisi pour son efficacité et ses résultats dans la simulation des systèmes contenant centaines des atomes.

SIESTA est une méthode originale et sa mise en œuvre de programme informatique, pour effectuer des calculs de structure électronique efficaces et des simulations de dynamique moléculaire ab initio de molécules et de solides. L'efficacité de SIESTA provient de l'utilisation d'ensembles de bases strictement localisés et de la mise en œuvre d'algorithmes de mise à l'échelle linéaire qui peuvent être appliqués à des systèmes appropriés. Une caractéristique très importante du code est que sa précision et son coût peuvent être réglés dans une large gamme, allant de calculs exploratoires rapides à des simulations très précises correspondant à la qualité d'autres approches, telles que les ondes planes et tout électron [12].

La méthode SIESTA est basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT » dans l'approximation des pseudo-potentiels.

Certains critères de base ont été évalués :

- Précision de la description de la structure électronique dans la DFT
- On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé).
- On a effectué des calculs à partir de l'Approximation locale de la densité « LDA ».
- On a varié la valeur de MeshCutoff entre 5 et 175 Rydberg avec pas de 5.
- On a varié la valeur de kgridCutoff entre 0 et 50 Rydberg avec pas de 1.

III.4.1 : pseudo-potentiels

Les calculs effectués emploient des pseudo-potentiels pour représenter l'hydrogène, le carbone et le soufre. Ces pseudo-potentiels sont produits à l'aide du logiciel ATOM [13].

La précision des pseudo-potentiels générés à l'aide du logiciel ATOM est évaluée en comparant les pseudo-valeurs propres aux valeurs propres tout-électrons pour l'état fondamental et les quelques premiers états excités des atomes [14]. Les valeurs des rayons de coupure sont alors optimisées afin de produire des pseudo-potentiels simplifiant au maximum les calculs (Les principaux paramètres à prendre en compte lors de la création d'un pseudo-potential sont les rayons de coupure des différentes orbitales atomiques).

III.5 : Test de convergence

On fixe la valeur de MeshCutoff égale à 150 Ry et on varie les valeurs du nombre de points k de 0 à 50 pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre MeshCutoff et le nombre de points K assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision.

On calcule l'énergie totale pour chacune de ces valeurs, et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points K .

Nous avons remarqués que l'énergie totale converge dans les limites de 20 points dans la première zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation LDA.

Après le traçage de la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points K , on fixe cette dernière à la valeur de 30 et on varie MeshCutoff de 5 à 175 à pas de 5 Ry. Nous avons remarqués que l'énergie totale converge dans les limites de 100 points dans la première zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation LDA.

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

polythiophène			
les rayons de coupure	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
Méthode de calcul de l'échange-corrélation de Pseudo-Potentiel	ca : pour "Ceperley-Alder LDA"		
K-Points	30		
Energie de Cutoff	100		
Configuration électronique	C: [He]2s ² 2p ² S : [Ne] 3s ² 3p ⁴ H : 1s ¹		

Tableau III.1 : les différents paramètres inclus dans le calcul pour PTH.

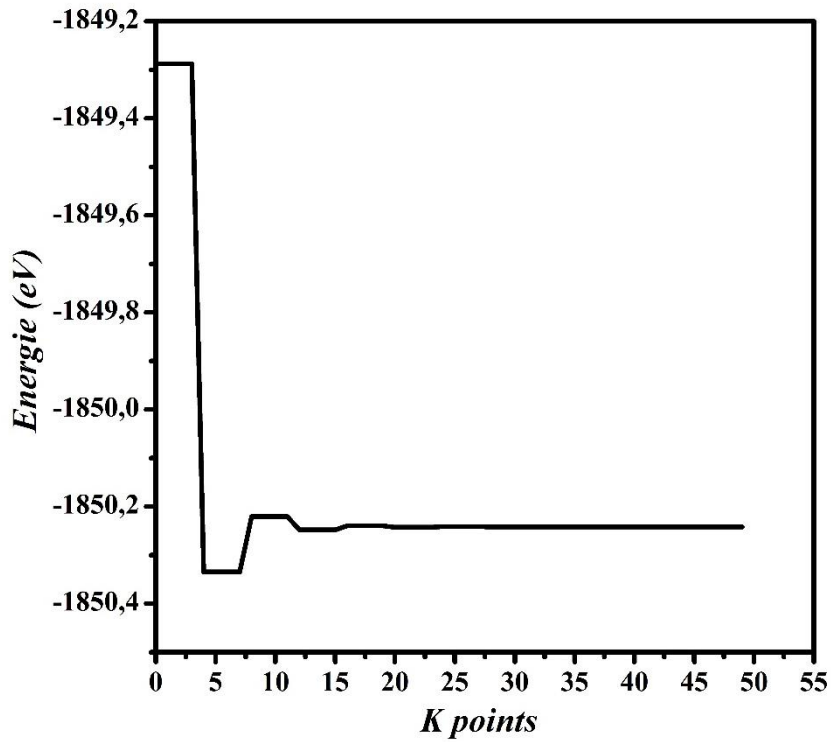


Figure III.2 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.

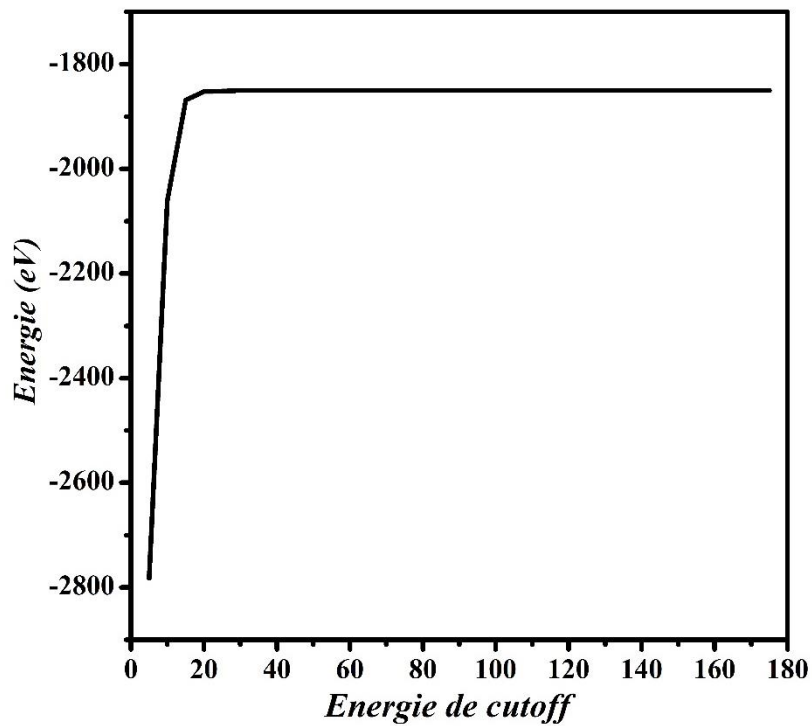


Figure III.3 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction de l'énergie de Cutoff en utilisant la LDA.

III.6 : Propriétés structurales du polythiophène

Pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique tel que les paramètres de maille a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' , il faut étudier les propriétés structurales du matériau.

La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques et optiques.

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille élémentaire a_0 .

La (Figure III.4) montre la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre maille élémentaire.

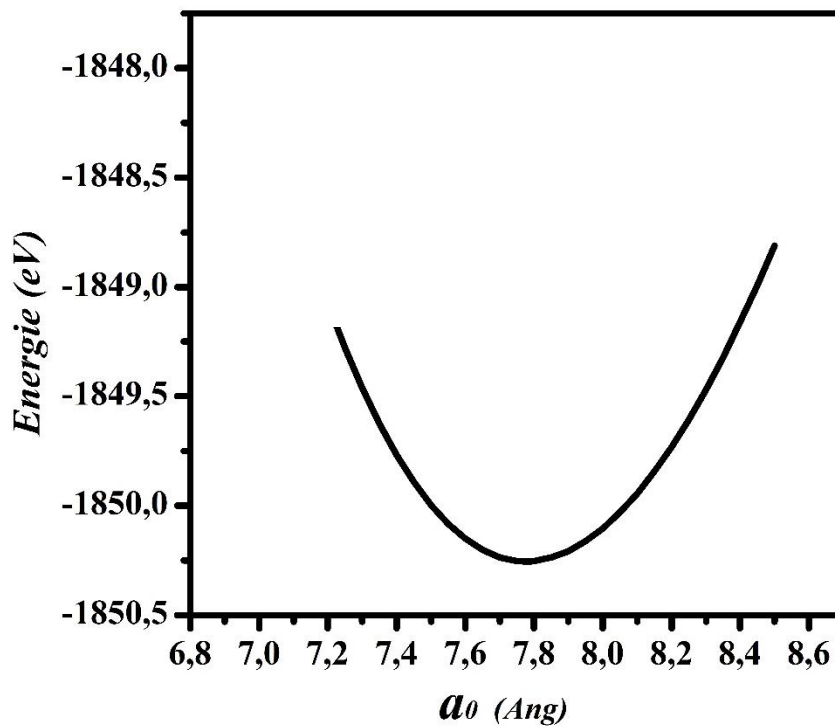


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille du Polythiophène.

Nous pouvons organiser les propriétés structurales calculées par l'approche (LDA) dans un tableau comme suit (tableau III.2) :

V(Å ³)	A(Å)	B(Å)	C(Å)
779.8229	10.000000	10.000000	7.798229

Tableau III.2 : Les propriétés structurales du Polythiophène paramètre du réseau d'équilibre a_0 , volumeV.

III.7 : Propriétés électroniques du polythiophène :

Afin de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau, il est nécessaire de connaître les propriétés électroniques de ces matériaux.

III.7.1 : Bandes d'énergie

On définit l'énergie du gap comme la différence entre le maximum de la bande de valence HOMO et le minimum de la bande de conduction LUMO. Pour le polythiophène, le maximum de la bande de valence HOMO et le minimum de la bande de conduction LUMO se trouvent au point de symétrie Γ . Par conséquent, le polythiophène possède un gap direct.

L'espace du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie :

$$\Gamma (0, 0, 0), \quad X (0, 0, 1).$$

III.7.1.a : Structure de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque.

La structure de bande électronique du polythiophène en utilisant un calcul relativiste et l'approche LDA est montrée dans la (Figure III.5)

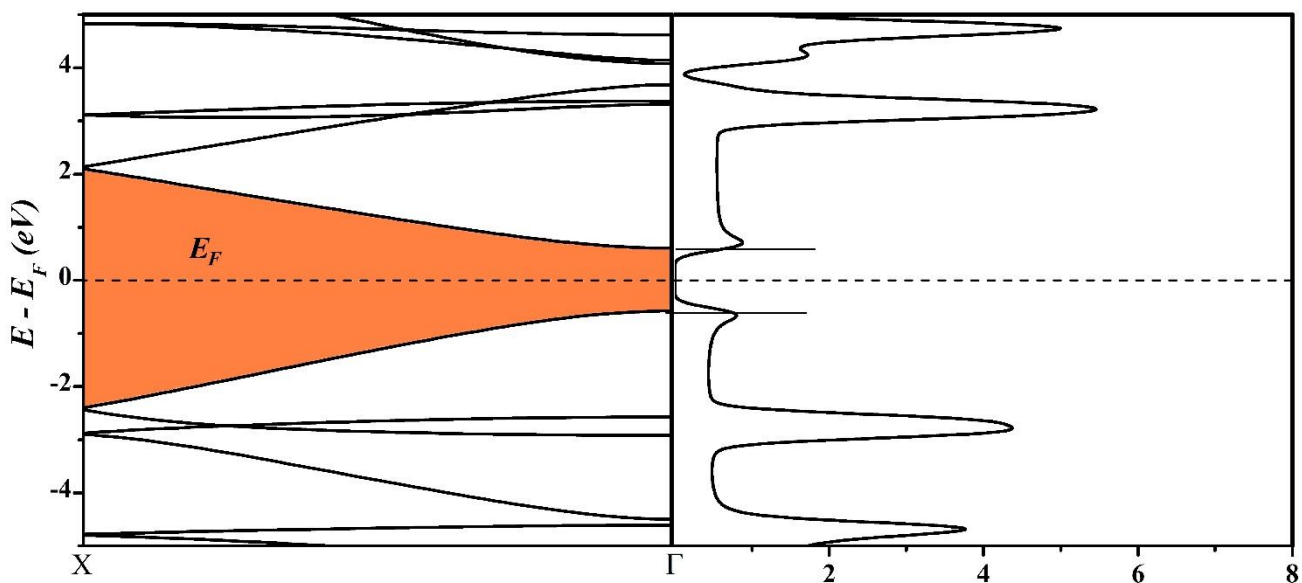


Figure III.5 : Structure de bandes et densité d'état total de polythiophène, obtenue par l'approximation LDA.

Les résultats des importants gaps d'énergies direct et indirect et la hauteur de la bande de valence (HOMO) obtenus en utilisant la valeur optimisée du paramètre de maille, sont regroupés dans le tableau III.3.

Gap Direct (eV)		Gap Indirect (eV)
Γ - Γ	X-X	Γ -X
1.1870899	4.47089947	2.9894179

Tableau III.3 : Les valeurs des importants gaps (en eV) et la hauteur de la bande de valence (HOMO) (en eV) pour polythiophène avec la LDA aux points spéciaux.

A partir des résultats trouvés, on peut constater que la valeur du gap égale 1.18 eV, ce qui montre que le polythiophène est un semi-conducteur de gap direct (c'est le même résultat trouvé dans l'article de « Structural and electronic properties of oligo- and polythiophenes modified by substituents » créé par Simon P. Rittmeyer and Axel Groß. [15].

III.7.2 : Les densités d'états (DOS)

La densité d'états électroniques, en anglais (Density of States ou DOS), quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Dans la méthode Pseudo-Potentiel. La densité d'états peut être décomposée en densité d'état totale et partielle local.

Les calculs des densités d'états totales et partielles obtenus à partir de la méthode Pseudo-Potentiel avec l'approximation LDA, sont représentés dans les (Figures III.9).

On peut conclure à partir de la (Figure III.9) de la densité d'états totale et partielle (canal **s**, **p** et **d**) qu'il existe deux régions essentielles : la bande de valence HOMO et la bande de conduction LUMO.

On remarque que la contribution du canal **p** est dominée dans tout le domaine d'énergie considéré plus spécifique de canal **p** de l'atome de carbone **C**. La contribution due au canal **s** de l'atome de soufre **S** n'apparaît que dans le domaine énergétique $-7.10(eV) < E < -1.14(eV)$ dans l'intervalle d'énergie proche de LUMO et HOMO. Cependant le canal **d** apparaît dans le domaine des hautes énergies loin de LUMO environ $E \approx -1.14(eV)$.

On peut conclure que la contribution des orbitales **p** des atomes de l'hydrogène **H** aux canaux **p** est négligeable dans tout le domaine d'énergie considéré.

On remarque aussi que la contribution des l'orbitales **s** et **d** de l'atome **C** et l'orbitales **s** et **d** de l'atome **S** et l'orbitales **s** de l'atome **H** sont négligeable dans tout le domaine d'énergie considéré.

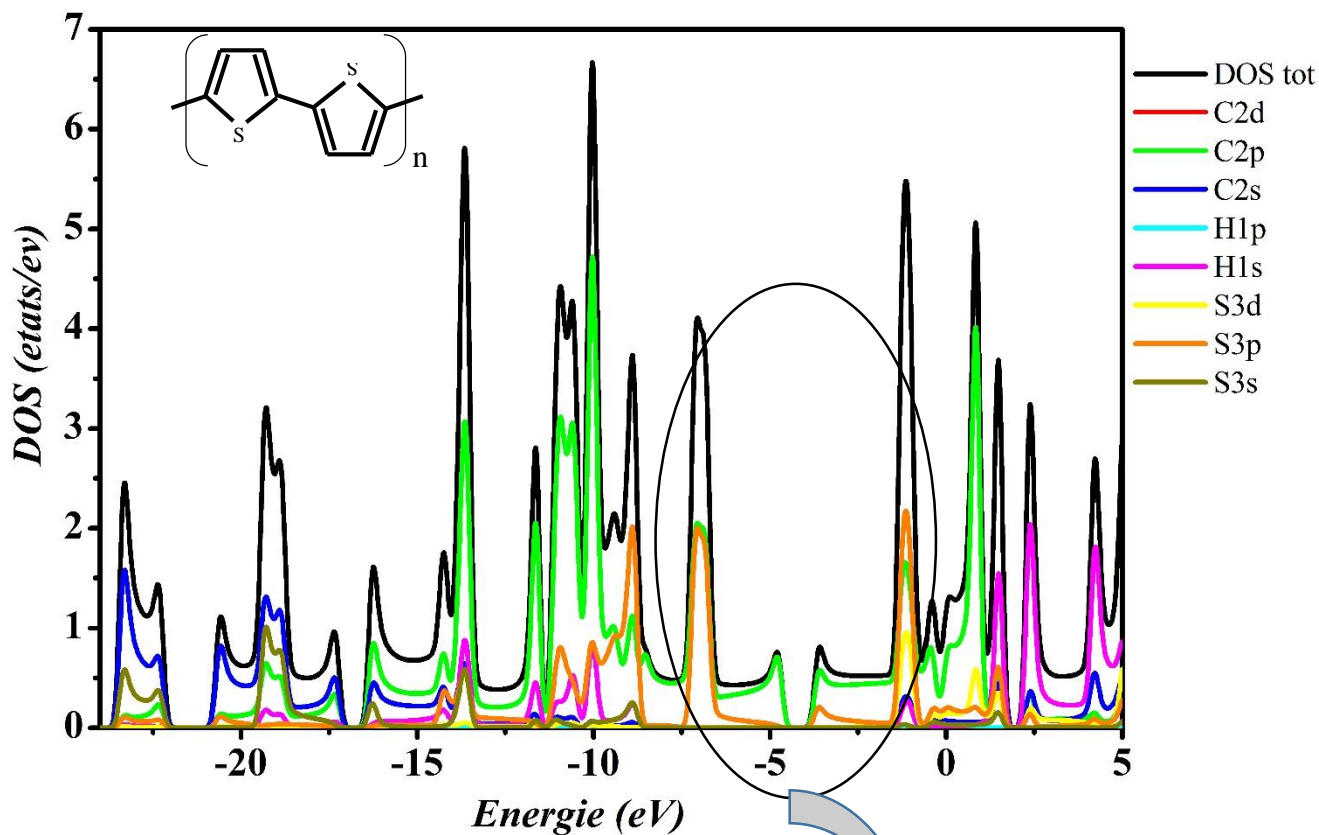


Figure III.6 Densités d'états totale et partielle pour chaque canal **s**, **p**, **d** du polythiéphène.

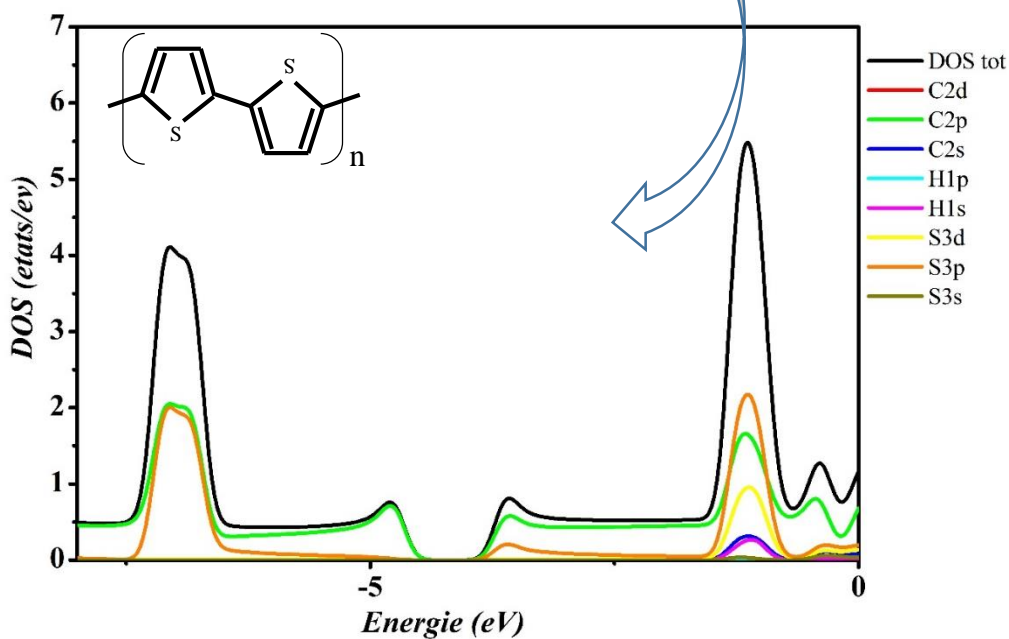


Figure III.7 Densités d'états totale et partielle pour chaque canal **s**, **p**, **d** du polythiéphène dans le domaine énergétique $-8(eV) < E < 0(eV)$

III.7.3 : Géométrie moléculaire obtenu :

Après avoir fait les calculs, nous obtenons la structure suivante :

Le tableau 3 répertorie les longueurs de liaison et les angles entre les atomes pour PTH :

Distance	Longueur (Å)	Angles	Degré
C ₁ C ₂	1.4026	C ₁ C ₂ C ₃	113.123
C ₂ C ₃	1.4162	C ₂ C ₃ C ₄	113.003
C ₃ C ₄	1.4027	C ₄ C ₁ S ₁	92.376
C ₄ S ₁	1.7428	C ₂ C ₁ S ₁	110.719
C ₂ H ₁	1.1105	C ₁ C ₂ H ₁	121.838
C ₃ H ₂	1.1106	C ₂ C ₃ H ₂	125.039
C ₄ C ₅	1.4385	C ₂ C ₃ H ₂	125.141
S ₁ C ₁	1.7427	C ₃ C ₄ H ₂	121.856
		S ₁ C ₄ C ₅ C ₆	0.003

Tableau III.4 : les longueurs de liaison et les angles entre les atomes de PTH.

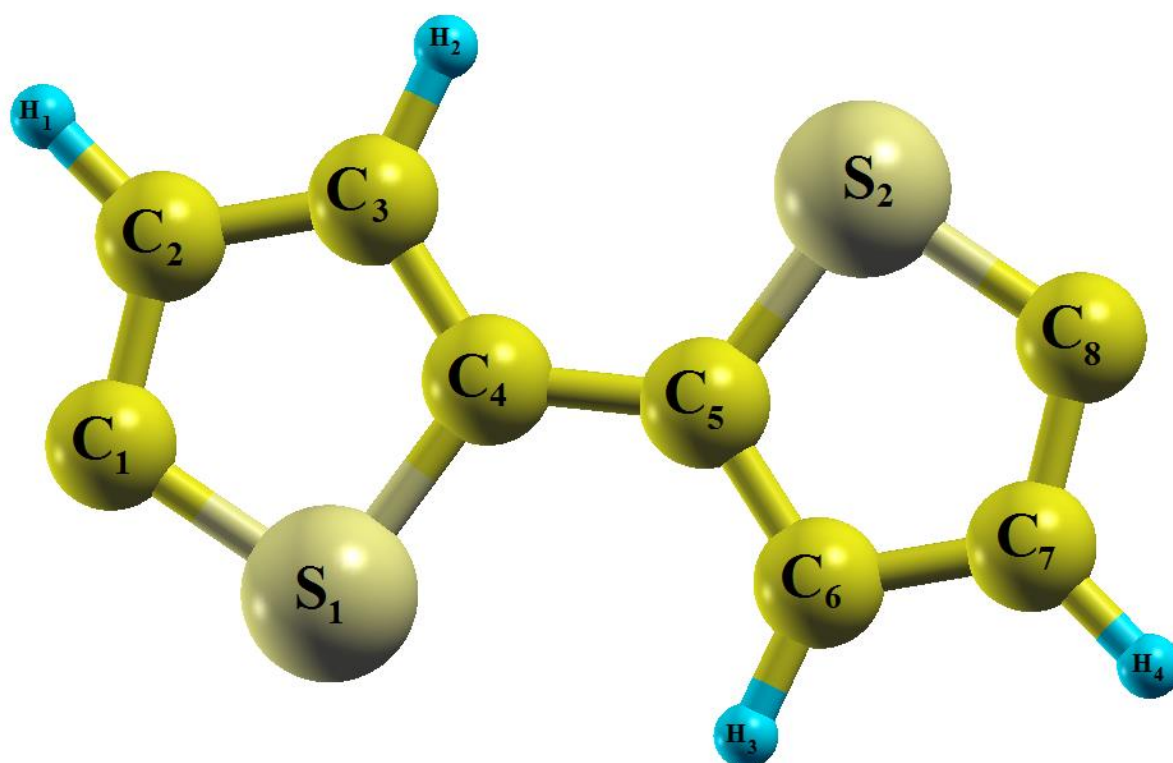


Figure III.8 : La géométrie moléculaire de PTH

III.8 : Propriétés optiques du polythiophène

Après avoir irradié un faisceau lumineux variable de 0 eV à 20 eV où il varie de 0,2 eV, sur notre matériau nous obtenons la courbe suivante :

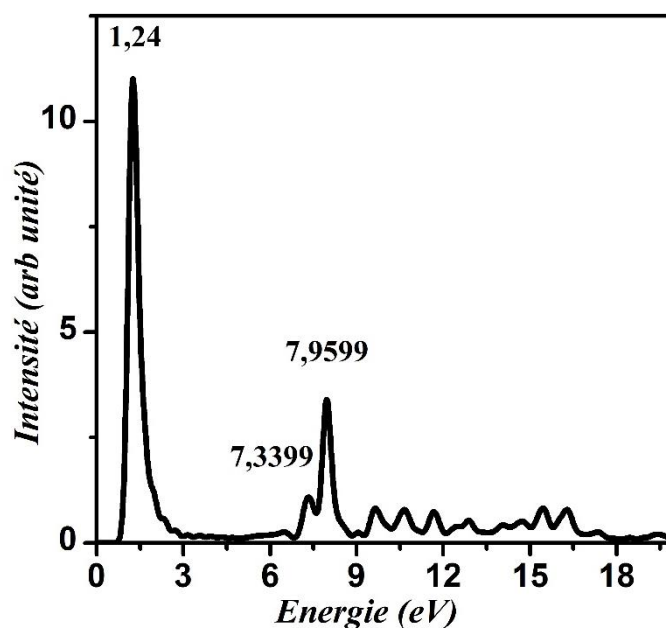


Figure III.9 : le spectre d'absorption de PTH calculé par siesta.

Nous obtenons les intensités montrées dans la figure ci-dessus, où chaque intensité représente une transition électronique de BV à BC où nous pouvons expliquer ces valeurs à travers les courbes de densité d'états totale et partielle précédemment dessinées.

- Pour la 1^{ère} valeur qui est égale à 1.24 eV où elle correspond à une transition électronique (due à une absorption d'un phonon) à partir de l'orbital 2p de l'atome de carbone de la BV à l'orbital 2p de même atome de la BC comme montre la figure III.10

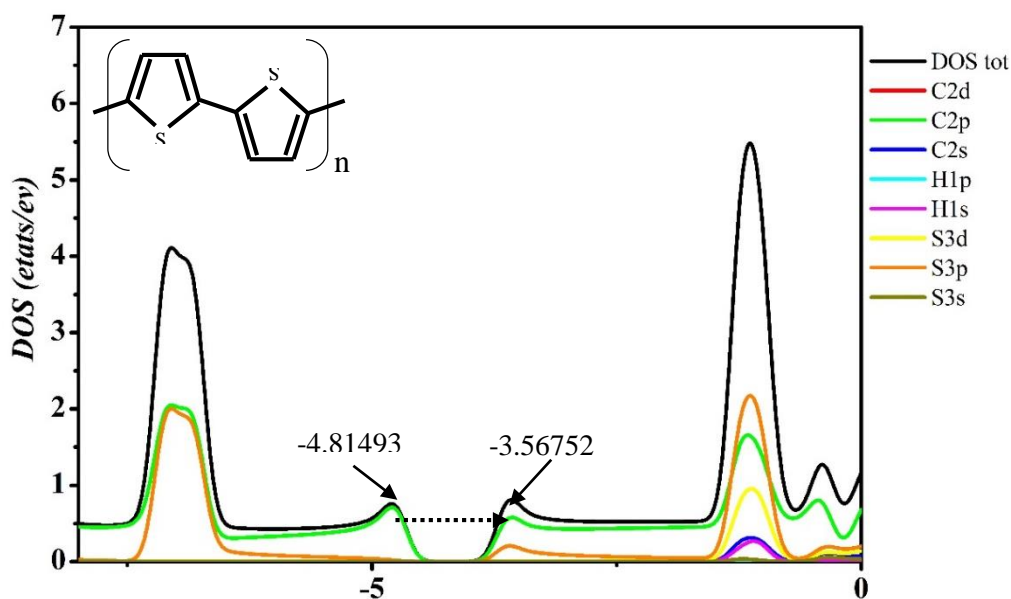


Figure III.10 : La 1^{ère} transition électronique qui correspond à une absorption d'un photon d'énergie égale à 1.24 eV.

- Pour la 2^{ème} valeur qui est égale à 7.3399 eV où elle correspond à des transitions électroniques possibles à partir de :

- 1- l'orbital 2p de l'atome de carbone de la BV à l'orbital 3p de l'atome de soufre de la BC.
- 2- l'orbital 3p de l'atome de soufre de la BV à l'orbital 3p de l'atome de carbone de la BC.

La figure III.11 représenté les transitions mentionner au-dessus.

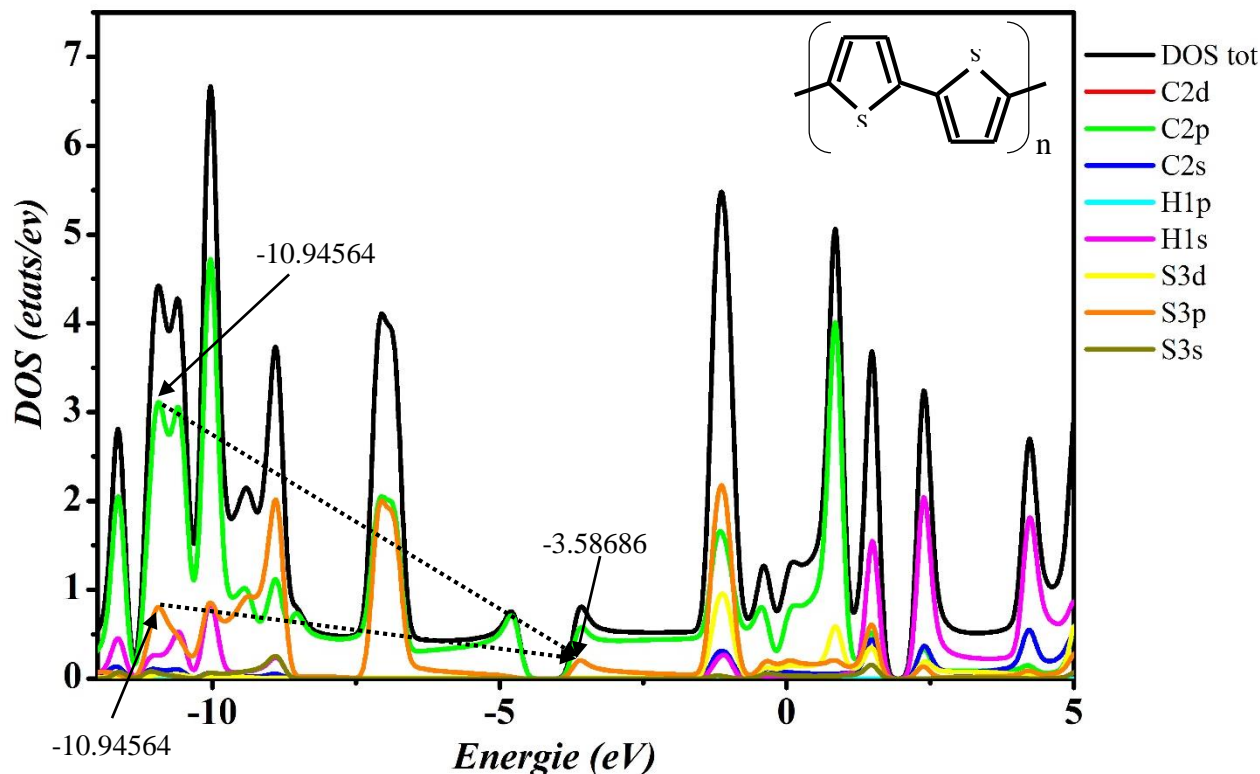


Figure III.11 La 2^{ème} transition électronique qui correspond à une absorption d'un photon d'énergie égale à 7.3399 eV.

- Pour la 3^{ème} valeur qui est égale à 7.9599 eV où elle correspond à des transitions électroniques possibles à partir de :

- 1- l'orbital 2p de l'atome de carbone de la BV à l'orbital 3d de l'atome de soufre de la BC.
- 2- l'orbital 3p de l'atome de soufre de la BV à l'orbital 3d du même atome de la BC.

La figure III.12 représenté les transitions possibles.

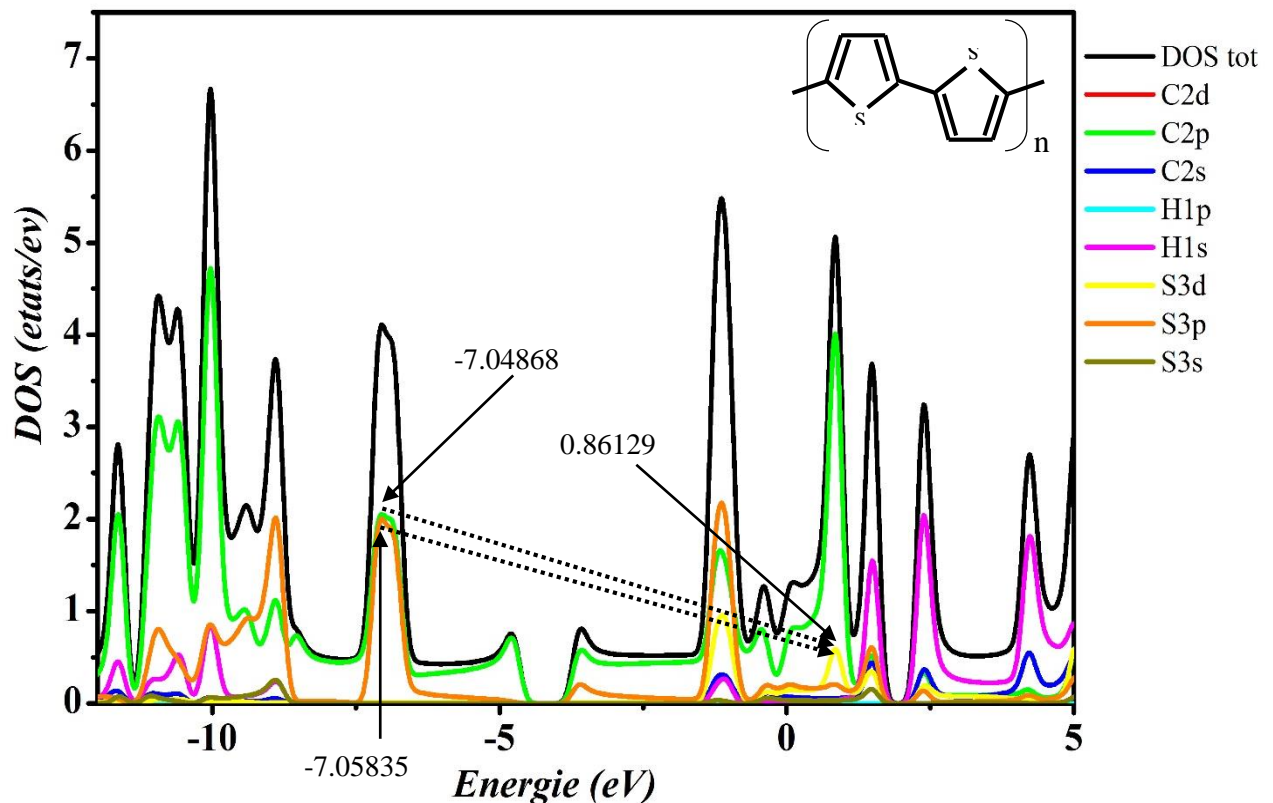


Figure III.12 La 3^{ème} transition électronique qui correspond à une énergie égale à 7.9599 eV.

II.09 : Conclusion

Les propriétés optiques constituent l'une des classes de propriétés les plus importantes des matériaux isolants ou semi-conducteurs. Elles sont avant tout caractérisées par la transparence des matériaux diélectriques dans certaines gammes de longueur d'onde, propriétés largement exploitées dans la vie courante.

Dans le cas des semi-conducteurs, l'absorption de la lumière résulte essentiellement en la création de paires électron-trou dont la séparation spatiale que l'on peut provoquer grâce à des champs internes. Ces paires électron-trou peuvent également être injectées par divers procédés. Si leur recombinaison est radiative elle conduit au phénomène de luminescence qui est exploité dans la réalisation de composants opto-électroniques (diodes électroluminescentes, lasers...).

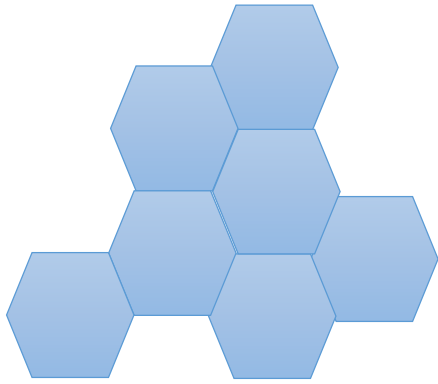
Dans ce chapitre, les calculs ont été effectués par le programme Siesta, qui utilise la méthode pseudo-Potential pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

Le calcul des propriétés structurales telles que le paramètre de maille (a_0) sont effectués en utilisant une cellule à sens unique pour éviter toutes interactions inter-chaînes.

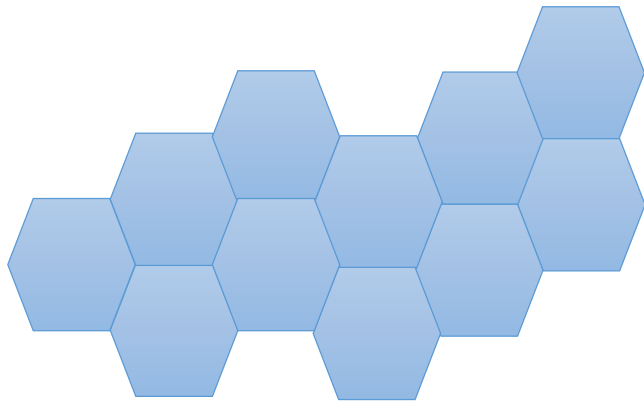
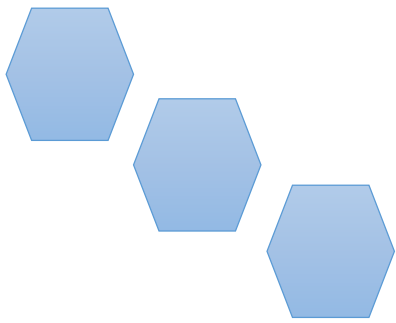
Le polythiophène est semi-conducteur à gap direct et que les densités d'états obtenues montrent que celles-ci sont principalement constituées des états **p** de l'atome (C) et des états **s** dans la région des énergies inférieure de la bande de valence et dans la région supérieure de la bande de conduction.

Références

- [1] Chiang, C. K.; Fincher, C. R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098–1101.
doi:10.1103/PhysRevLett.39.1098
- [2] Heath, J. R.; Ratner, M. A. *Phys. Today* 2003, 56, 43–49.
doi:10.1063/1.1583533
- [3] Koslowski, B.; Tschetschetkin, A.; Maurer, N.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P.; Ziemann, P. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 561–568.
doi:10.3762/bjnano.2.60
- [4] Caterbow, D.; Künzel, D.; Mavros, M. G.; Groß, A.; Landfester, K.; Ziener, U. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 405–415.
doi:10.3762/bjnano.2.46
- [5] Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 2020–2067.
doi:10.1002/anie.201102326
- [6] Bäuerle, P. *Adv. Mater.* 1993, 5, 879–886.
doi:10.1002/adma.19930051202
- [7] Z. Mo, K.B. Lee, Y.B. Moon, M. Kobayashi, A J. Heeger, F. Wuld; *Macromolecules*, 18, 1972 (1985)
- [8] Z. Mo, K.B. Lee, Y.B. Moon, M. Kobayashi, A J. Heeger, F. Wuld; *Macromolecules*, 18, 1972 (1985)
- [9] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. *Phys. Rev. B*, 53(16) :R10441–R10444 (1996).
- [10] Sánchez-Portal D., E. Artacho, and J. M. Soler. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 8(21) :3859–3880 (1996).
- [11] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and Sánchez-Portal D. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 14(11) :2745–2779 (2002).
- [12] https://en.wikipedia.org/wiki/SIESTA_ (computer program)
- [13] CEPERLEY, D. M. et ALDER, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45, 566{569}.
- [14] M Arnaud, «étude ab initio des propriétés électroniques et optiques d'un système donneur-accepteur organique utilise dans les cellules photovoltaïques», thèse de philosophie doctor, école polytechnique de Montréal, août 2012, p 52.
- [15] Simon P. Rittmeyer and Axel Groß, Structural and electronic properties of oligo- and polythiophène modified by substituents, *Beilstein journal of nanotechnology* (27 December 2012).



**CONCLUSION
GENERALE**



Conclusion générale

Dans le premier chapitre, nous avons fait une étude descriptive des polymères conjugués, montrant les différentes familles et les classifications dans lesquelles ces polymères sont classés, ainsi que certaines caractéristiques structurales des semi-conducteurs (la zone interdite), ce qui permet de diviser les matériaux en : Les conducteurs, isolants et semi-conducteur, nous avons également vu l'influence de dopage sur cette zone interdite.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs organiques comme les polymères conjugués (exemple de polythiophène) en utilisant le programme Siesta, basé sur la méthode Pseudo-Potentiel qui sont basées sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Par l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), nous avons obtenu les résultats suivants :

- Dans l'étude des propriétés électroniques du polythiophène, les valeurs des gaps d'énergies calculées montrent que le polythiophène est un semi-conducteur à gap direct.

L'étude de la densité d'états DOS montre que les caractères semi-conducteur de ce matériau proviennent principalement du recouvrement des orbitales des atomes de carbone.

Résumé :

Utiliser des matières plastiques et semi-conductrices organiques pour faire de l'optoélectronique à bon marché, est un projet industriel qui intéresse la "Société de l'Information" de ce début du 21^{ème} siècle. Des applications plus concrètes ont déjà été envisagées dans le domaine des écrans plats souples (en utilisant des diodes électroluminescentes organiques), des transistors pour matrices actives organiques, des cellules solaires organiques et des capteurs.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs organique come les polymères conjugués (exemple de polythiophène) en utilisant le programme Siesta, basé sur la méthode Pseudo-Potentiel qui sont basées sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons trouvé que le polythiophène est un matériau organique semi-conducteur avec un gap optique avec une valeur expérimentale de 1,2 eV .Le calcul de densité totale montre qu'il est principalement constitué de l'orbitale 2p de l'atome de carbone le long du l'intervalle étudié. Les transitions électroniques (qui sont faites par l'absorption de photons) entre la bande de valence et la bande de conduction sont essentiellement faites de l'orbitale 2p de l'atome de carbone à la même orbitale.

Mots clés : DFT, polythiophène, code siesta, polymères conjugués.

Abstract:

Using plastics and Organic semiconductor to make optoelectronic devices at low cost is a project in industry that is of great interest to the "Information Community" of this beginning of the 21st century. Some applications of this technology have already been realized including flexible flat-panel displays made with organic light-emitting diodes, organic transistors for active matrices, organic solar cells and sensors.

In this work, we have studied the electronic and optical properties of organic semiconductors as conjugated polymers (polythiophene example) using the Siesta program, based on the Pseudo-Potential method which are based on the functional formalism of the density (DFT). We found that polythiophene is a semiconductor organic material with an optical gap with an experimental value of 1.2 eV. The total density calculation shows that it consists mainly of the 2p orbital of the carbon atom along the interval studied. The electron transitions (which are done by the absorption of photons) between the valence band and the conduction band are essentially made of the orbital 2p of the carbon atom at the same orbital.

Key words: DFT, polythiophene, siesta code, conjugated polymers.

ملخص:

استخدام مواد البلاستيك واشباه النواقل العضوية من أجل الصناعة الإلكترونية الضوئية غير مكلفة هو مشروع صناعي يهتم به "مجتمع المعلومات" في اوائل القرن 21. تظهر هذه التطبيقات بشكل واضح في مجال الشاشات المسطحة المرنة (استخدام صمامات الباعثة للضوء العضوية) والترانزستورات عضوية للمصفوفات النشطة والخلايا الشمسية العضوية وأجهزة الاستشعار.

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية والبصرية لأشباه الموصلات العضوية والبوليمرات المترافقة (مثال البوليثيوفين) باستخدام برنامج سيستا، بناء على طريقة Pseudo-Potentiel والتي تعتمد على الشكلية الوظيفية للكثافة (DFT) حيث وجدنا أن البوليثيوفين مادة عضوية شبيهة ناقلة تتميز بوجود فجوة ضوئية قيمتها التجريبية 1.2 eV كما أن حساب كثافة الحالات الكلية بينت أنها تتكون أساساً من كثافة المدار 2p لذرة الكربون على طول المجال المدروس.

الانتقالات الإلكترونية (التي تتم عن طريق امتصاص فوتون) بين نطاق التكافؤ ونطاق النقل تتم أساساً من المدار 2p لذرة الكربون إلى نفس المدار مع تدخل المدار 3p والمدار 3d لذرة الكبريت.
الكلمات الرئيسية: DFT، البوليثيوفين، سيستا، البوليمرات المترافقة.