

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. FRIH Abdelkader

Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière : Physique
Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :

Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques
du polymère conjugué Poly (para-phénylène-vinylène) PPV

Soutenu le 21 juin 2017
Devant le jury:

- | | | |
|----------------|-----|-----------|
| • Mr. A.KADARI | MCA | Président |
| • Mr.A .AMMARI | MAA | Examineur |
| • Mr. A.LARABI | MAA | Encadreur |

Dédicace

Je dédie ce travail:

Aux personnes très chers dans ma vie "mes parents" pour tous les efforts et sacrifié qu' ils ont faits pour moi.

Je les porterais toujours dans mon cœur.

A Mes chers frères surtout Amine, Ahmed, Walid, Kadi, Boubaker, Omar, Toufik, Khaled, Yacine, Mohamed, Aziz, Abdou, Bachir, Kamel, Tayab, Kadari, Houssein, Tarek, Ilyas, Mostapha et Yazid

A Toute ma famille Aya,Ahmed , Youcef, Hanane et ma belle Chaima.

Remerciement

Je tiens avant tout à remercier mes parents pour leur soutien indéfectible.

Merci à Mr. A.LARABI pour m' avoir permis de réaliser ce mémoire de master sous sa direction. A.LARABI, je remercie pour disponibilité, ta générosité et le partage des connaissances. Je sais que j' ai pu vivre une mémoire exceptionnelle grâce à votre encadrement.

Je remercier le responsable de spécialité Mr .H.BELARBI et je remercier aussi

le président Mr .A.KADARI et le membre de jury Mr A.AMMARI.

Merci aussi aux mes amis qui j' ai pu partager, rire et apprendre. Je pense à Walid, Amine, Kadi, Kadari, Hussein, Toufik, et Omar. Je remercie en particulier BELKILALI Walid pour son soutien et son aide en début de mémoire, ainsi que pour son amitié durable.

Je tiens à remercier ma famille et mes amis proches, c' est grâce à vous que j' ai pu malgré tout maintenir mon grade au niveau master.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	2
Chapitre I Généralités sur les polymères	4
I.1 Introduction	4
I.2 Définitions	5
I. 3 Structures de base des polymères	6
I.3.1 Composition élémentaire	6
I.3.2 Configuration et Conformation	6
I.3.3 Types de structuration des polymères.....	7
I.4 Polymères conjugués	8
I.4.1 Structure chimique	8
I.4.2 Structure électronique	9
I.4.3 Structure moléculaire	10
I.4.4 Quelques applications	12
Chapitre II fonctionnelle théorique (DFT).....	17
II.1 Introduction	17
II.2 Equation de schrodinger	17
II.3 fonctionnelle théorique (DFT).....	18
II.4 Approximations	20
II.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	20
II.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
II.5 Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule	23
II.6 Procédure de calcul dans la DFT.....	24
II.7 Les systèmes à spin polarisé	25
II.8 Code SIESTA	27
II.9 Conclusion.....	27

Sommaire

Chapitre III Résultats et Discussion.....	29
III.1 Introduction.....	29
III.2 Détails des calculs	29
III.3 Pseudo-potentiels	30
III.3.1 Les orbitales pseudo-atomiques.....	31
III.4 Test de convergence	32
III.5 Résultats et discussions	33
III.5.1 Propriétés structurales du PPV	33
III.5.2 Propriétés électroniques du PPV.....	37
III.5.3 Propriétés optiques du PPV	38
III.6 Conclusion	41
Conclusion générale	44
Références bibliographiques	46

Liste des figures

Figure I.1:	5
Figure I.2 :	9
Figure I.3:	11
Figure I.4 :	11
Figure I.5 :	12
Figure I.6 :	14
Figure I.7:	15
Figure II.1 :	26
Figure III.1 :	31
Figure III.2 :	32
Figure III.3 :	33
Figure III.4 :	35
Figure III.5 :	36
Figure III.6 :	37
Figure III.7 :	39
Figure III.8 :	41

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1.1 :.....	6
Tableau 1.2 :.....	9
Tableau 3.3 :.....	35
Tableau 3.2 :.....	37
Tableau 3.3 :.....	40

LISTE DES ABREVIATIONS

Liste des abréviations

DFT : fonctionnelle théorique (DFT).

LCAO : la théorie des combinaisons linéaires des orbitales atomiques.

LDA : l'approximation de la densité locale.

PPV : Poly (Para Phénylène Vinylène)

OLED: Organic Light-Emitting Diode

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

DOS: Density of States.

HFA: Approximation de HartreeFock.

TM : Troullier-Martins.

E_F Energie de Fermi

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Il existe dans la nature des matériaux composés de molécules de grandes tailles ayant des propriétés qui sont très différentes de celles des matériaux traditionnels (métaux, verres, ...). Ces matériaux n'ont été fabriqués artificiellement par l'homme que très tard dans l'histoire de la science des matériaux. Ces matériaux, appelés polymères¹, sont aujourd'hui la base de nombreux objets usuels ou à haute valeur ajoutée. Le développement industriel de ces matériaux connus du grand public sous le nom "matières plastiques" Les polymères conjugués qui diffèrent des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons, apparaissent comme une classe prometteuse de matériaux pour l'électronique et l'optique depuis la découverte de l'électroluminescence du PPV (polyparaphénylène-vinylène) en 1990.

L'objet de cette mémoire est d'apporter une contribution à la compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques du polymère conjugué PPV. Le code *ab initio* utilisé dans notre étude (SIESTA) est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'étude *ab initio* des propriétés structurales des polymères est délicate du fait qu'il s'agit de matériaux complexes où le désordre structural est appelé à jouer un rôle majeur dans la détermination des propriétés électroniques et optiques de ces matériaux. Pour former une structure cristalline tridimensionnelle. Cet arrangement permet d'étudier les propriétés structurales et électroniques dans les deux cas suivants : état cristallin et chaîne infinie isolée. Ce travail est organisé comme suit : Dans le chapitre I, nous donnerons quelques généralités concernant les polymères qui permettront de comprendre les concepts utilisés dans les chapitres suivants. Dans le chapitre II, nous détaillerons les méthodes de calculs numériques employées pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des différents systèmes organiques étudiés dans ce projet de recherche. Une attention particulière sera apportée à la description de la théorie de la DFT et l'utilisation de base de type LCAO (la théorie des combinaisons linéaires des orbitales atomiques) ainsi qu'aux traitements de l'échange corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA). Le code de calcul utilisé (SIESTA) permet en outre de traiter efficacement des systèmes comportant un nombre élevé d'atomes. Dans le chapitre III sera lui, dévolu aux calculs des propriétés structurales du PPV. Les conformations obtenues nous permettront d'aborder aux discuté des propriétés électroniques et finalement l'étude les propriétés optiques de ce polymère. Enfin, nous concluons ce travail par un résumé des résultats obtenus.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLYMERES

CHAPITRE I GENERALITES SUR LES POLYMERES

I.1 Introduction

Les polymères sont devenus des constituants essentiels d'un nombre important d'objets de la vie courante. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels. Un polymère peut être naturel (exemples : polysaccharides (cellulose, amidon...), protéines (laine, soie, kératine (cheveux, ongles...)), les acides nucléiques, le caoutchouc naturel, l'ADN etc.); artificiel, obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (exemples : acétate de cellulose, méthyl cellulose); ou synthétique, préparé par polymérisation de molécules monomères (exemples : polystyrène, Styrène-butadiène ...).

La notion de macromolécule ne s'est imposée au milieu scientifique que dans les années 1920. Hermann Staudinger en a été l'un des principaux artisans. Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères.

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

Ces propriétés remarquables ont permis l'utilisation des polymères dans l'industrie textile, l'emballage et dans bien d'autres domaines en faisant un matériau pratique et pas cher aux multiples usages. Cette polyvalence était basée majoritairement sur les propriétés mécaniques et isolantes des polymères de l'époque.

L'idée d'utiliser les polymères comme conducteur électrique semblait absurde. Pour les propriétés optiques, certains polymères ont rapidement concurrencé le verre grâce à leur grande résistance mécanique. La découverte dans les années 1990 de l'électroluminescence par le PPV (polyparaphénylène-vinylène) [1] a apporté un regain d'intérêt pour les polymères conjugués comme en témoignent plusieurs développements technologiques actuels.

I.2 DEFINITIONS

Un polymère est une grande molécule issue de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités fondamentales appelés monomères (qui sont également appelés motifs monomères). Une molécule peut être considérée comme ayant une masse moléculaire élevée lorsque l'addition ou la suppression d'une ou de quelques unités n'a qu'un effet négligeable sur ses propriétés moléculaires. Un polymère est organique (le plus souvent) ou inorganique.

Un monomère est une molécule plus ou moins simple pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

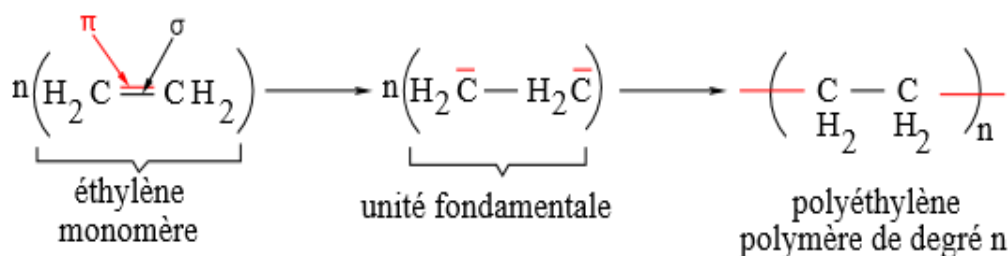


Figure I-1. réaction simplifiée de la polymérisation de degré n du polyéthylène.

Dans le cas, par exemple, de la molécule d'éthylène (Figure 1) 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.

Un oligomère (du grec, oligos : peu) est caractérisé par une chaîne constituée d'un petit nombre de motifs monomères (le degré de polymérisation des molécules oligomères varie de 2 à quelques dizaines). Ils servent généralement de modèles pour la compréhension des propriétés des polymères qui sont, eux, plus complexes à appréhender. Un co-oligomère est une oligomère présentant plus d'une espèce monomère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les reliant entre eux, des composés de masse moléculaire plus élevée (les polymères ou macromolécules).

Le degré de polymérisation correspond au nombre n de monomères dans la chaîne polymère. Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation.

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un copolymère est un polymère qui comporte plusieurs motifs monomères de type différent.

La polymérisation n'est pas limitée à l'enchaînement de monomères identiques. En faisant réagir deux ou plusieurs monomères de type différent, on obtient des macromolécules dont les unités sont disposées selon une séquence contrôlable.

I. 3 STRUCTURES DE BASE DES POLYMERES

La composition élémentaire, la disposition des atomes et liaisons ainsi que l'ordre d'enchaînement définissent la structure de base d'une macromolécule. Cette dernière dépend de la nature chimique des unités monomères et des paramètres de synthèse (ex. : température, pression, catalyseur ...).

I.3.1 COMPOSITION ELEMENTAIRE

La grande majorité des polymères est formée à partir de seulement 9 éléments chimiques, répertoriés dans le tableau suivant (tableau 1) [2].

Tableau I.1 – Principaux éléments chimiques des polymères synthétiques.

Élément	Masse atomique	Symbole	Valence	Rayon de van der Waals Å
Hydrogène	1	H	1	1.2
Carbone	12	C	2,3 ou 4	1.7
Azote	14	N	3 ou 5	1.55
Oxygène	16	O	2	1.5
Fluor	19	F	1	1.47
Silicium	28	Si	4	2.1
Phosphore	31	P	3 ou 5	1.8
Soufre	32	S	2, 4 ou 6	1.8
Chlore	35.5	Cl	1, 3, 5 ou 7	1.75

I.3.2 CONFIGURATION ET CONFORMATION

Configuration :

C'est la manière dont les atomes et groupements latéraux sont disposés le long d'une chaîne. Elle est fixée au moment de la synthèse, et ne peut être modifiée par la suite que par réaction chimique, en aucun cas par des processus physiques comme les mouvements thermiques ou mécaniques.

Conformation :

Par conformation, on entend l'arrangement spatial momentané d'une molécule. La conformation d'une chaîne libre change facilement et rapidement par rotation autour des liaisons simples. Les isomères de conformation ou isomères de rotation qui en résultent sont chimiquement identiques. Par contre leurs énergies peuvent être différentes.

I.3.3 TYPES DE STRUCTURATION DES POLYMERES

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables allant de linéaire à ramifiés ou réticulés. Cette structure va dépendre du type des monomères utilisés.

– Les polymères à molécules linéaires

Lorsque chaque monomère est susceptible de se lier uniquement à deux autres monomères, la réaction de polymérisation produit une chaîne linéaire. Quand les monomères sont identiques, on parle d'homopolymère linéaire. De plus ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du matériau polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons de type pont hydrogène¹ ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Ces liaisons secondaires peuvent être rompues progressivement si la température augmente. La facilité avec laquelle les segments moléculaires peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes, permet aux molécules linéaires d'être flexibles.

Il existe différentes types de copolymères que l'on classe comme suit :

Le copolymère statistique ou à séquençement aléatoire

Un copolymère statistique ou aléatoire est constitué de macromolécules dans lesquelles la distribution des unités monomères obéit à des lois statistiques connues.

–Le copolymère alterné

Un copolymère alterné comporte deux unités constitutives distribuées de façon alternée le long de la chaîne.

– le copolymère séquençé

Les copolymères s'séquencés ou copolymères blocs sont constitués d'alternance de suites plus ou moins longues, ou blocs, de chaque unité constitutive.

-Les polymères à molécules ramifiés (branchés)

Des chaînes polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Un polymère ramifié (ou branché) est un polymère présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes terminaux. Un point de ramification étant un point d'une chaîne sur laquelle est fixée une chaîne latérale également appelée branche ou chaîne pendante. La chaîne latérale est dite greffon lorsque sa composition est différente de celle de la chaîne principale, terme choisi par analogie avec les greffes en botanique.

I.4 POLYMERES CONJUGUES

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

I.4.1 STRUCTURE CHIMIQUE

Les polymères conjugués non substitués peuvent être répertoriés en plusieurs familles :

- systèmes polyéniques, comme le polyacétylène;
- systèmes aromatiques, comme le poly (p-phénylène);
- systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly (p-phénylène-vinylène);
- systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène et le poly (pyrrole);

Tableau I.2 – Structures chimiques de quelques familles de polymères conjugués

Famille des Polymères	Exemple
Poly(acétylène)	
Poly(thiophène)	
Poly(pyrrole)	
Poly(para-phénylène)	
Poly(para-phénylène vinylène)	

I.4.2 STRUCTURE ELECTRONIQUE

Les polymères conjugués sont constitués d'une alternance de simple et double liaisons. Un atome de carbone a une Configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. A fin de former des liaisons avec d'autres atomes, ces orbitales atomiques se mélangent pour former des orbitales hybrides. Dans le cas, d'un polymère conjugué, le carbone est hybridé sp^2 (voir figure2 [3]).

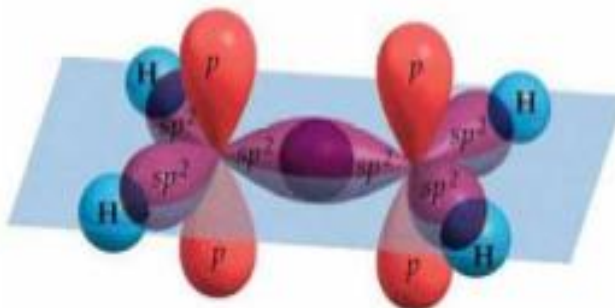


Figure I-2. Hybridation sp^2 du carbone

Dans ce cas, l'hybridation a lieu entre l'orbitale 2s du carbone et seulement deux des trois orbitales 2p ($2p_x$ et $2p_y$). Cette hybridation donne lieu à trois orbitales hybrides sp^2 et un orbital non hybridé $2p_z$. Les trois orbitales sp^2 se trouvent dans un plan et l'orbitale $2p_z$ restante est perpendiculaire à ce plan. Le recouvrement longitudinal des orbitales sp^2 forme des liaisons σ fortes. Ces dernières constituent le squelette de la macromolécule. L'orbitale non hybride $2p_z$, qui contient un électron, forme par recouvrement transverse un Nuage d'électrons π délocalisé sur toute la chaîne et lui donne un caractère unidimensionnel [4]. La délocalisation des électrons π sur toute la chaîne devrait faire de ces polymères de bons

conducteurs, et pourtant, ils sont semi-conducteurs à l'état neutre. Ce phénomène, qui est une conséquence du caractère unidimensionnel de la chaîne polymérique, a été clarifié par Peierls en 1955 [5]. A basse température, les chaînes subissent une déformation [4]. Selon Peierls, cette déformation du réseau conduit à une ouverture d'une bande d'énergie interdite (en Anglais : gap) entre les niveaux d'énergie HOMO (de l'anglais : Highest Occupied Molecular Orbital) et le niveau LUMO (de l'anglais : Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, les niveaux HOMO et LUMO correspondent respectivement aux bandes de valence (BV) (niveau électronique liant π) et bande de conduction (BC) anti-liant π^* . A température nulle, le niveau liant π est plein et le niveau anti-liant π^* est vide, conséquence de la dimérisation (alternance de doubles liaisons et simples liaisons). Les propriétés essentielles d'un système d'électrons délocalisés sont les suivantes :

- le gap électronique, E_g , est relativement faible (1 à 3 eV), ce qui correspond à des excitations électroniques de faible énergie et a un comportement semi-conducteur;
- les molécules peuvent être facilement oxydées ou réduites à l'aide d'un transfert de charge avec des espèces dopantes atomiques ou moléculaires, pour aboutir aux polymères conducteurs.

I.4.3 STRUCTURE MOLECULAIRE

Styrène :

Le styrène est un composé organique aromatique de formule chimique C_8H_8 (voir Figure 3). Il est composé d'un groupement phényle et d'un groupement vinyle reliés entre eux par des liaisons covalentes. Le Styrène est utilisé pour fabriquer des plastiques, en particulier le polystyrène



Figure I-3. molécule de styrène. Les atomes d'hydrogène sont représentés en bleu et les atomes de carbone en jaune.

Stilbène

Le Stilbène est un composé organique de formule chimique $C_{14}H_{12}$ (voir Figure 3). Il existe sous deux formes trans et cis (Figure 3 à droite et à gauche respectivement). Cette dernière étant la moins stable et elle présente un point de fusion entre $5^{\circ}C$ et $6^{\circ}C$, tandis que la forme trans a, elle, un point de fusion avoisinant les $125^{\circ}C$. Dans la suite de ce travail,

Nous allons utiliser le terme Stilbène pour désigner la forme trans-Stilbène qui est formée par deux phényles reliés entre eux par une liaison vinylique comme le montre la figure 4 à droite.



Figure I. 4 – Les différentes formes de la molécule de Stilbène. A gauche : cis-Stilbène; À droit: trans-Stilbène. Les atomes d'Hydrogène sont représentés en bleu et les atomes de Carbone en jaune.

Poly (para-phénylène vinylène)

Le PPV est composé d'une suite de motifs comprenant un groupement phényle et un groupement vinyle, liés entre eux par des liaisons covalentes. L'unité fondamentale du PPV est représentée entre parenthèses sur la figure 5.

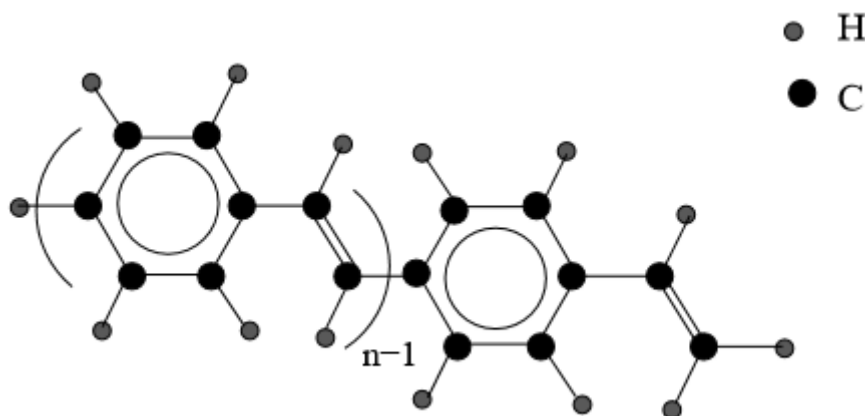


Figure I. 5 – Structure du poly (para-phénylène-vinylène); n est le degré de polymérisa

I.4.4 QUELQUES APPLICATIONS**Diodes organiques électroluminescentes**

L'électroluminescence est un phénomène optique et électrique durant lequel un matériau émet de la lumière en réponse à un champ électrique. Une diode électroluminescente organique (OLED) utilise une couche composée de semi-conducteurs organiques, capables d'émettre de la lumière lors du passage d'un courant électrique. On distingue deux types de diodes électroluminescentes suivant le type de la couche du matériau organique utilisé :

Les SM-OLEDs que l'on appelle aussi OLEDs qui utilisent des petites molécules (figure 6) et les PLEDs qui utilisent les polymères (exemple : PPV). La technologie des OLEDs est relativement récente. Au cours des années 50, le chercheur Français André Bernanose et son équipe [6] ont mené les premières recherches sur la production de lumière à partir de matière organique traversée par un courant électrique. En 1960, des chercheurs du laboratoire Dow Chemina (société américaine) ont développé des cellules électroluminescentes dopées à l'anthracène, alimentées par un courant alternatif. Une découverte importante a eu lieu en 1963 lorsque Pope et al. [7] ont mis en évidence l'électroluminescence dans des cristaux d'anthracène qui émettent de la lumière dans le bleu. Ce n'est qu'en 1987, que l'intérêt suscité par cette technologie a pris de l'ampleur, avec la découverte de l'émission de lumière dans

le vert provenant de la molécule Tris (8-hydroxyquinolinato) Aluminium (Alq_3) [8]. En 1990, à l'université de Cambridge, pour la première fois, l'électroluminescence d'une diode à base d'un polymère π conjugué, le poly (p-phénylène vinylène) (PPV) [9] est reportée. Au vu des propriétés optiques intéressantes du poly (para-phénylène), il a été utilisé, tout comme ses dérivés, dans des OLEDs [10]. La commercialisation des OLEDs ne date que de 1997. En 2000, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa reçoivent le Prix Nobel de chimie pour la découverte et le développement de polymères conducteurs. La technologie des OLEDs a pour vocation de remplacer petit à petit les affichages à cristaux liquides (LCD), pour le moment dans les applications de petites dimensions telles les téléphones mobiles, les écrans d'appareils numériques, les baladeurs MP3, l'éclairage d'ambiance, les vêtements et stylos lumineux. Elle est développée principalement par la société Kodak. Cette technologie ne se limite pas aux petits appareils mais elle permet aussi la création d'afficheurs à écrans plats de plus grandes dimensions. Ces écrans possèdent de nombreux avantages : écrans moins lourds, flexibles, moins volumineux avec un bon niveau de brillance, un large angle de vision (jusqu'à 160°), une faible tension d'alimentation (entre 2 et 10 V) et une faible consommation. Contrairement aux écrans à cristaux liquides (LCD), les écrans OLEDs sont

Auto-lumineux et ne nécessitent aucun rétro-éclairage. En 2008, un modèle de téléviseurs doté d'un système d'affichage OLED, de 11 pouces (27.94 cm) est commercialisé. Les couleurs de l'écran sont attractives et son épaisseur est de seulement 3 mm (voir figure 7 à gauche). Cette technologie offre un temps de réponse rapide et une reproduction naturelle d'images d'action comme on en retrouve par exemple dans le sport. La société électronique japonaise Sony a développé un prototype d'écran vidéo souple en couleurs, qui se roule autour d'un petit cylindre et peut se transporter dans une poche sans dégradation (voir figure 6 à droite).

Les avantages cités laissent entrevoir des perspectives encourageantes dans ce domaine d'application, et ce, malgré les inconvénients que présentent ces diodes (durée de vie limitée).



Figure I. 6 – A gauche : téléviseur numérique Sony OLED XEL-1; à droite : Un écran souple d’enveloppé par Sony

Cellules solaires organiques

Une cellule solaire est un composant électronique convertissant l’énergie solaire en courant électrique. Jusqu’à présent les cellules solaires commercialisées sont composées de matériaux inorganiques, majoritairement à base de silicium. Ce n’est qu’à partir des années 90 que les chercheurs se sont intéressés aux cellules solaires organiques. Ces dernières n’entrent pas directement en concurrence avec les cellules solaires à base de Silicium à cause de leurs faibles rendements en courant électrique. A l’heure de la rédaction de cette thèse, c’est l’entreprise Mitsubishi Chemical qui détient le record avec un rendement de 11 % (voir figure 7). Malgré cet inconvénient, leur fabrication impliquant un faible coût les rend tout de même intéressantes. Un autre point intéressant de cette technologie tient au fait que les cellules solaires organiques ainsi réalisées sont flexibles, légères et offrent la possibilité de réaliser de grandes surfaces. Des cellules flexibles à base de silicium ont aussi été réalisées depuis quelques années. Leur rendement est du même ordre que celui des cellules organiques mais avec un poids plus important. Les premières cellules souples ont été fabriquées par le groupe du professeur S. Sariciftci à l’université de Linz à l’aide de polymères d’érives du PPV et du fullerène [10, 4] (voir figure7).



Figure I. 7 – A gauche : Cellule solaire à base d'un dérivé de PPV et de fullerène conçue par l'équipe de S. Sariciftci; à droite : Film photovoltaïque organique produit par Mitsubishi Chemical

CHAPITRE II : FONCTIONNELLE THEORIQUE (DFT)

CHAPITRE II LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE(DFT)

II.1 INTRODUCTION

Les matériaux sont constitués d'électrons et de noyaux, formant ainsi un système à N corps en interaction forte, ce qui rend la résolution de l'équation de schrodinger extrêmement difficile. Pour lever cette difficulté le recours à d'autres techniques et théories est devenu nécessaire. Parmi ces théories, on cite celle de la fonctionnelle de densité, qui consiste à une reformulation du système quantique à N corps en un système à un corps (mono corps). L'idée principale de la (DFT) est que la seule densité électronique de l'état fondamental détermine entièrement toutes les propriétés d'un système d'électrons en interaction coulombienne avec les noyaux ponctuels.

II.2 EQUATION DE SCHRODINGER

La structure électronique d'un système à N corps est décrite par l'équation de schrodinger.

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Où H est l'hamiltonien et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indités i) et des A noyaux atomiques (indités I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron -noyau, électron- électron et noyau- noyau. Cette forme complexe de l'équation de schrodinger rend sa résolution analytique assez difficile.

De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born et Robert-Oppenheimer ont proposés une approximation visant à simplifier l'équation de schrodinger[11]. Cette approximation considère la position des noyaux atomiques comme fixes; leur énergie peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme constante est notée

E_{II} . L'équation de schrodinger à résoudre devient:

$$H\Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

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

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

II.3 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité [12-13] constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de cette théorie est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

La théorie de la fonctionnelle de densité est basée sur le théorème de Pierre Hohenberg et Walter Kohn[14], qui stipule, que l'énergie totale E , d'un système d'électrons, dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ :

$$E = E(\rho) \quad (2.4)$$

Ils ont montré aussi, que la densité exacte, de l'état fondamental à une particule est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho) = \text{Min } E(\rho) \quad (2.5)$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (2.6)$$

Puisque l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Kohn et Sham ont proposés en 1965 un modèle qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction

impossible à résoudre analytiquement, par un système d'électrons indépendant évaluant dans un potentiel externe [14]. Cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale écrite comme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r) d^3r \quad (2.7)$$

Par l'équation suivante:

$$E_s(\rho) = T_s(\rho) + V_s(\rho) \quad (2.8)$$

Où $T_s(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons sans interactions, $V_s(\rho)$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono-électronique et écrire les équations mono-électroniques, qui contrairement à l'équation de Schrödinger définie en haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_s(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (2.9)$$

La résolution des équations de Kohn et Sham va permettre de déterminer les orbitales $\Psi_i(r)$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$\rho(r) = \sum_i^N \left| \Psi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.10)$$

Le potentiel V_s mono-électronique apparaissant dans l'équation (2.9) peut être exprimé comme suit:

$$V_S = V_{ext} + \int \frac{\rho(r) \cdot \rho'(r)}{\left| \begin{matrix} \vec{r} & \vec{r}' \\ r & r' \end{matrix} \right|} d^3 r' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.11)$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (potentiel de Hartree), le dernier terme est le potentiel d'échange et de corrélation. Comme on peut l'observer dans l'équation (2.11), Ce potentiel dépend de la densité électronique; qui est elle-même calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. Cette approche conduit à un traitement dit « self consistant »

II.4 APPROXIMATIONS

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant cette théorie reste inapplicable car le potentiel d'échange et de corrélation est inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange et de corrélation.

Il existe deux types d'approximations: L'approximation de la densité locale où LDA et l'approximation du gradient généralisée où GGA.

II.4.1 L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)

L'approche de la densité locale [15-16] est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Celle-ci est décrite comme:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3 r \quad (2.12)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. Kohn et Sham ont aussi permis, pour les systèmes magnétiques, la polarisation de spin par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) où l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités spin haut et bas.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (2.13)$$

L'énergie ε_{xc} peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$.

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (2.14)$$

$\varepsilon_x[\rho]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho]$ est l'énergie de corrélation.

Pour la théorie de Hartree d'un gaz d'électrons libres, l'énergie d'échange à la forme $\rho^{\frac{1}{3}}$ et elle est défini comme suit:

$$\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (2.15)$$

En unité atomiques, où $r_s = \left(\frac{3}{4}\rho\right)^{-\frac{1}{3}}$.

La corrélation a été estimée en premier par Wingner[17] :

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.16)$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électron libre de densité uniforme a été modéliser dans une simulation Montée Carlo par Ceperly et Alder[18], et a été donnée par Perdew et Zunger[19] par :

$$\varepsilon_c = -\frac{0.1423}{1 + 1.0529r_s^{\frac{1}{2}} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_c = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (2.18)$$

D'autres paramétrisations existent pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogènes, parmi elles, celle de Kohn et sham [20], Hedin et Lundquist[21], et Perdew et Wang [22], le principe variationnel a été appliqué, et les équations de KohnSham à un électron ont été données par l'équation suivante :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\}\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (2.19)$$

où Ψ_i est la fonction d'onde de l'état électronique i , ε_i est la valeur propre de KohnSham et V_H est le potentiel de Hartree des électrons donné par :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (2.2)$$

Le potentiel d'échange et corrélation, V_{xc} est donné par:

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.21)$$

Dans cette méthode, le problème à plusieurs corps a été remplacé par les équations de kohn et sham à un électron (II.19), qui peuvent être résolues, et la densité est représentée par une somme sur tous les états occupés:

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Psi_i^*(r) \cdot \Psi_i(r) \quad (2.22)$$

Les équations de Kohn et sham doivent être résolues d'une manière self- consistante, en effet les états électroniques occupés génèrent une densité de charge, qui produit le potentiel électronique utilisé pour résoudre les équations. Bien, qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approche LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie, le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, en fin d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange et de corrélation.

II.4.2 L'APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. L'approximation non- locale GGA a été développée de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange et de corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int [f(\rho(r), \nabla\rho(r))] d^3r \quad (2.23)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [23-24]. L'approximation du gradient généralisée a été développée pour améliorer la qualité des résultats de la LDA. La version GGA proposée par Becke [25]

Perdew et Wang [26] ou bien encore MPW (Modified Perdew Wang) [27], on peut citer également les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [28], Perdew86 [29], ou PBE (PerdewBurke-Ernzerhof) [30]. L'amélioration de la qualité des énergies totales par la GGA, a changé l'attitude des chimistes quanticiens quand à l'utilisation des calculs DFT-GGA, pour étudier les propriétés physiques de grosses molécules [31] à la place de la traditionnelle Hartree-Fock (HF), plus un traitement des effets de corrélation.

II.5 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN-SHAM A UNE PARTICULE

Le modèle de Kohn-Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques connues sous le nom de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2.24)$$

Qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre de représentations de la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn-Sham doivent être envisagées.

Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn-Sham sont donnés par :

$$\Psi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \Psi_{\alpha}(r) \quad (2.25)$$

Où $\Psi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de bases, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution self-consistante des équations de KS revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres

À une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$.

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum_{occup} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (2.26)$$

ρ , V_H et V_{xc} sont données respectivement par les équations (II.22), (II.20) et (II.21).

II.6 PROCEDURE DE CALCUL DANS LA DFT

Les équations de $\rho(r)$, $V_H(r)$ et V_{xc} sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle self-consistant qui est illustré dans la fig (2.1). En introduisant une densité de départ ρ^{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthogonales. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation (2.22), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité d'entrée est mélangée avec la densité calculée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (2.27)$$

Où l'indice i représente le nombre de l'itération, et α le paramètre de mélange.

La procédure est poursuivie jusqu'à la convergence.

II.7 LES SYSTEMES A SPIN POLARISE

Dans la généralisation de la DFT pour les systèmes à spin polarisé, la densité de charge $\rho(r)$ est décomposée en deux densités avec spin haut et bas respectivement.

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (2.28)$$

L'énergie totale est alors fonctionnelle des deux densités de spin.

$$E = E(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (2.29)$$

L'énergie est décomposée comme dans l'équation (2.6). Le terme de coulomb reste une fonctionnelle de la densité totale, l'énergie cinétique T_s et E_{xc} deviennent fonctionnelle des deux densités de spin.

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc\sigma}(r)\} \Psi_{i\sigma}(r) = E_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(r) \quad (2.30)$$

Où σ est l'indice du spin et:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occup} \Psi_{occup}^*(r) \cdot \Psi_{i\sigma}(r) \quad (2.31)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par

$$V_{xc\sigma} = \frac{\partial E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\partial \rho_{\sigma}(r)} \quad (2.32)$$

L'expression de l'énergie totale devient alors.

$$\begin{aligned} E[\rho] = & E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \frac{1}{2} \int \rho(r) V_H(r) d^3r \\ & - \int (\rho_{\uparrow}(r) V_{xc,\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) V_{xc,\downarrow}(r)) d^3r \end{aligned} \quad (2.33)$$

Ces équations sont résolues d'une manière self consistante comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Cependant, il y'a séparation des orbitales de KS des deux composantes de spin, et deux ensembles d'équations à une particule doivent être résolues pour les obtenir.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham, plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo potentiel, la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO), la méthode linéaire des orbitales de muffin tin (LMTO), et la méthode des ondes planes augmentées (LAPW).

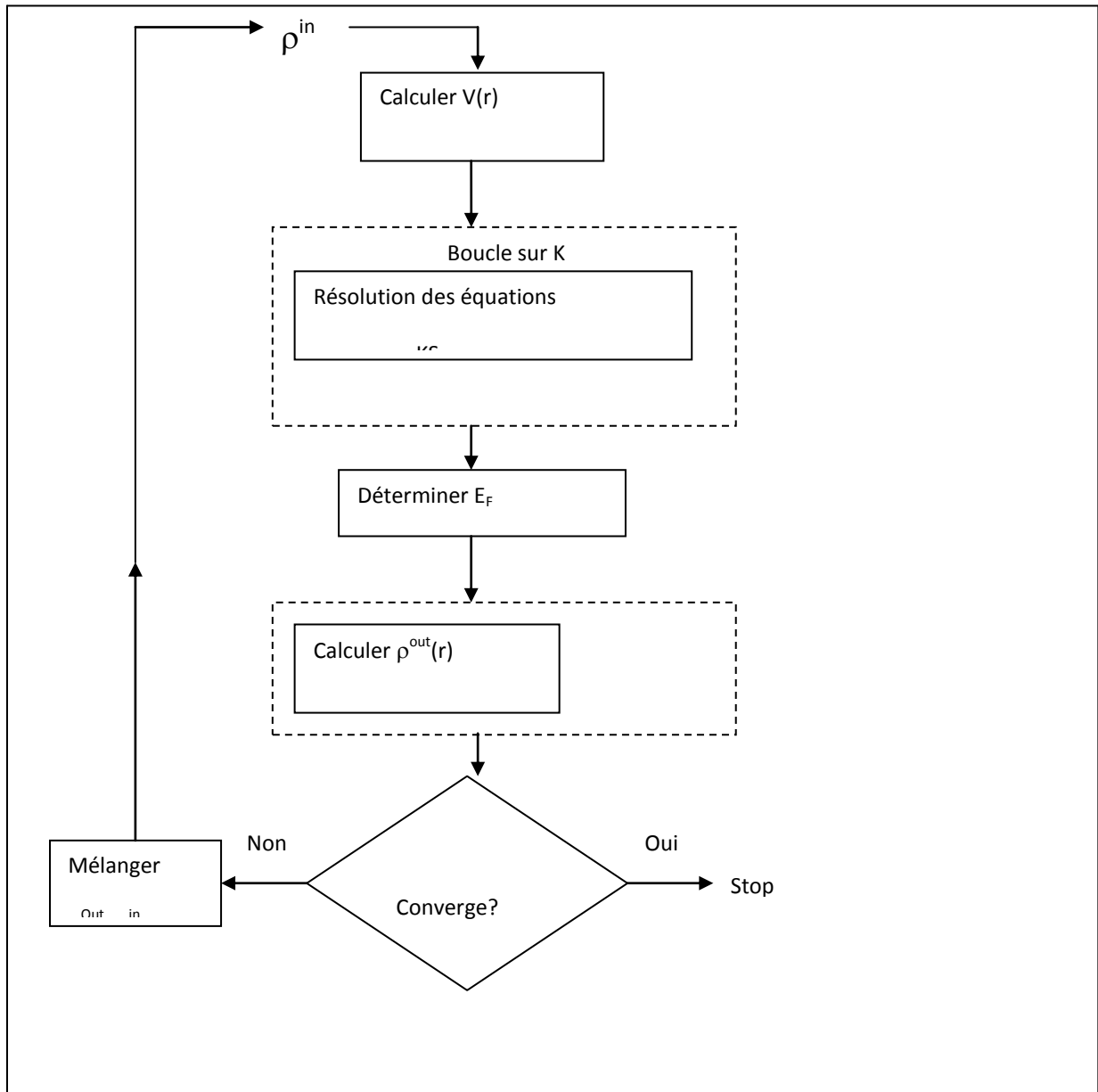


Figure II.1: Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations

De Kohn-Sham

II.8 CODE SIESTA

Au cours des deux dernières décennies, les calculs de premiers Principes dans différents domaines de Physique, Chimie, Sciences des Matériaux, et récemment en Géologie et en Biologie, ont été élargis d'une façon spectaculaire. Ce succès est dû en même temps, à l'amélioration régulière de l'outil informatique et au développement continu des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Parmi ces méthodes, on cite la méthode SIESTA qui élargit de plus en plus ses domaines d'application.

Nous avons utilisé cette dernière (SIESTA) qui repose sur la dynamique moléculaire. Elle a été développée par un groupe de chercheurs espagnols à partir de 1995 (P. Ordejon, J. M. Soler, E. Artacho et D. Sanchez-Portal auxquels se sont associés, par la suite, A. Garcia et J. Junquera). Le code SIESTA partage de nombreuses caractéristiques avec les autres codes utilisant les pseudopotentiels (exemple: ABINIT), cependant, IL y a quelques différences qui en font un code mieux adapté aux systèmes comprenant un très grand nombre d'atomes par maille, comme ses initiales l'indiquent bien. C'est un code basé sur le formalisme de la DFT, il peut utiliser pour le problème d'échange et corrélations entre électrons, l'approximation de la densité locale (LDA-LSDA) [32] ainsi que l'approche du gradient généralisé (GGA) [34].

La méthode SIESTA utilise aussi les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace, et ainsi, les amas (clusters), molécules, les chaînes, les défauts, les

Surfaces et interfaces

II.9 CONCLUSION

L'étude théorique des propriétés électronique et optique des chaînes infinies isolées du poly (para-phénylène vinylène) a été effectuée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une base constituée de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) et un pseudo potentiel à norme conservée avec l'approximation de la densité locale pour les interactions d'échange-corrélation.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 INTRODUCTION

Les polymères conjugués sont des matériaux unidimensionnels qui peut être arrangée dans les trois directions de l'espace. Cette disposition permet d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques d'une chaîne isolée et infinie du polymère conjuguée PPV. On va réaliser en utilisant le code ab initio SIESTA basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans cette méthode de calcul, les électrons de cœur sont traités par des pseudo-potentiels non-locaux a norme conservée et les électrons de valence sont décrits par des bases de fonctions localisées de type LCAO. L'énergie d'échange-corrélation a été traitée par l'approximation de la densité locale (LDA). Modélisation basée sur une approche DFT.

Les propriétés optiques de ces polymères sont déterminées à partir du calcul de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique qui est directement proportionnelle à l'absorption optique. Cette méthode de simulation permet une analyse très détaillée du spectre optique calculé. En effet, chaque pic de la fonction diélectrique situé à une énergie E_a et qui correspond à une absorption optique d'un photon de même énergie, peut être complètement identifié par : i) l'atome ou a lieu la transition, ii) les symétries des états initiaux et finaux impliqués dans la transition, iii) la direction d'incidence de la lumière et aussi par iv) la direction de la polarisation du photon absorbé. Ce détail sur l'origine et sur le type des transitions nous permet donc de bien expliquer les mesures expérimentales et de mieux comprendre le phénomène mis en jeu dans certaines observations mal interprétées.

III.2 DETAILS DES CALCULS

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

- a. Précision de la description de la structure électronique dans la DFT.
- b. Fonctionnelle de Harris « HARRIS » (non auto-cohérente)
- c. On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé).
- d. Base de développement des orbitales pseudo-atomiques : Double orbitales radiales + orbitales de polarisation « DZP ».

On régle le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- Approximation locale de densité de type « LDA ».
- Les pseudo-potentiels sont manipulés sur une grille définie dans l'espace réel et dont la finesse est déterminée par un paramètre appelé MeshCutoff. Celui-ci peut être relié à la transformée de Fourier du pseudopotentiel par la relation: $\text{MeshCutoff} = 75 \text{ Hartree} = (q_{\text{max}})$ de est le vecteur d'onde maximum de l'onde plane dans l'espace réciproque ; la charge =0 ; la force total maximal (0.01 eV /Ang) et le type de spin 'Unpolarized'.

III.3 PSEUDO-POTENTIELS

L'amélioration de l'outil informatique ainsi que les logiciels permettant la simulation de systèmes de plus en plus complexes, avec un très grand nombre d'atomes (Nanotubes de Carbone, Fullerènes, Poly (para phénylène vinylène) (PPV), etc. ...), ont conduit à l'élaboration de plusieurs approches pour construire des pseudopotentiel, qui minimisent le cout du calcul numérique tout en conservant la précision des calculs et les propriétés physiques de la région de valence. Les calculs basés sur le pseudo potentiel imposent que le pseudo fonction d'onde loin de la région de cœur soit identique à la fonction d'onde tous-électrons.

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

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

Le cadre de ce travail.

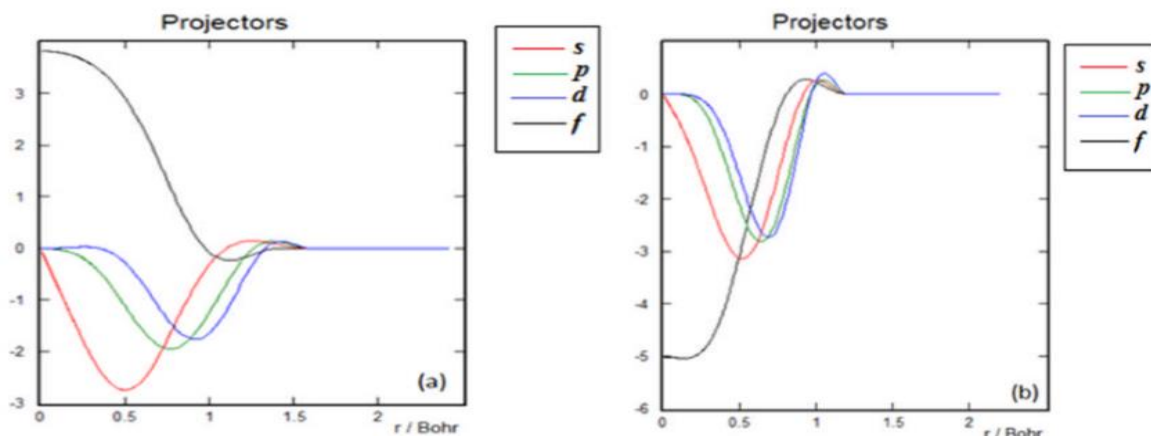


Figure III.1 : La projection des orbitales de valence (s, p, d, f) des atomes a) le carbone, b) l'hydrogène.

III.3.1 LES ORBITALES PSEUDO-ATOMIQUES

Dans le cadre de l'utilisation de SIESTA, la fonction d'onde du système est développée sur une base localisée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. En effet l'utilisation des pseudo-potentiels sous la forme présentée précédemment impose un choix de base d'orbitales de type pseudo-atomique. Les orbitales pseudo-atomiques sont strictement confinées et par conséquent nulles au-delà d'un certain rayon noté r_c . Les orbitales sont décrites suivant une méthode dérivée [39] de la méthode de séparation des orbitales de valence ou « split-valence » [40] usuelle en chimie quantique, on parle alors de bases d'orbitales multiples. Les bases standard disponibles avec le code sont les bases simples et doubles sur lesquelles peuvent se greffer des orbitales de polarisation en rajoutant à la couche de valence des fonctions de nombre quantique l supérieur. La base se déplace avec l'atome central étudié, ce qui n'est pas le cas en ondes planes. Il faut alors compenser cet effet (on parle de force de Pulay) [41].

III.4 TEST DE CONVERGENCE

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

Après la détermination du nombre de Kpoints, on fixe cette dernière à la valeur de 6 et on varie MeshCutoff de 50 à 150 à pas de 5 Ry, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure III.3) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de MeshCutoff .Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 100 en utilisant l'approximation LDA.

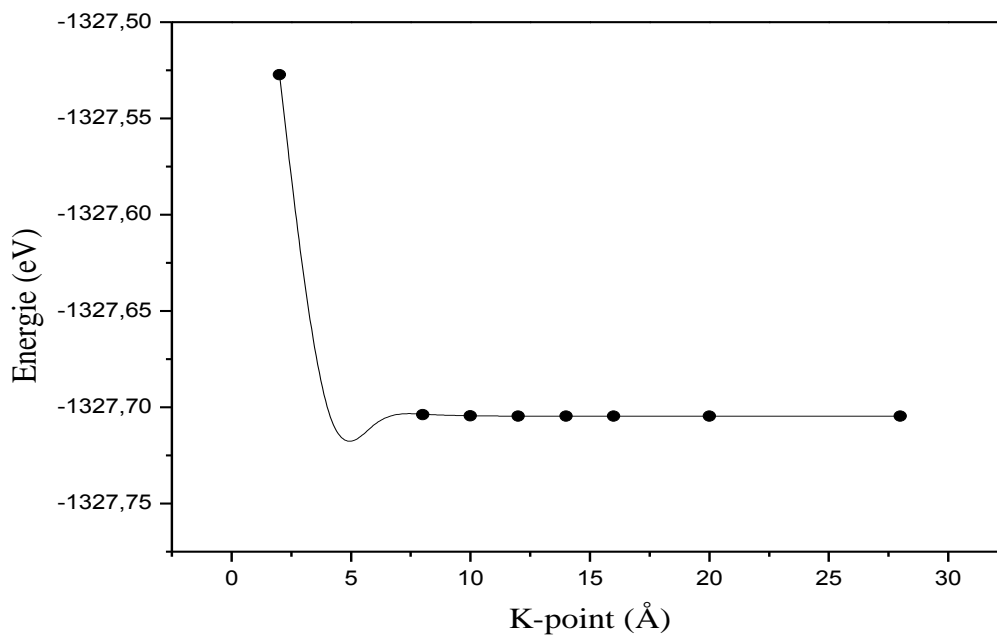


Figure III.2 : Convergence de l'énergie totale du PPV en fonction du nombre de Kpoints dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.

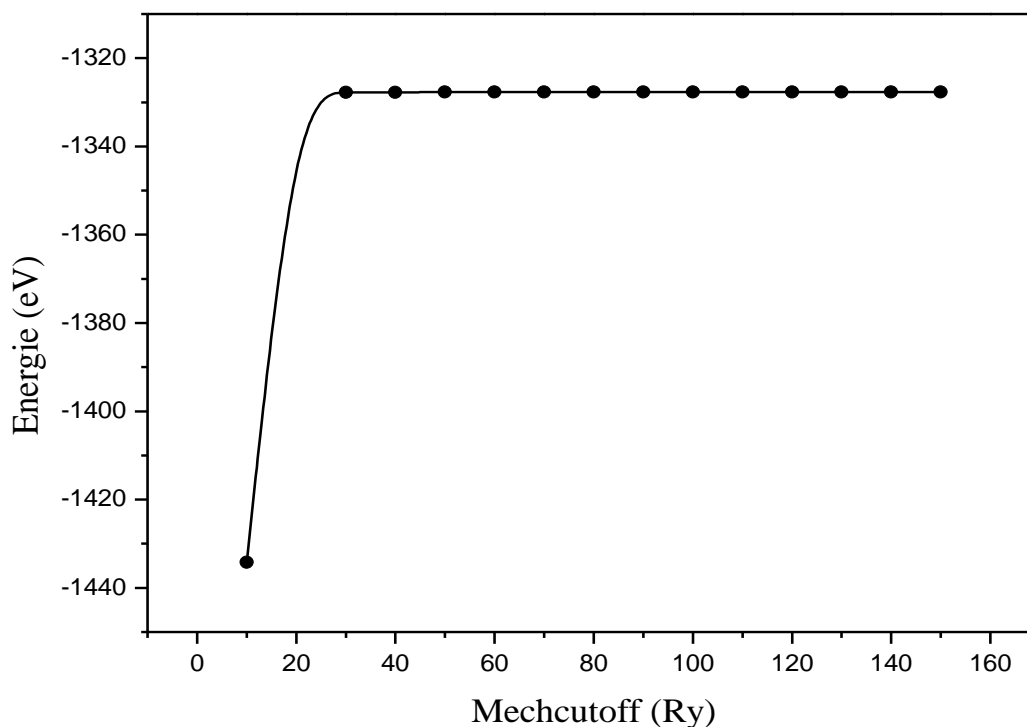


Figure III.3: Convergence de l'énergie totale du PPV en fonction de l'énergie de MechCutoff en utilisant la LDA.

III.5 RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.5.1 PROPRIETES STRUCTURALES DU PPV

Avant l'étude des propriétés structurales du poly (para-phénylène- vinylène), nous allons introduire la technique que nous avons utilisée pour la construction d'une chaîne infinie du PPV.

L'approximation de la super cellule permet l'utilisation du théorème de Bloch pour les systèmes qui ne sont pas périodiques comme les molécules, les surfaces et les défauts dans les cristaux. Elle consiste à mettre le système dans une super cellule qui est répétée périodiquement dans les trois directions (voir figure III.4). Pour les calculs impliquant des molécules ou des polymères, une région vide est incluse dans le but d'annuler les interactions entre la molécule et ses images qui se reproduisent périodiquement. L'expérience montre qu'un vide de 8 à 10 Å dans les trois directions est suffisant pour avoir une bonne isolation des molécules. Nous avons utilisé une super cellule orthorhombique de dimensions a, b et c pour la chaîne infinie isolées PPV. Les deux paramètres b et c de la super cellule sont fixés à

17 et 12 Å respectivement ce qui isole la molécule de ses répliques de 5 Å de chaque côté en Y et Z. Ces deux valeurs ont été obtenues par une minimisation indépendante. Le paramètre a , est lui, ajusté dans le but de minimiser l'énergie totale de la chaîne. La cellule unitaire contient un phényle pour le PPV. La technique d'optimisation consiste à dilater et comprimer la super cellule et à calculer l'énergie totale du système. Il nous a paru plus parlant de représenter l'énergie de chaque Configuration en fonction de la distance moyenne Carbone–Carbone du phényle, cette distance variant avec la taille de la super cellule. Sur la figure 3.5, nous avons représenté l'énergie totale en fonction de la distance moyenne Carbone–Carbone du phényle, pour le PPV (cellule unitaire). Une fois ces distances fixées, nous avons déterminé le paramètre de maille pour ce polymère. Nous donnons également, dans le tableau 3.1, les paramètres de maille d'équilibre correspondant aux chaînes PPV, comparés à d'autres résultats ab initio de type pseudo potentiels [42, 43] ainsi que d'autres calculs ab initio ou semi-empiriques [43]. Les résultats obtenus montrent que la distance Carbone–Carbone qui donne une énergie minimale est de 1.427 Å pour le PPV. Les paramètres de maille correspondants à ces distances sont de 6.7 Å pour le PPV. Le résultat est en bon accord avec les calculs ab initio [42, 43, 44] ainsi qu'avec le résultat expérimental disponible de Chen et al. [45]. En utilisant la méthode de Huckel étendue (EH), que ce soit pour le PPV (6.335 Å), Carvalho et al. [46] ont obtenu des valeurs très faibles par rapport aux nôtres.

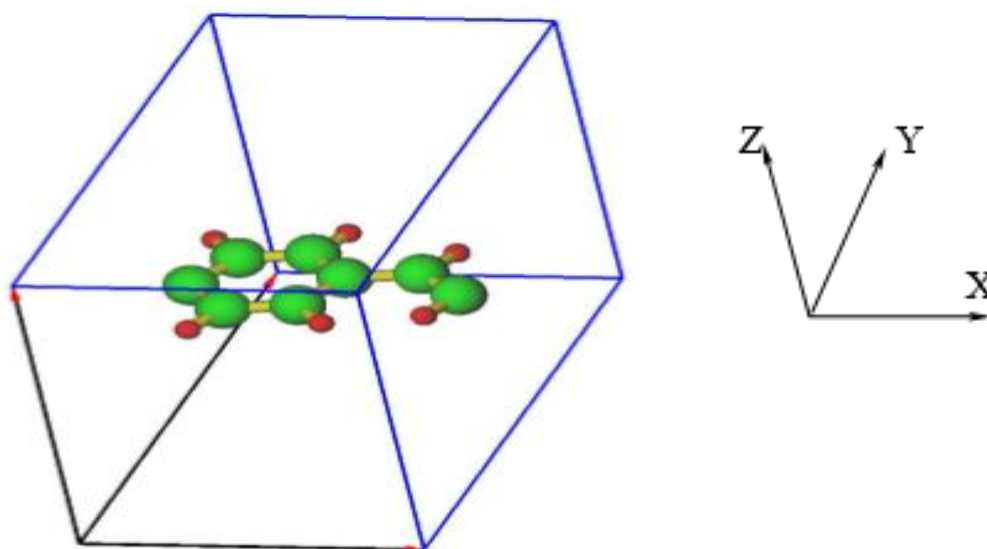


Figure III.4 Supercellule pour une chaîne infinie. La chaîne est reproduite le long de l'axe X. Les axes X, Y et Z indiquent respectivement les directions des vecteurs de base \vec{a} ; \vec{b} et \vec{c} de la Supercellule

Tableau 3.1 Paramètre de maille d'équilibre du PPV, calculé avec le code SIESTA en comparaison avec d'autres calculs ab initio et mesures expérimentales.

	Exp. [47]	Capaz et al. [42, 43]	Carvalho et al. Ab initio [46]	Nos calculs.
Paramètre de maille (Å)	6.540	6.650	6.540	6.7

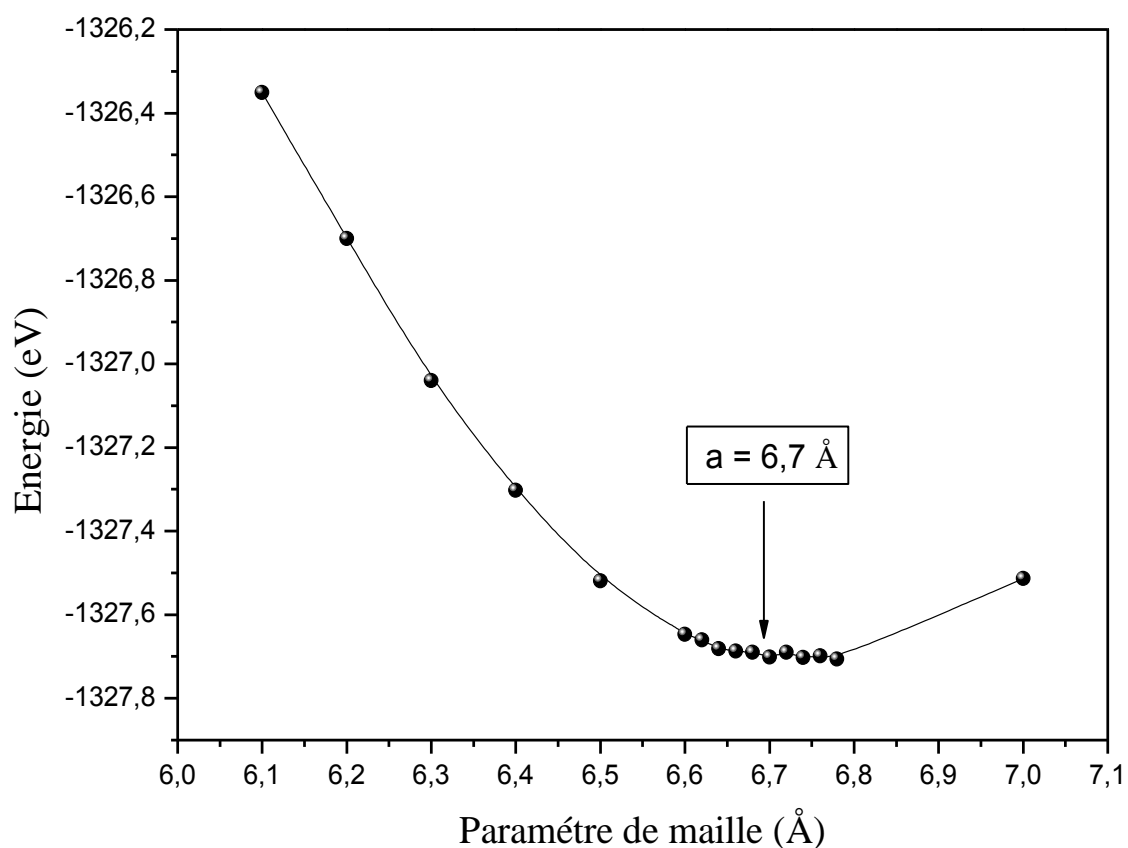


Figure III.5- La variation de l'énergie totale de la chaîne PPV en fonction de paramètre de maille.

Nous avons présenté dans le tableau 3.2, les résultats de nos calculs pour la chaîne de PPV. Nous avons porté dans le même tableau les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. La numérotation des atomes est explicitée sur la figure 3.6. Nous avons présenté nos résultats concernant la géométrie optimisée du PPV avec la méthode SIESTA basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en comparaison avec d'autres calculs. La longueur de la liaison C3–C4 qui est de 1.405Å est en bon accord avec la mesure expérimentale de Capazet al. [43] (1.356–1.406 Å) et supérieure à celle calculée par Exp [48].

Tableau 3.2 Données théoriques et expérimentales de la géométrie du PPV. Les distances sont en Angström et les angles en degrés

Paramètres	Zheng et al [50]	Capaz et al [43]	Exp [51]	Nos résultats
C1-C2	1.349	1.361	1.318	1.367
C2-C3	1.451	1.443	1.469	1.431
C3-C4	-	-	-	1.405
C4-C5	1.375	1.383	1.387	1.392
C5-C6	1.401	1.395	1.397	1.396
C6-C7	1.403	1.411	1.394	1.402
C7-C8	-	1.414	-	1.387
C8-C3	-	-	-	1.413
C1-C2-C3	127.9	-	126.7	123.597

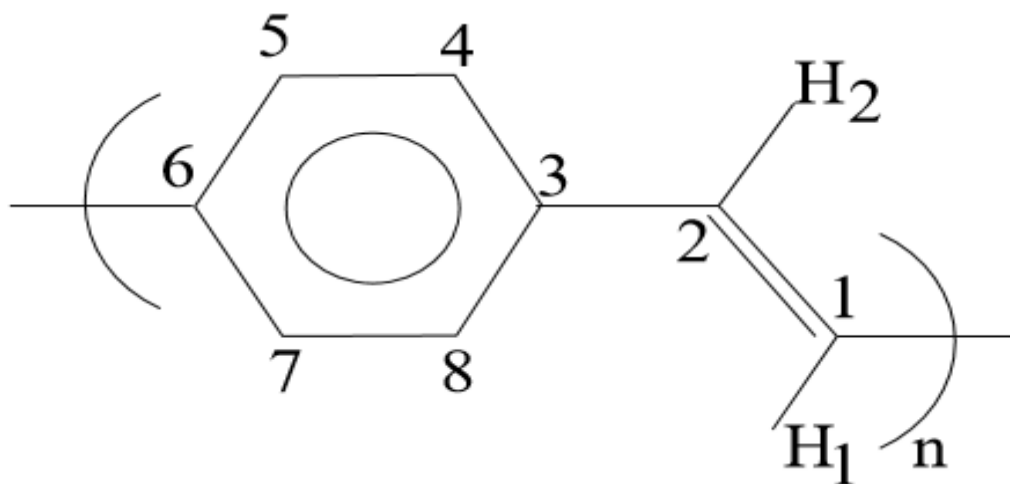


Figure III.6 Numérotation des atomes d'un monomère du PPV

III.5.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES DU PPV

Il existe deux types d'électrons π dans une chaîne de PPV. Le premier type est distribué sur tous les atomes de Carbone, en formant un système continu d'électrons π qui ont la possibilité de se déplacer le long de la chaîne. Le second type d'électrons π est délocalisé dans les groupements phényles. Les propriétés intéressantes des polymères conjugués proviennent essentiellement des électrons π délocalisés le long de la chaîne. La mobilité de ce type d'électrons est très sensible aux changements de conformations dans la chaîne : la mobilité des électrons π va diminuer lorsque l'angle de torsion introduit entre un groupement phényle et un groupement vinyle augmente et ceci conduit à une augmentation du gap.

Dans la figure 3.7, nous avons représenté les densités d'états partielles (s, p et d) (figure 3.7 à droite) ainsi que la structure de bandes (figure 3.7 à gauche) d'une géométrie plane d'une chaîne infinie et isolée du PPV. Comme le montre cette figure (figure 3.7), les états majoritaires sont de symétrie p dans la bande de valence ainsi que dans la bande de conduction. Nos calculs concernant la densité d'états locale (LDOS) ainsi que les densités d'états partielles montrent que les contributions majoritaires aux états p proviennent essentiellement du groupement phényle, alors nous attendions à ce que les changements de conformations dans le groupement phényle de la chaîne PPV entraînent une variation dans la largeur de la bande interdite (gap). Le calcul du gap d'énergie donne 1.05 eV pour une géométrie plane. La structure de bandes d'une chaîne plane infinie et isolée (figure 3.7 à gauche), présente une bande interdite de 1.05 eV. Cette valeur est plus petite que celles mesurées expérimentalement par Voss et al. [52] et par Eckhard et al. [50]. Cette référence

entre les mesures expérimentales et les valeurs calculées n'est pas surprenante car l'approximation LDA dans l'approche DFT sous-estime le gap, souvent de 50% ou plus [44]

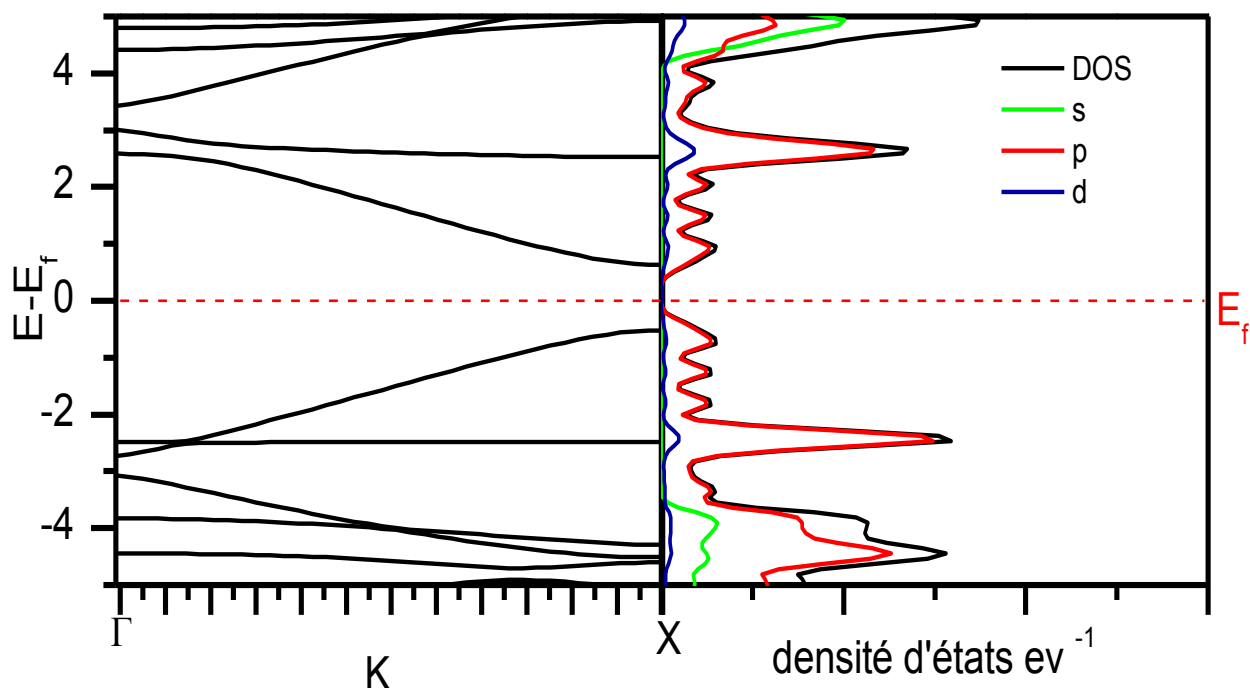


Figure III.7 Structure de bandes (à gauche) avec les densités d'états partielles (à droite) d'une structure planaire d'une chaîne infinie isolé du PPV [s (ligne verte), p (ligne rouge) et d (ligne bleu)]. La ligne horizontale discontinue représente le niveau de Fermi (origine des énergies).

III.5.3 PROPRIETES OPTIQUES DU PPV

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

L'analyse de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ confirme l'existence d'un gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point Γ . Sur la figure 3.8, nous avons représenté la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du polymère conjugué poly (para-phénylène- vinylène) (PPV). Le spectre optique calculé pour une chaîne planaire du PPV, présente trois pics a_0 , b_0 et c_0 situées à 1.16eV, 2.5eV et 5eV respectivement. Le tableau 3.3, montre les énergies des différentes excitations optiques dans le spectre d'absorption du PPV en comparaison avec des énergies d'absorption mesurées [53, 54] et d'autres calculées [46, 55, 56]. La transition située à 2.5 eV est en très bon accord avec

la valeur 2.7 eV Calculée par Carvalho et al. [46] et avec celle mesurée par Massuyeau et al. [53]. Le deuxième pic d'absorption que nous avons trouvée à 5 eV, est comparable au résultat expérimental obtenu avec une énergie d'absorption de 4.9 eV [56] ainsi qu'à la valeur calculée qui est de 4.8 eV [54].

D'après nos dernières analyses, la structure la plus probable localisée à 2.0 eV ne peut pas provenir d'une transition impliquant les états localisés, mais elle est due aux états π délocalisés. En outre, cette structure est très sensible aux changements de conformations ce qui est caractéristique des électrons π dans le PPV.

En plus, nos calculs montrent que les deux pics d'absorption a_0 et b_0 situés à 1.16 eV et 2.5 eV sont dus à la polarisation de la lumière le long du plan phényle et que la plus grande contribution à ces pics provient du Benzène. La structure c_0 située autour de 5 eV est présente pour tous les changements de conformations.

Table 3.3 Energies (en eV) des excitations optiques d'une chaîne de PPV infinie et isolée, comparées aux résultats obtenus par d'autres méthodes de calcul [46, 55, 56] et aux mesures expérimentales [53, 54].

[46]	[53]	[54]	[55]	[56]	Nos résultats
2.2	2.2	2.5	2.8	2.4	1.16
2.7	2.35	3.7	3.3	4.0	2.5
-	2.55	4.8	4.5	4.9	5

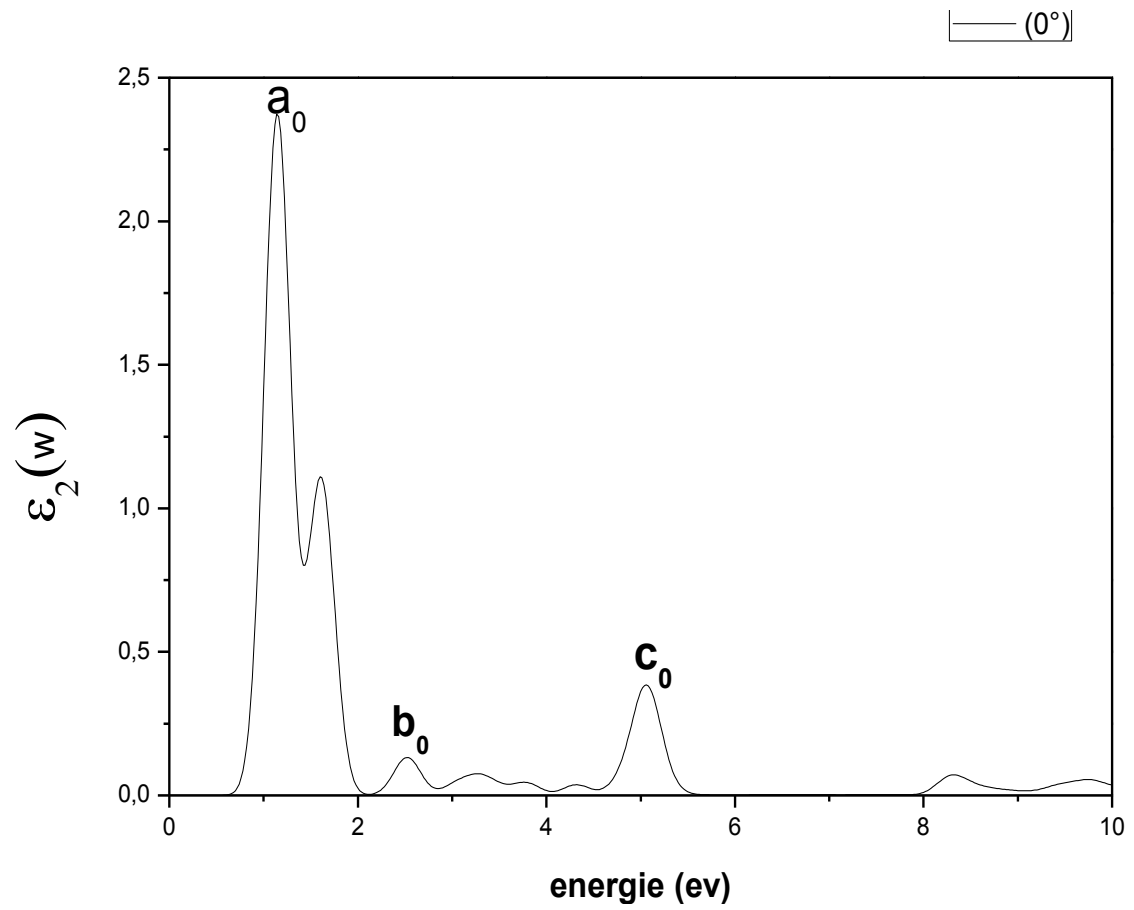


Figure III.8 : représentation la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du (PPV).

III.6 CONCLUSION

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

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail porte sur le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques du polymère conjugué poly (para-phénylène- vinylène) (PPV). Il a été réalisé en utilisant le code ab initio SIESTA basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans cette méthode de calcul, les électrons de cœur sont traités par des pseudo-potentiels non-locaux à norme conservée et les électrons de valence sont décrits par des bases de fonctions localisées de type LCAO. Les propriétés optiques de ce polymère sont déterminées à partir du calcul de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique qui est directement proportionnelle à l'absorption optique. Cette méthode de simulation permet une analyse très détaillée du spectre optique calculé.

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, and P. Decroly. Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques. Traité des matériaux, volume 14. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001.

[2]<http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3311/3391094/blb0906.html>.

[3] F. Massuyeau. Etudes Photo physiques d'un polymère conjugué nanostructure : du film nanocomposite à la nanofibre. PhDthesis, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, 2008.

[4] R. E. Peierls. Quantum theory of solids. Oxford Clarendon Press, 1955.

[5] A. Bernanose and P. Vouaux. J. Chem. Phys., 50 :261, 1953.

[6] M. Pope, H. P. Kallmann, , and P. Magnante. Electroluminescence in organic crystals. J. Chem. Phys., 38 :2042–2043, 1963.

[7] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett., 51 :913–915, 1987.

[8] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. Nature, 347 :539–541, 1990.

[9] G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, and G. Leising. Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene). Adv. Mater., 4 :36–37, 1992.

[10] G. Grem, V. Martin, F. Meghdadi, C. Paar, J. Stampfl, J. Sturm, S. Tasch, and G. Leising. Stable poly(para-phenylene)s and their application in organic light emitting devices. Synth. Met., 71 :2193–2194, 1995.

[11]: M. Born et R. Oppenheimer , Zur Quantentheorie der Molekeln>, dans *Annealender Physik*, 389(20),P.457-484,(1927)

[12]:D.Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode, (1994).

[13]:W.Kohn, Rev.Mod.Phys, 71, 1253 (1999)

[14]:P.HohenbergandW.Kohn, Phys.Rev.B 136,B864 (1964).

[15]: Klaus Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory." Dans *Braz.J.Phys*, N 4A, 36, p.1318-1343,(2006).

- [16]: J.C Slater, Phys.Rev.81, 385 (1951).
- [17]:R.M.Dreizler and J.daProvincia, Density Functional Methods in Physics (plenum, new York) (1985)
- [18]:E.Wingner, Phys.Rev .46, 1001 (1934).
- [19]:D.M.Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett.45, 566(1980).
- [20]:J.P.Perdew and A.Zunger, Phys.Rev.B23, 5048 (1981).
- [21]:W.Kohn and L.JSham, Phys.Rev.140, A1133 (1965).
- [22]:L.Hedin and B.Lundqvist, J.Phys.C 4, 2064 (1971).
- [23]:J.P.Perdew and Y.Wang, Phys.Rev.B45, 13244(1992).
- [24]:J.P.perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh, and C.Fiolhais, Phys.Rev.B 46,6671(1992)
- [25]:J.P.Perdew, S.Burke and M.ERnzerhof, Phys.Rev.Lett.77, 3865 (1996).
- [26]:A.D.Becke, Phys.Rev A,38,6,3098,(1988)
- [27]:J.P.Perdew, K.Burke et Y.Wang,Phys.Rev.B,54 (23),16533-16539,(1996).
- [28]:C.Adamo et V.Barone,J.Chem.Phys,108,664,(1998).
- [29]: J.P.Perdew et Y.Wang, Phys.Rev.B,33,12,8800-8802,(1986).
- [30]:J.P.Perdew, K.Burke, et M.Ernzerhof, Phys.Rev.Lett, 77,18,3865-3868,(1996).
- [31]:B.G.Johson,P.M.W.Gill and J.A.Pople,J.Chem.Phys.98,5612 (1993).
- [32] :B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of transition metals : Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd. Phys. Rev. B, 9 :5056–50, 1974.
- [33] :J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Phys. Rev. B, 23 :5048–5079, 1981
- [34] :J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77 :3865–3868, 1996.

- [35] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, 1990.
- [36] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54 :1703–1710, 1996.
- [37] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Phys. Rev. B*, 58 :3541–3662, 1998.
- [38] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [39] E. Artacho, Sánchez-Portal D., Ordejón, A. García, and J. M. Soler. *Phys. Stat. Sol. b*, 215(1) :809–817 (1999).
- [40] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki.
- [41] P. Pulay :Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic.
- [42] R. B. Capaz and M. J. Caldas. Density-functional and plane-wave approach to structural properties of poly(p-phénylène) and poly(p-phénylène vinylène). *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 464 :31–38, 1999.
- [43] R. B. Capaz and M. J. Caldas. Ab initio calculations of structural and dynamical properties of poly(p-phénylène) and poly(p-phénylène vinylène). *Phys. Rev. B*, 67 :205205–205213, 2003.
- [44] G. Zheng, S. J. Clark, S. Brand, and R. A. Abram. First-principles studies of the structural and electronic properties of poly-Para-phénylène vinylène. *J. Phys. Condens. Matter*, 16 :8609–8620, 2004.
- [45] L. C. De Carvalho, C. N. Dos Santos, H. W. L. Alves, and J. L. A. Alves. Theoretical studies of poly(para-phenylene vinylène) (PPV) and poly(para-phenylene) (PPV). *J. Micro elect.*, 34 :623–625, 2003.
- [46] F. Massuyeau. Etudes Photo physiques d’un polymère conjugué nano structuré : du film nano composite a la nanofibre. PH thèses, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, 2008.

- [47] J. Bernstein. Refinement of trans-stilbene : a comparison of two crystallographic studies. *Acta Cryst. B*, 31 :1268–1271, 1975.
- [48] C. J. Finder and M. G. Newton et N. L. Allinger. An improved structure of transstilbene. *Acta Cryst. B*, 30 :411–415, 1974.
- [49] J. A. Bouwstra, A. Schouten, and J. Kroon. Structural studies of the system transazobenzene/trans-stilbene. ii. a reinvestigation of the disorder in the crystal structure of trans-stilbene, c14h12. *Acta Cryst. C*, 40 :428–431, 1984.
- [50] K. F. Voss, C. M. Foster, L. Smilowitz, D. Mihailovic, S. Askari, G. Srdanov, Z. Ni, S. Shi, A. J. Heeger, and F. Wuld. Substitution effects on bipolarons in alkoxy derivatives of poly(1,4-phenylene-vinylene). *Phys. Rev. B*, 43 :5109–5118, 1991.
- [52] H. Eckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen, and R. L. Elsenbaumer. The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes) : An experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.*, 91 :1303–1315, 1989.
- [53] L. C. De Carvalho, C. N. Dos Santos, H. W. L. Alves, and J. L. A. Alves. Theoretical studies of poly(para-phenylene vinylene) (ppv) and poly(para-phenylene) (ppp). *J. Microelect.*, 34 :623–625, 2003.
- [54] D. A. Halliday, P. L. Burn, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, A. B. Holmes, and A. Kraft. Extended pi-conjugation in poly(p-phénylène vinyléne) from a chemically-modified precursor polymer. *Synth. Met.*, 55 :954–959, 1993.
- [55] S. Mukamel, S. Tretiak, T. Wagersreiter, and V. Chernyak. Electronic coherence and collective optical excitations of conjugated molecules. *Science*, 277 :781–787, 1997.
- [56] M. Rohlfiing and S. G. Louie. Optical excitations in conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1959–1962, 1999.

Résumé :

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

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

Et les résultats obtenus par consensus en grande partie des travaux publiés les résultats obtenus. Dans cette dernière méthode utilisées pour Presque valables pour l'utilisation de l'étude systémique pour d'autres articles. Mots clés: polymère conjugué PPV, SIESTA, DFT

Abstract:

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

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

Key words:PPV,SIESTA,DFT