

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par

BOUAZZA MOHAMED REDHA

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière :
PHYSIQUE

Spécialité:
ENERGIE SOLAIRE

Thème :

**PROPRIETET DE TRANSPORT ELECTRIQUE DES
MATERIAUX NANOMETRIQUES : ETUDE DU
POLYTHIOPHENE**

Soutenu le : 25/06/2012

Devant le jury:

Mr BENMEDJADI ABDELKADER	MCA	Président
Mr DEHBI ABDELKADER	MCA	Examineur
Mr KADARI AHMED	MCB	Examineur
Mr BENRABAH BEDHIAF	MCA	Encadreur
Mr LARABI ABD ALKRRIM	DOCTORANT	Co-Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE 2011/2012

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et surtout:

Monsieur BENRABAH BEDHIAF qui a encadré ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié. Je tiens à lui exprimer ma gratitude profonde et mes vifs remerciements,

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Larabi Abdelkrim qui fut co-encadrant de cette thèse.

Ma sincère gratitude va également au Monsieur BENMEDJADI ABDELKADER qui m'a fait l'honneur de présider ce jury,

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur DEHBI ABDELKADER et KADRI AHMED pour l'intérêt porté à ce mémoire en acceptant de faire partie du jury.

Dédicaces

*Avec un sentiment tout suave et une pensée pleine d'émotion et de
dévouement, je dédie ce travail*

A mes très chers parents qui n'ont cessé de m'encourager.

A mes chers frères et sœurs et les familles BOUAZZA et KHATBI

Sommaire

INTRODUCTION.....	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre I Structure et Caractère Semi-conducteur des Polymères Conjugues. ...	Erreur ! Signet non défini.
I.1 introduction.....	Erreur ! Signet non défini.
I.2 La structure chimique.....	Erreur ! Signet non défini.
I.2.1 Molécules conjuguées.....	Erreur ! Signet non défini.
I.3 Caractère semi-conducteur et Structure de bande.....	Erreur ! Signet non défini.
I.4 Les formes topologiques des polymères conjugués.....	Erreur ! Signet non défini.
I.4.1 Les polymères à l'état fondamental dégénéré.....	Erreur ! Signet non défini.
I.4.2 Les polymères à l'état fondamental non dégénéré.....	Erreur ! Signet non défini.
I.5 Les systèmes dopés: les polymères conducteurs.....	Erreur ! Signet non défini.
I.6 Les porteurs de charge.....	Erreur ! Signet non défini.
I.6.1 Les polarons.....	Erreur ! Signet non défini.
I.6.2 Les solitons.....	Erreur ! Signet non défini.
I.7 Les applications.....	Erreur ! Signet non défini.
I.7.1 conversion photovoltaïque.....	Erreur ! Signet non défini.
I.7.2 Autres applications.....	Erreur ! Signet non défini.
BIBLIOGRAPHIE.....	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT.....	Erreur ! Signet non défini.
II.1. Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2 L'équation de Schrödinger.....	Erreur ! Signet non défini.
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	Erreur ! Signet non défini.
II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	Erreur ! Signet non défini.
II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	Erreur ! Signet non défini.
II.5.1 Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.
II.5.2 Les débuts de la DFT.....	Erreur ! Signet non défini.
II.5.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	Erreur ! Signet non défini.
II.5.4 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	Erreur ! Signet non défini.
II.6 Equations de Kohn et Sham.....	Erreur ! Signet non défini.
II.7 Résolution de l'échange et de corrélation.....	Erreur ! Signet non défini.
II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	Erreur ! Signet non défini.
II.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA).....	Erreur ! Signet non défini.
II.7.3 Approximation de Ceperly et Alder.....	Erreur ! Signet non défini.
II.7.4 Approximation de Hedin et Lunqvist.....	Erreur ! Signet non défini.

II.8 Le théorème de Khon et Hohnberg	Erreur ! Signet non défini.
II.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule.....	Erreur ! Signet non défini.
II.10 La self consistance dans les calcules de la DFT	Erreur ! Signet non défini.
1.4 Le transport dans des systemes hors equilibre	Erreur ! Signet non défini.
1.4.1 Les fonctions de Green hors équilibre(NEGF) pour des systèmes ouverts.....	Erreur ! Signet non défini.
1.4.2 L'état Stationnaire et self-consistent procédure.....	Erreur ! Signet non défini.
II.11 Conclusion	Erreur ! Signet non défini.
BIBLIOGRAPHIE	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre III Discussion et Interpretation des Resultats	Erreur ! Signet non défini.
III.1 Introduction	Erreur ! Signet non défini.
III.2 Structure du polymere.....	Erreur ! Signet non défini.
III.2.1 Structure électronique et structure de la chaîne	Erreur ! Signet non défini.
III.2.2 Structure cristallographique.....	Erreur ! Signet non défini.
III.3 Structures etudiees	Erreur ! Signet non défini.
III.4 Les details de calcul.....	Erreur ! Signet non défini.
III.4.1 pseudo-potentiels	Erreur ! Signet non défini.
III.4.2 Les orbitales pseudo-atomiques.....	Erreur ! Signet non défini.
III.5 Test de convergence.....	Erreur ! Signet non défini.
III.6 Proprietes structurales du polythiophene.	Erreur ! Signet non défini.
III.6.1 Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.
III.7 Proprietes electroniques du polythiophene	Erreur ! Signet non défini.
III.7.1 Bandes d'énergie.....	Erreur ! Signet non défini.
III.7.2 Les densités d'états (DOS)	Erreur ! Signet non défini.
III.8 Etude de transport	Erreur ! Signet non défini.
III.8.1 description du dispositif	Erreur ! Signet non défini.
III.8.2 Transport à l'état d'équilibre.	Erreur ! Signet non défini.
III.8.3 Transport hors équilibre.	Erreur ! Signet non défini.
III.8.4 Analyse de spectre de transmission.....	Erreur ! Signet non défini.
III.9 Conclusion.....	Erreur ! Signet non défini.
BIBLIOGRAPHIE	Erreur ! Signet non défini.
CONCLUSION GENERAL	Erreur ! Signet non défini.

INTRODUCTION.

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques [le polyéthylène aux châssis en PVC (le polychlorure de vinyle) en passant par les bas en nylon. A côté de ces polymères « usuels », il existe une catégorie de polymères moins connue mais tout aussi prometteuse: les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en double liaison [par exemple le polyacétylène] et en noyaux aromatiques [la polyaniline]. Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux.

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte que le polynitrure de soufre $[(-S=N-) x]$ présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ($\sim 10^3$ S/cm). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, 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. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.

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.

L'objectif général de cette thèse est de préciser les propriétés de transport électrique des matériaux nanométriques dans les semiconducteurs organiques comme le polythiophène.

Dans le chapitre I, nous rappellerons les propriétés structurales et électroniques des polymères semi-conducteurs organiques. En outre, on discutera l'origine du caractère semi-conducteur dans les polymères conjugués et leur structure de bande. On pourra manifester l'intérêt d'aborder les modifications électroniques engendrées par le dopage qui permet d'augmenter la conductivité et induit la transition isolant-métal. On continuera avec la nature des porteurs de charge dans ces matériaux.

Le deuxième chapitre 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). En outre, ce chapitre décrit les étapes du calcul permettant d'obtenir l'expression du courant. Alors 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. Ces méthodes s'appliquent aujourd'hui avec succès à la prédiction de ces propriétés, pour une vaste gamme de système allant jusqu'à des tailles de quelques centaines d'atomes, soit une taille comparable aux configurations effectivement obtenues par les expérimentateurs du transport. Le couplage entre ces méthodes et les calculs de transport quantique devient alors un enjeu primordial.

Dans le chapitre III, en se basant sur la DFT on étudiera les propriétés structurales et électroniques des systèmes unidimensionnels comme le polythéophène, ensuite en se basant sur le formalisme de la fonction de Green hors équilibre on étudiera le transport dans la jonction moléculaire constitué de $n = 6$ de monomère de polythéophène placées en contact avec deux électrodes de même matériaux. Finalement, on aboutira par conclure les points essentielles qui résument en tout le travail de cette thèse.

Chapitre I

Structure et Caractère Semi-conducteur des
Polymères Conjugués.

I.1 introduction.

Les propriétés des matériaux désordonnés sont fortement liées à la nature du désordre ainsi qu'à la méthode de préparation. Généralement, les polymères conjugués sont de nature amorphe leurs propriétés électriques et optiques sont déterminées ; non seulement par la délocalisation de l'électron 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. Cependant, la nature des porteurs de charge et leur rôle dans le transport dépendent de la morphologie du système, d'où ; la structure chimique est tout à fait importante. Par conséquent, dans la plupart des dispositifs semi-conducteurs polymères, les corrélations entre la structure, la morphologie et le transport sont plutôt forts. Notamment, La dépendance de la mobilité du porteur à la température et au champ électrique doit être comprise dans le cadre des modèles concurrents basés sur le saut assisté par effet tunnel. Éventuellement, comprendre la mobilité du porteur dans les semi-conducteurs polymères est nécessaire pour optimiser les performances des dispositifs électroniques polymères.

Dans ce chapitre, on commence par un rappel sur la structure chimique et les propriétés structurales des polymères organiques semi-conducteurs et conducteurs. En outre, il sera exposé lors de cette séquence le caractère semi-conducteur, la structure de bandes et les modifications électroniques engendrées par le dopage, ainsi que la nature des porteurs de charge dans les polymères conjugués. Au final, on n'omettra pas de rappeler de manière succincte le désordre et son rôle dans le transport de charges dans les systèmes désordonnés et les modèles de densité d'états qui y sont.

I.2 La structure chimique.

Les polymères sont des macromolécules constituées de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère. La synthèse de ces matériaux peut être réalisée en reliant des molécules de monomères par des liaisons covalentes. Les polymères sont dits saturés si les liaisons covalentes entre les atomes dans la molécule sont simples de type 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 [2]. Les polymères saturés sont donc des isolants.

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

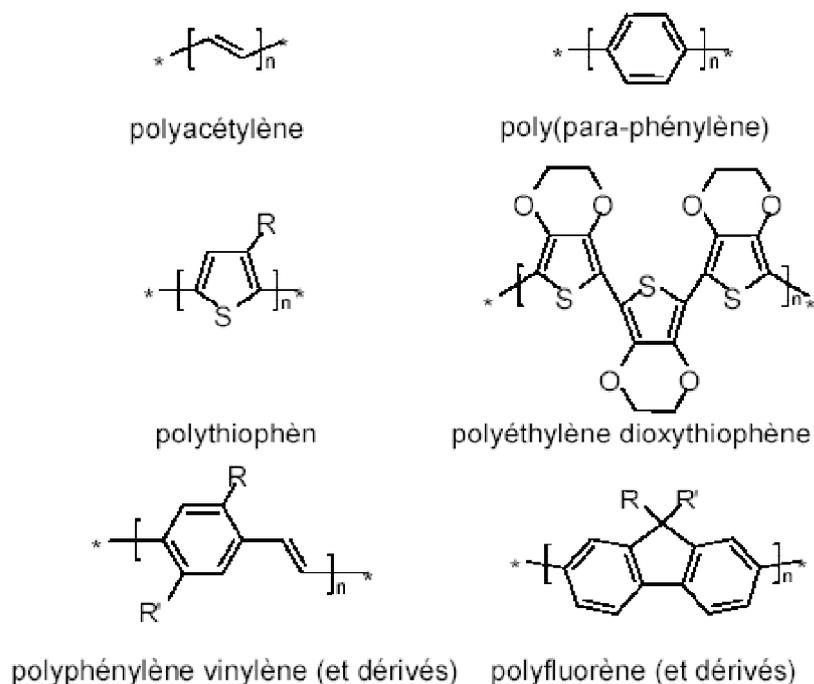


Figure I.1: Exemples de polymères conjugués

I.2.1 Molécules conjuguées.

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

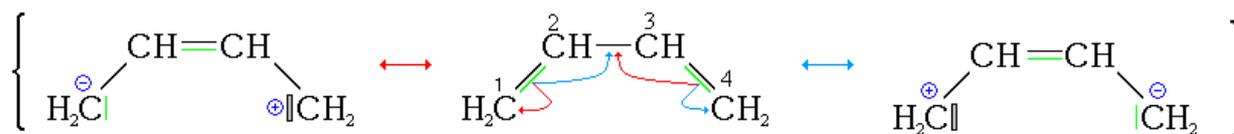


Figure I.2 : Exemple de polymère conjugué, le Butadiène

Dans un système conjugué, chaque atome de carbone a trois voisins avec lesquels il forme 3 liaisons σ équivalentes correspondant à une hybridation sp^2 du carbone. La 4ème orbitale de

valence du carbone 2pz est perpendiculaire au plan des liaisons σ (Figure I.3). C'est le recouvrement latéral des orbitales 2pz 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 Pz 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 antiliante 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. Si une liaison double est "affaiblie", le réseau subira une distorsion, appelée distorsion de Peierls.

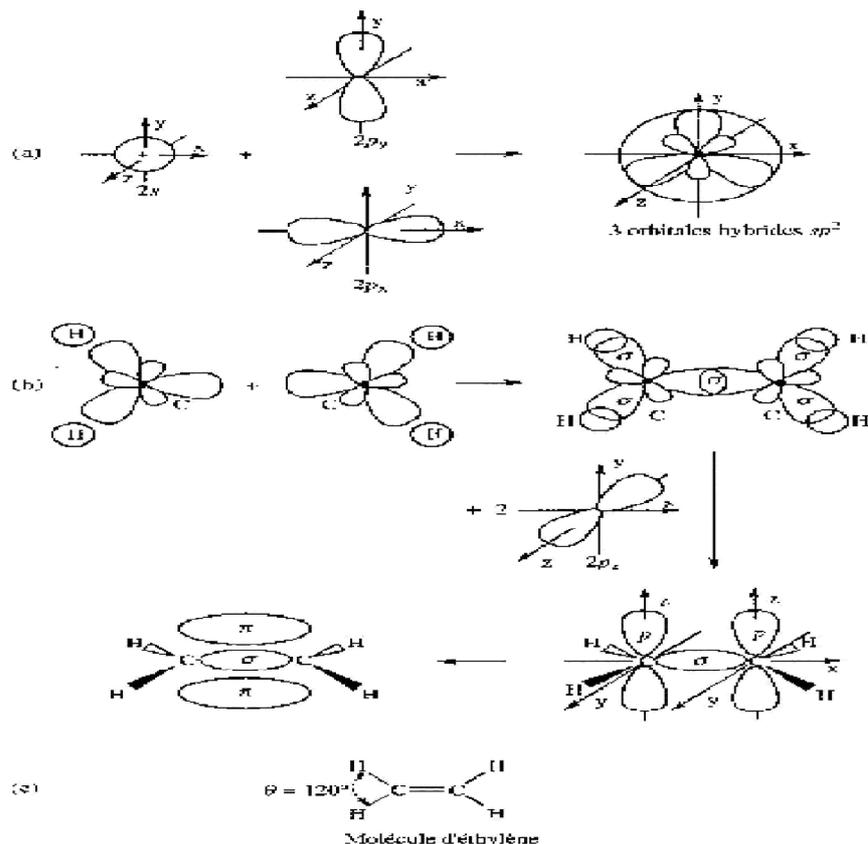


Figure I.3 : Structure de la liaison C=C[3].

I.3 Caractère semi-conducteur et Structure de bande.

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

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

Ceux qui sont déjà familiers avec les semi-conducteurs inorganiques verront que le niveau HOMO est aux semi-conducteurs organiques ce que la bande de valence est aux semi-

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

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

Pour calculer la structure des orbitales moléculaires (OM) π et π^* dans les polymères conjugués, J.L. Brédas [6] a effectué des calculs quantiques dans le cas du PPP, dans un premier temps ces calculs ont été effectués pour une molécule monomère isolée. Dans un second temps, et dans le but d'étudier les effets de couplages des OM adjacentes, un enchaînement unidimensionnel de ces monomères est considéré. En outre, les interactions électroniques intra-chaînes considérées ne peuvent pas rendre compte des interactions intermoléculaires qui provoquent des modifications de l'environnement ou des liaisons dans le solide organique tridimensionnel. Dans les polymères condensés tels que les matériaux solides, le transport de charges est assuré par le transfert de charge intra-chaîne qui est plus aisé que le transfert inter-chaîne. Par ailleurs, La déviation vis-à-vis de la coplanarité peut être permanente, résultant de mauvaises liaisons durant la synthèse ou peut être provoquée par l'adjonction de chaînes latérales volumineuses (gêne stérique), ou temporaires, résultant de modifications de l'environnement ou des liaisons. Cette torsion du squelette réduit la longueur de conjugaison et la séparation des niveaux d'énergie s'accroît, ce qui supprime la discontinuité brutale en bord de bande prévue du modèle de la chaîne isolée, et élargit la distribution des états π et π^* situés en bordure de bandes pour donner des queues de bandes semblables à celles observables dans le cas des semi-conducteurs inorganiques amorphes ou polycristallins (Figure I.5).

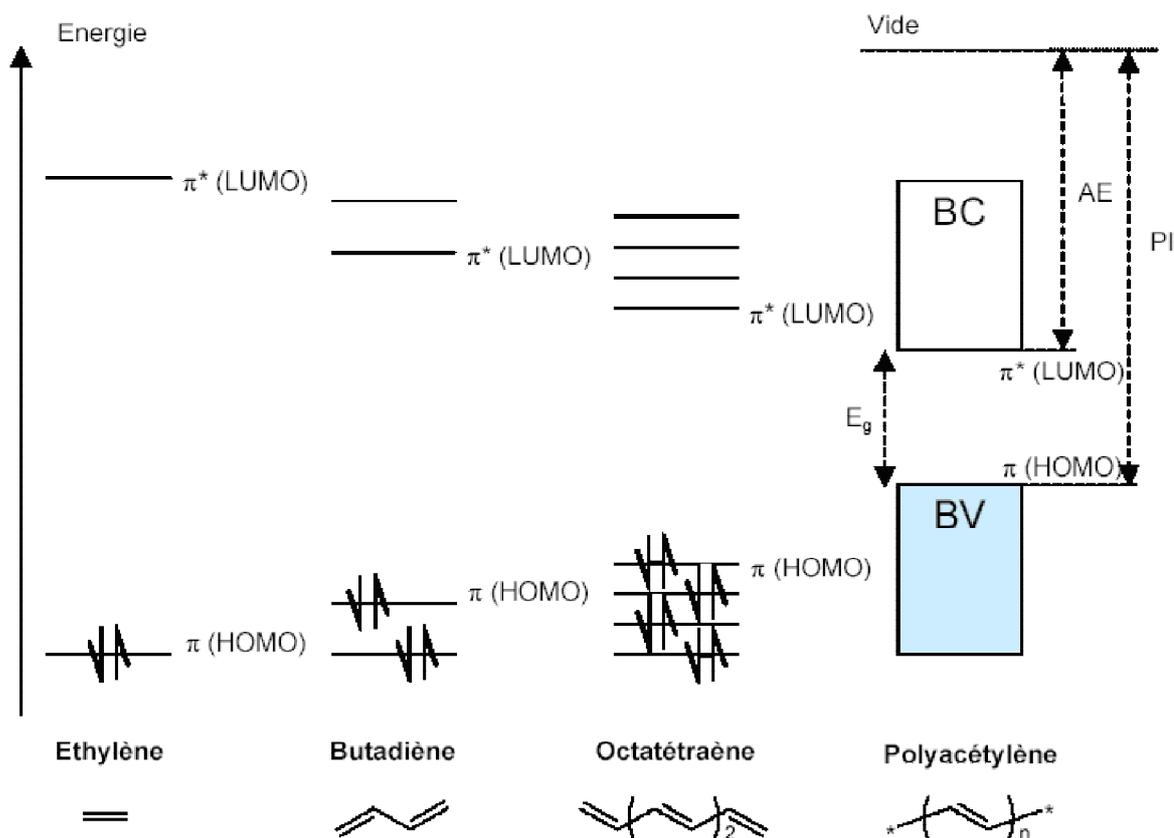


Figure I.4 : Diagramme schématisé de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille de polyène, AE : affinité électronique, PI potentiel d'ionisation.

Le schéma de bande ainsi présenté (Figure I.5) est une version simplifiée ne tenant pas compte des couplages charges – réseau, c'est-à-dire des quasi-particules de types polarons, bipolarons, excitons et solitons. Ces concepts sont décrits dans le paragraphe (1.6.1).

I.4 Les formes topologiques des polymères conjugués.

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

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

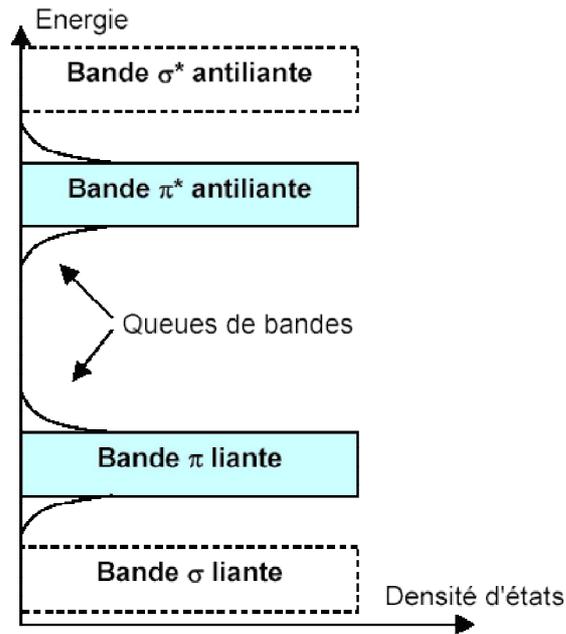


Figure I.5 : Schéma de bande d'un polymère π conjugué.

I.4.1 Les polymères à l'état fondamental dégénéré

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

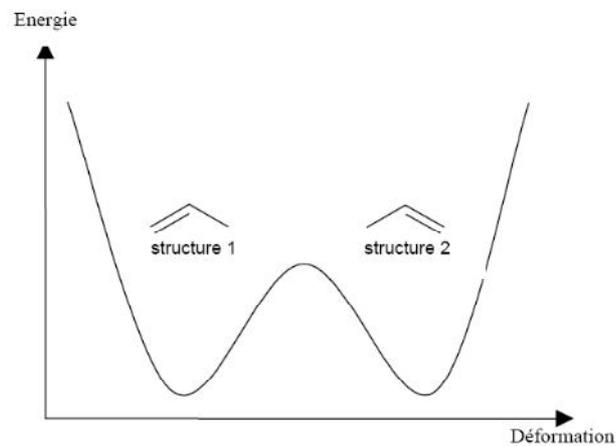


Figure I.6 : Dégénérescence de l'état fondamental dans le polyacétylène.

I.4.2 Les polymères à l'état fondamental non dégénéré

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

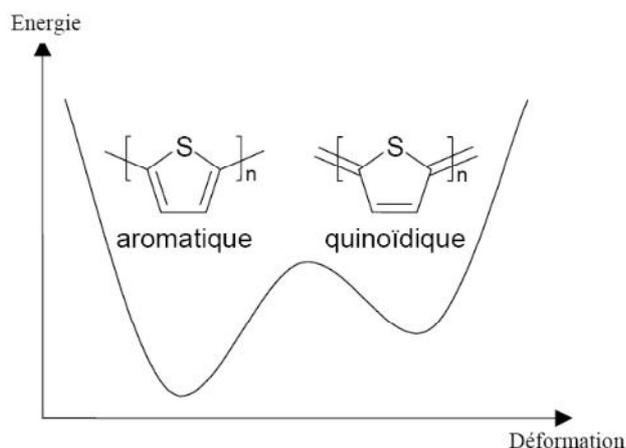


Figure I.7 : Etat fondamental non dégénéré dans le polythiophène.

I.5 Les systèmes dopés: les polymères conducteurs

La formation des bandes interdites étant due à la régularité de la structure cristalline. Toute perturbation de celle-ci, qu'elle soit causée par un défaut dans la structure du cristal ou par une impureté chimique tend à rendre « perméable » le gap en y créant des états accessibles. Cette propriété est couramment utilisée pour contrôler les propriétés des matériaux semi-conducteurs en y implantant des atomes bien choisis appelés dopants. Dans les semi-conducteurs à base de silicium, quelques atomes de silicium sont remplacés par des ions en excès (par exemple le phosphore dopage de type n) ou en défaut (par exemple le bore dopage de type p) d'électrons. 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.8). Cette technique est différente du dopage des polymères qui peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (type p) ou réduit (type n) le système, ce qui fait transiter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, rendant le système plus conducteur. Du fait que, le fort couplage électron-phonon, les charges introduites dans la chaîne du polymère induisent une déformation locale dans celle-ci (quasi particule (polaron) porteuse de charge permettant d'assurer le transport électronique dans ces matériaux). Par conséquent, des états appartenant aux

bandes de valence et de conduction sont déplacés et apparaissent comme des états localisés dans le gap (Figure I.9). 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 (Figure I.10). En effet, en fonction du dopant et du taux de dopage, on peut observer une transition isolant-conducteur (Figure I.11).

D'autre part, la neutralité du système est assurée par le contre ion inséré au voisinage de la chaîne lors de processus de dopage. Notons que les contres ions sont immobiles et ne contribuent pas à la conduction. Au contraire, au dopage des semi-conducteurs classiques, celui-ci est réversible et facilement contrôlable.

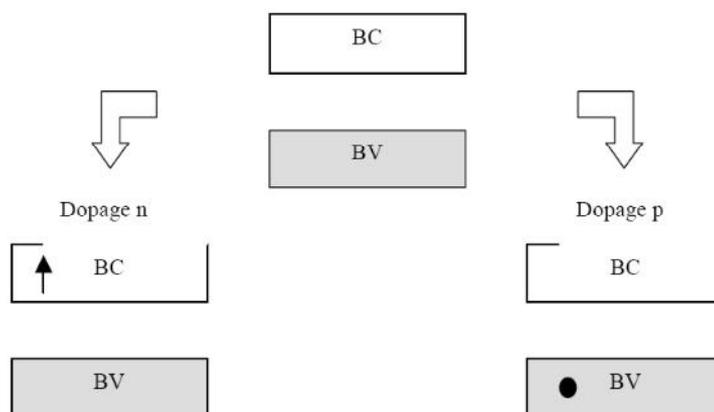


Figure I.8 : Dopage des semi-conducteurs inorganiques.

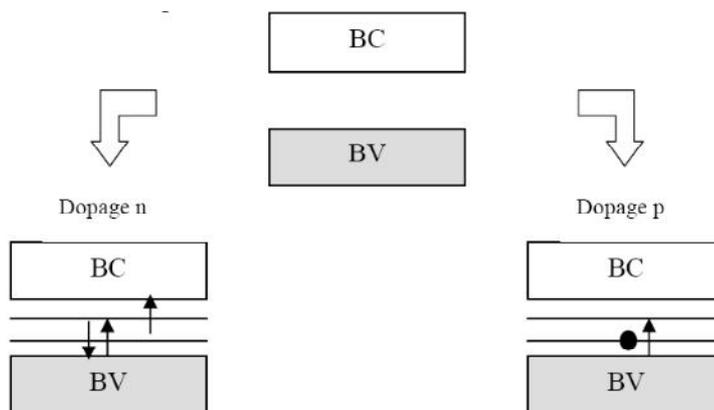


Figure I.9 : Dopage des polymères conducteurs.

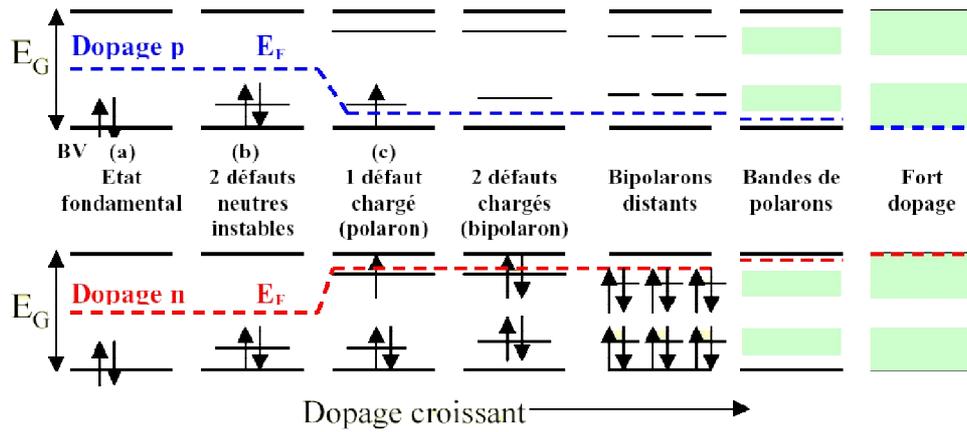


Figure I.10 : L'évolution des niveaux d'énergie avec le taux de dopage

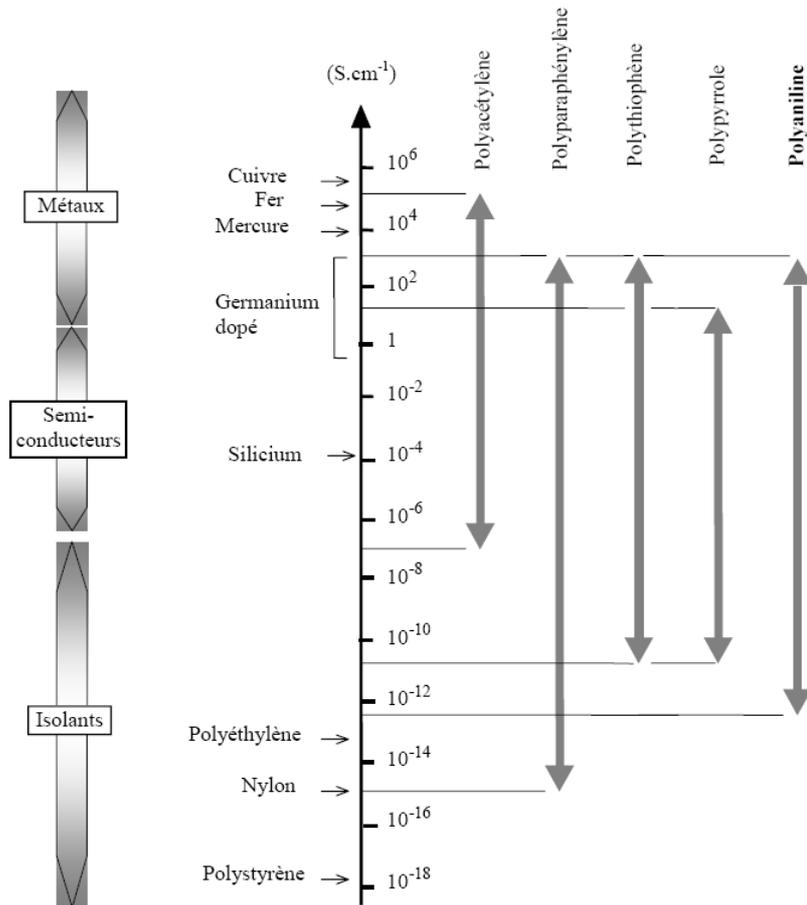


Figure I.11 : Conductivité de divers PC (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K.

I.6 Les porteurs de charge.

Les défauts qui peuvent apparaître dans la structure conjuguée des polymères conducteurs ont des natures variées d'un polymère à l'autre. Certains polymères conjugués ont un état fondamental dégénéré et d'autres ont un état fondamental non dégénéré. Dans ce cas, un défaut dans l'alternance des liaisons modifie l'énergie de la chaîne de polymère. Ce qui en retour localise les porteurs de charge sur la chaîne ainsi les porteurs formés peuvent se classer en deux types

- a. les polarons / les bipolarons dans les polymères à état fondamental non dégénéré.
- b. les solitons chargés dans les polymères à état fondamental dégénéré.

I.6.1 Les polarons.

La quasi particule composée d'un électron plus la distorsion (qui peut aussi être perçue comme un nuage de phonons) est connue sous le nom de polaron (en partie parce que l'interaction électron-distorsion se fait via une polarisation), par exemple un polaron est constitué d'un nombre fini de cycles de la chaîne polymère de polythiophène (Fig.(I.12)). Par conséquent, le polaron est à la fois un porteur de charge (valeur $\pm e$) et un porteur de spin (valeur $\frac{1}{2}$). Du fait que, Le mouvement lent de l'électron dans la chaîne de polymère induit la polarisation et la déformation de celle-ci (La flexibilité de la chaîne conjuguée vient essentiellement de son caractère unidimensionnel qui rend particulièrement sensible le couplage entre les vibrations mécaniques du système (phonons) et le mouvement des électrons), donc l'électron se déplace simultanément avec sa déformation et sa polarisation. Ce qui confère au polaron de se contribuer au transport électronique dans le matériau (le long du squelette de la macromolécule contribution intra-chaîne ou de chaîne à chaîne contribution inter-chaîne).

Dans la structure de bandes, un polaron correspond à deux états localisés qui apparaissent à l'intérieur du gap : un niveau occupé par un seul électron proche de la BV, et un niveau « symétrique » proche de la BC vide, dans le cas d'un polaron positif.

Le polaron peut être détecté par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) [7], ou par mesures optiques [8].

Lorsque deux polarons sont proches l'un de l'autre, ils peuvent abaisser leur énergie en suscitant les mêmes distorsions, conduisant ainsi à une attraction effective entre les deux polarons. Si l'interaction est suffisamment importante, elle conduit alors à un bipolaron lié (Figure I.14). Pour une attraction forte, les bipolarons peuvent être petits. Les petits bipolarons

possèdent un spin nul ($S = 0$), ce qui le rend « invisible » par RPE et portent une charge (valeur $\pm 2e$). Puisque, les polarons et les bipolarons sont quasi-particules de même nature, alors lequel entre eux est favorisé dans le matériau ?

En admettant que, Le bilan énergétique entre la création de deux polarons et celle d'un bipolaron est en première approximation, et à faible taux de dopage, environ égal à la différence ($\Delta E - U$) entre l'énergie de déformation élastique de la chaîne, ΔE , associé à une quasi-particule et l'énergie de répulsion coulombienne, U , entre les deux charges associées dans la même déformation locale. Si $\Delta E < U$, le polaron sera favorisé (si de nombreux polarons de même signe se forment les uns à côté des autres (Figure I.13). et inversement. Par conséquent La quasi-particule favorisée est celle qui minimise l'énergie de la chaîne [9].

Lorsque le taux de dopage devient important, les quasi-particules interagissent (recouvrement des fonctions d'ondes). On parlera alors de bande polaronique ou bipolaronique.

I.6.2 Les solitons

Pour un polymère dont l'état fondamental est dégénéré, les défauts dans la structure conjuguée donnent naissance à des solitons, illustrés ci-dessous. Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des doubles et simples liaisons (ex : trans-polyacétylène) (Figure I.15). Comme l'énergie est la même des deux côtés du défaut, un soliton peut se propager librement le long de la chaîne du polymère. En outre, le soliton correspond à un état localisé introduit au milieu du gap.

A fort taux de dopage les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électronique.

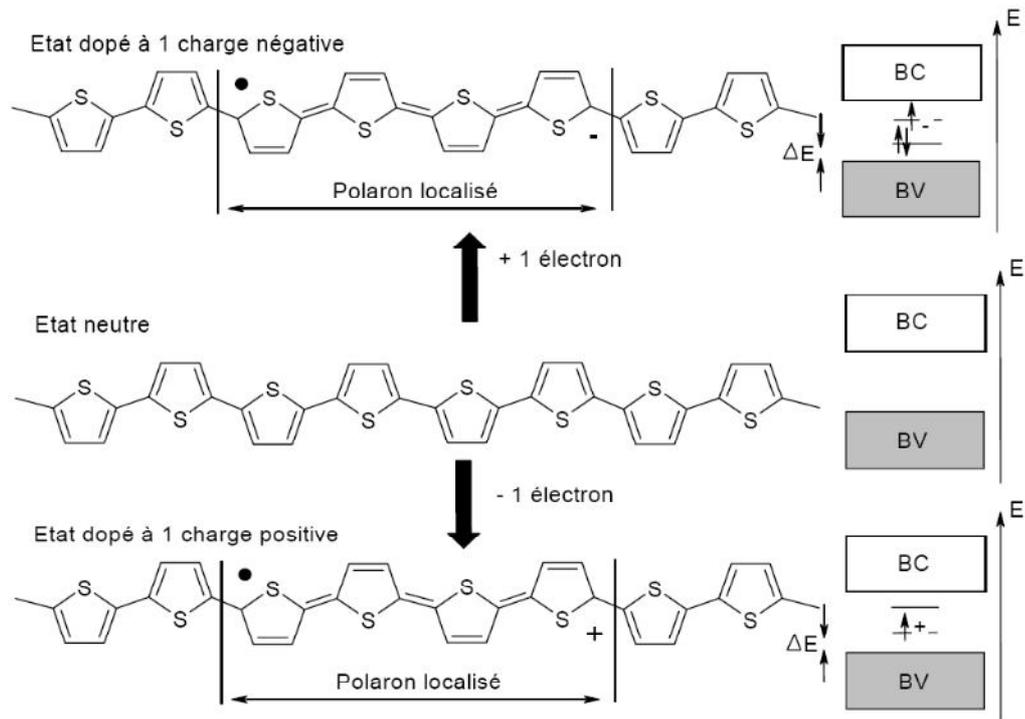


Figure I.12 : Mécanisme d'apparition d'un polaron dans le polythiophène.

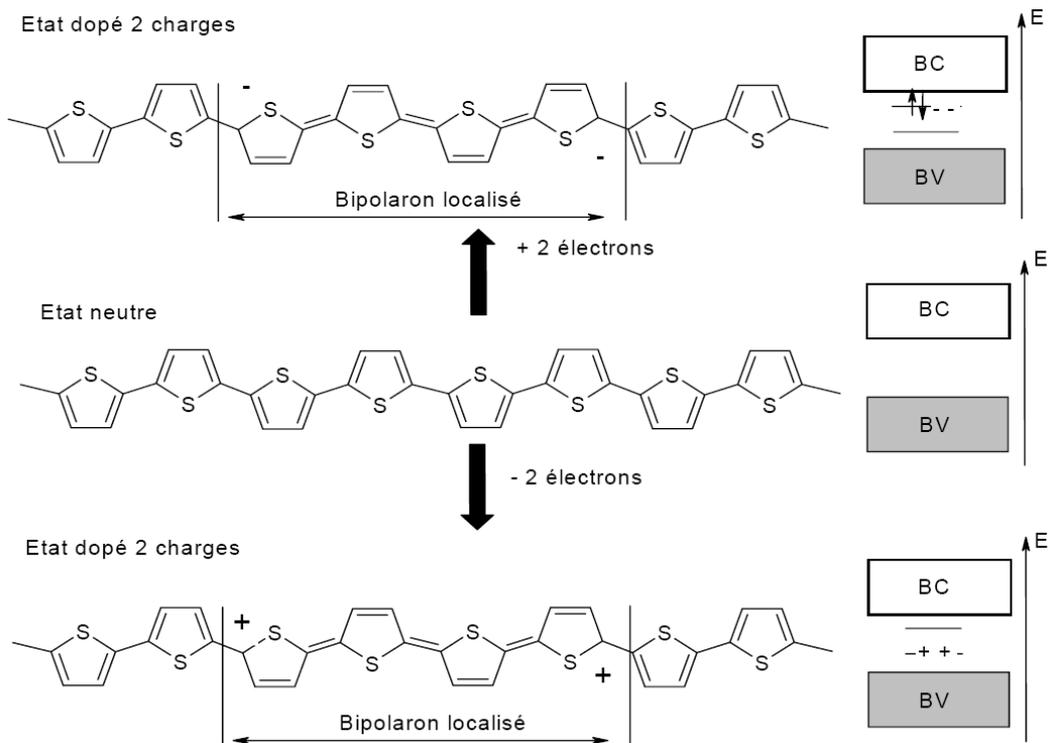


Figure I.13: Mécanisme de dopage avec 1 bipolaron sur la chaîne de polythiophène.

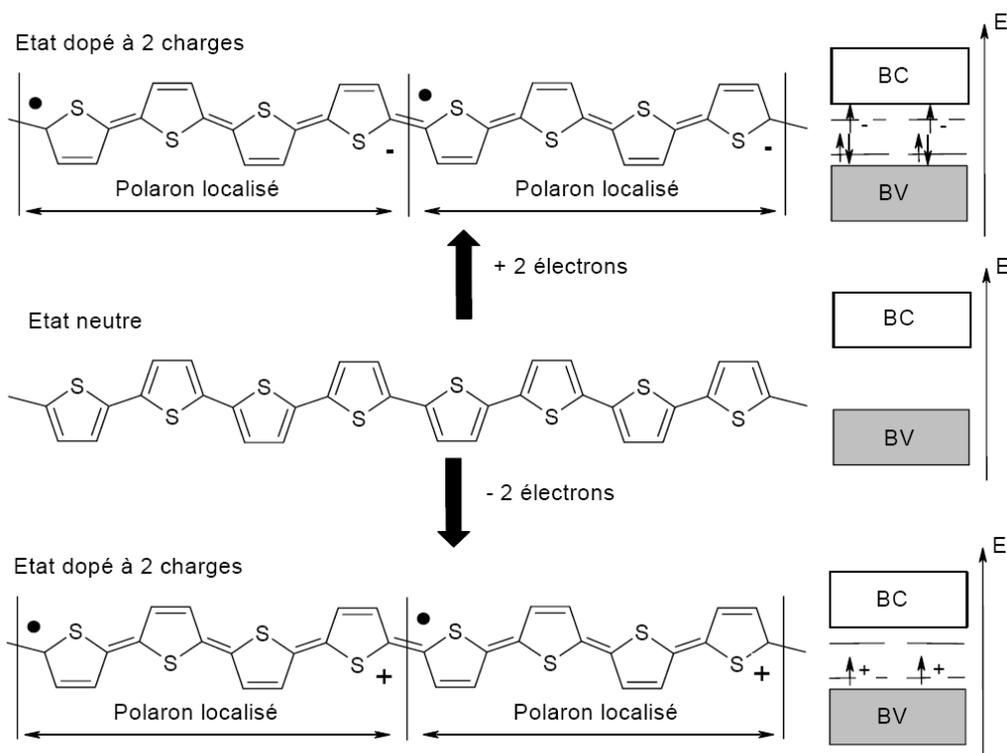


Figure I.14 : Mécanisme de dopage avec 2 polarons sur la chaîne de polythiophène.

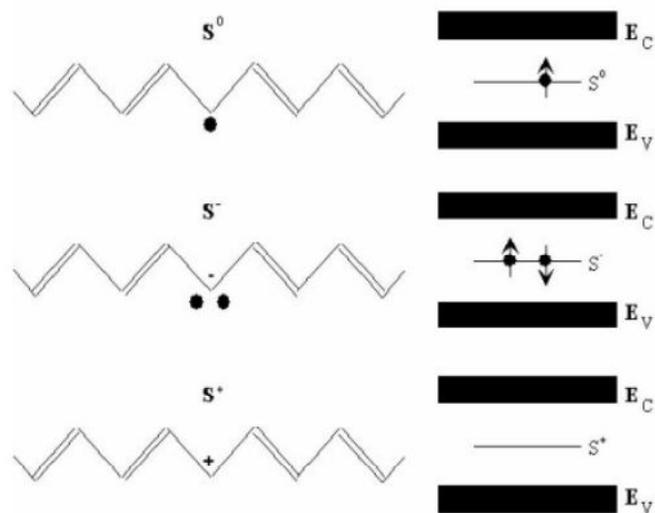


Figure I.15 : Porteurs de charge dans du trans-polyacétylène : solitons neutres possèdent une charge nulle ($q = 0$) et un spin $S = \frac{1}{2}$, solitons négatifs ou positifs [4] possèdent une charge ($q = \pm e$) mais un spin nul ($S = 0$).

I.7 Les applications

Les polymères conducteurs trouvent des applications technologiques dans un large domaine, du fait de leurs propriétés dues à leurs états semi-conducteur et métallique, et au contrôle du passage entre ces deux états par dopage électrochimique en particulier.

I.7.1 conversion photovoltaïque

A l'état non dopé, le polythiophène présente d'intéressantes propriétés semiconductrices. Il a un coefficient d'absorption élevé ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ainsi la plupart des photons sont absorbés sur une faible épaisseur de quelques dizaines de nm.

Sa largeur de bande interdite, relativement élevée, en fait une bonne fenêtre lorsqu'il est associé à un semiconducteur de faible largeur de bande interdite. Associé à un métal le polythiophène permet de fabriquer des diodes Schottky.

La théorie de la formation de la jonction Schottky prévoit qu'un contact redresseur peut se former à l'interface d'un semiconducteur de type p et d'un métal si le travail d'extraction du métal est plus petit que celui du semiconducteur. Dans ce cas, une couche dépeuplée (chargée négativement) se crée dans la région du semiconducteur proche de la jonction (zone de charge d'espace), créant une couche de grande résistance dans laquelle régnent un champ électrique élevé.

Lorsque le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semiconducteur, il apparaît une couche doublement chargée dans le semiconducteur délimitant une zone de faible résistance : le contact est ohmique. Ce modèle simple doit être souvent modifié, notamment lorsqu'on est en présence d'états d'interface. Ces états tendent à fixer le niveau de Fermi à la surface ; la nature de la jonction formée devient indépendante du travail de sortie du métal utilisé.

Une électrode de polythiophène neutre immergée dans un électrolyte, constitue une jonction semiconducteur - électrolyte. Lorsque le potentiel redox est situé dans la bande interdite, il apparaît dans le semiconducteur une zone de charge d'espace dans laquelle régnent un champ électrique et l'interface peut-être assimilée à une diode Schottky

A l'état fortement dopé, le polythiophène a un comportement quasi-métallique, associé ainsi à un semiconducteur de type n, on obtient une diode Schottky.

Il a été en outre envisagé d'utiliser les polythiophènes dans la protection contre la corrosion des cellules photoélectrochimiques. C'est l'ensemble de ces propriétés que nous proposons de passer en revue.

I.7.2 Autres applications

I.7.2.1 Dispositif électrochrome

L'effet électrochrome est défini comme étant un changement réversible de coloration induit dans un matériau par l'application d'une tension électrique. Ce mécanisme peut intervenir dans les solides, les liquides ou les matériaux organiques.

Un film mince de polythiophène déposé sur une électrode peut passer alternativement de l'état oxydé à l'état neutre; chacun de ses états est caractérisé par un spectre distinct (cf Chap I-§ 111.3.1). Le PT est de couleur rouge dans sa forme neutre et de couleur bleue dans sa forme dopée. Cette propriété peut être utilisée pour l'élaboration de cellules électrochromes dont l'assemblage permet la réalisation d'écrans de visualisation. Une cellule électrochrome (Figure I.16) lorsque l'interrupteur est en position (A) provoque une injection de trous de l'anode à la couche organique, tandis que les anions du milieu électrolytique migrent vers le film pour en assurer la neutralité électrique. Le PT ainsi oxydé est bleu. Cette coloration persiste quelques heures en circuit ouvert ("effet mémoire").

Lorsque l'interrupteur est en position (B), la cellule fonctionne comme une pile, le PT oxydé se réduit, l'électrode devient rouge. Le polythiophène est ainsi un matériau électrochrome qui présente deux intérêts principaux:

- l'effet mémoire
- les faibles tensions d'utilisation.

Il ne nécessite pas comme dans les cristaux liquides de polariseurs et un réglage exact du parallélisme des faces de la cellule. Toutefois les temps de basculement (temps nécessaire au changement de coloration (20 ms [10]) et la durée de vie du dispositif (10^5 cycles [11]) doivent être améliorés avant d'envisager une commercialisation. L'amélioration des propriétés électrochromes passe par un meilleur contrôle des paramètres tels que: la nature du solvant et de l'électrolyte, la structure et l'homogénéité des films [12].

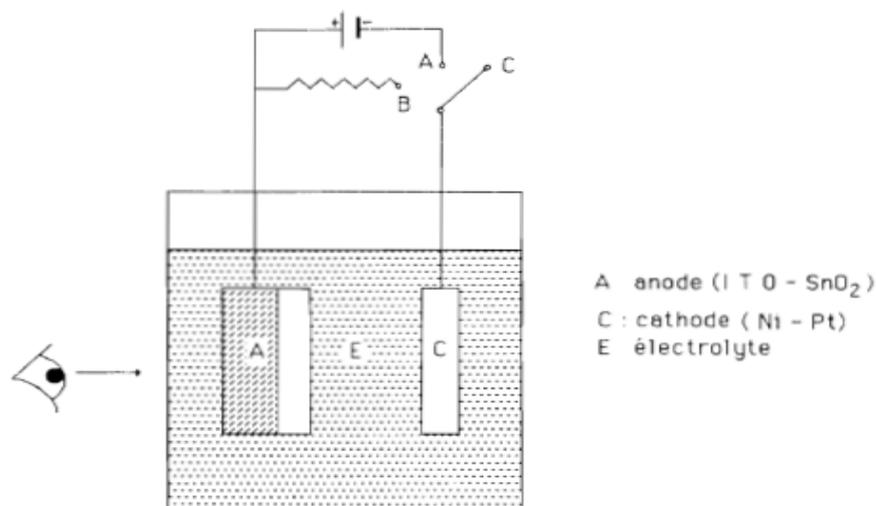


Figure 6 : Principe de fonctionnement d'un dispositif électrochrome

Figure I.16 principe de fonctionnement d'un dispositif électronique

I.7.2.2 Stockage de l'énergie (batterie)

L'utilisation des polymères conducteurs comme électrodes (cathodes et / ou anodes) dans les batteries a constitué le premier objectif spectaculaire des équipes de recherche travaillant sur les polymères organiques conducteurs. En effet les cycles d'oxydation et de réduction de ces polymères constituent des cycles de charge et de décharge d'une électrode de polymère. C'est ainsi que l'on a songé à remplacer les électrodes classiques (plomb par exemple) par du polythiophène [13-14-15]

Les paramètres significatifs de ces électrodes organiques concernent alors le taux de dopage réversible qui détermine l'énergie massique, le potentiel d'oxydoréduction qui définit la tension disponible, la vitesse de décharge qui détermine la puissance massique, et enfin la stabilité vis à vis du milieu, dont dépend le nombre de cycles possibles

Des tensions de circuit ouvert de J. 1 à 3,9 V et des énergies massiques de 75 à 340 Wh / Kg sont atteintes. Cependant l'intérêt de tels dispositifs est limité par:

- La stabilité du solvant sous des tensions élevées (en particulier en présence du lithium)
- Le phénomène d'autodécharge

En revanche compte tenu de leur grande vitesse de dédopage une puissance massique aussi élevée que 300 KW / Kg est atteinte. Ce qui est particulièrement intéressant pour des applications nécessitant des puissances instantanées élevées

I.7.2.3 Détecteurs

Lorsque le polythiophène neutre est mis en présence de molécules telles que SF₆ et soumis à des radiations γ , sa conductivité augmente très fortement et un changement du spectre d'absorption est également observable. Cette variation des propriétés du polythiophène résulterait d'un dopage du polymère induit par les radiations [16]. Ainsi ce phénomène peut être utilisé pour détecter la présence ou non de radiations ionisantes, soit par la variation de la conductivité, soit par le changement du spectre optique. Ce dernier est plus facilement exploitable d'un point de vue pratique du fait de la variation linéaire du rapport des pics d'absorption situés à 2.6 eV et 1.5 eV [17]

On peut envisager d'utiliser le PT pour détecter la présence de gaz polluants tels que NO₂ et N₂O₄. Ces composés gazeux se comportent comme des dopants et augmentent notablement la conductivité du PT neutre [18].

I.7.2.4 Application médicale

En passant de l'état dopé à l'état neutre, les anions qui assuraient la neutralité électrique du PT migrent vers le milieu extérieur. Certains auteurs ont envisagé de doper le PT avec des anions ayant des propriétés pharmacodynamiques. Le polymère en se dédopant peut assurer la distribution des anions dans le corps humain. Miller et col [19] ont proposé d'utiliser le polythiophène pour contrôler le taux d'anion glutamate dans le système nerveux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Tanase, E.J. Meijer, P.W.M. Blom, et D.M. de Leeuw, *Phys. Rev. Lett.* 91, 216601 (2003).]
- [2] T.A. Nguyen, *Introduction à la chimie moléculaire*, (1994).
- [3] J.P. Mercier, P. Godard, *Chimie organiques: une initiation*, 1995, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- [4] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique E 1862.
- [5] A. Moliton, *Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants* Springer, (2003).
- [6] J. L. Brédas, R.R. Chance, et R. Silbey, *Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacétylène and polyparaphenylene*, *Phys. Rev B* 26 5843 (1982).
- [7] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, et al., *Phys. Rev. Lett* 55, 118 (1985).]
- [8] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, et al., *Phys. Rev B Condens. Matter* 30, 1023 (1984).
- [9] Shi-Jie-Xie, Liang-Mo-Mei et D. L. Lin, *Phys. Rev B Condens. Matter* 50, 13364 (1994).
- [10] K. Kaneto, H. Agawa, K. Yoshino; *J. Appl. Phys.*, 61, 1197 (1987)
- [11] F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard, J. C. Dubois; *J. Electroanal. Chem.*, 148, 299 (1983)
- [12] M. Gazard; in "Handbook of Conducting Polymers" edited by T. A. Skotheim (Dekker Inc New York, 1986) vol. 1, p. 673
- [13] K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22, L567 (1983)
- [14] R. J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon; *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1452 (1984)
- [15] T. Nagatomo, O. Omoto; *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2124 (1988)
- [16] K. Yoshino, S. Hayashi, G. Ishii, Y. Inuishi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, L198 (1984)
- [17] K. Yoshino, K. Kaneto; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 247 (1985)
- [18] J. G. Rabe, W. F. Schmidt; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, L583 (1985)
- [19] R. L. Blankespoor, L. L. Miller; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 90, (1985)

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

II.1. Introduction

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer). D'autre part, la comparaison des résultants obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. En science des matériaux, ce type d'approches s'est développé pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Nous nous efforcerons ici de présenter les usages et les limites des simulations numériques quantiques dans ce domaine.

Les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. L'expérience acquise montre que des grandeurs aussi diverses que la structure atomique (distances et angles de liaisons), les coefficients élastiques ou fréquences de vibration, l'énergie de cohésion, la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou encore les spectres d'absorption optique peuvent être calculés avec des précisions de l'ordre de quelques pour cent par rapport aux résultats expérimentaux. La liste des grandeurs calculables ab-initio est longue et de nombreuses propriétés mécaniques ou électroniques des matériaux sont couramment calculées dans les laboratoires. Retrouver les valeurs expérimentales par un calcul complexe réalisé par l'ordinateur n'est certes pas une fin en soi. Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique, etc.).

II.2 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 (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ...

D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques. [1]. L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ à valeurs complexes, appelée fonction d'onde. Cette fonction satisfait :

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

Ou:

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.
- 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 :

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

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 $x = (\vec{r}, \sigma)x$ 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 :

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

Ou $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ 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:

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

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

$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ est 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:

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

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 a 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 est attrayant 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 populations 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 :

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

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 :

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

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 $\rho(\mathbf{r})$ 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 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ et celui des densités $\rho(\mathbf{r})$ minimisant l'équation (II.11).

En conséquence obtenir la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ 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

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.

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

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

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 vérifiée est: $\left(\frac{4\pi}{3}\rho\right)r_s = 1$, où r_s est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'a 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:

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

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:

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

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:

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

Malgré 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 de la 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:

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

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 :

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

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 consistance 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:

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

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

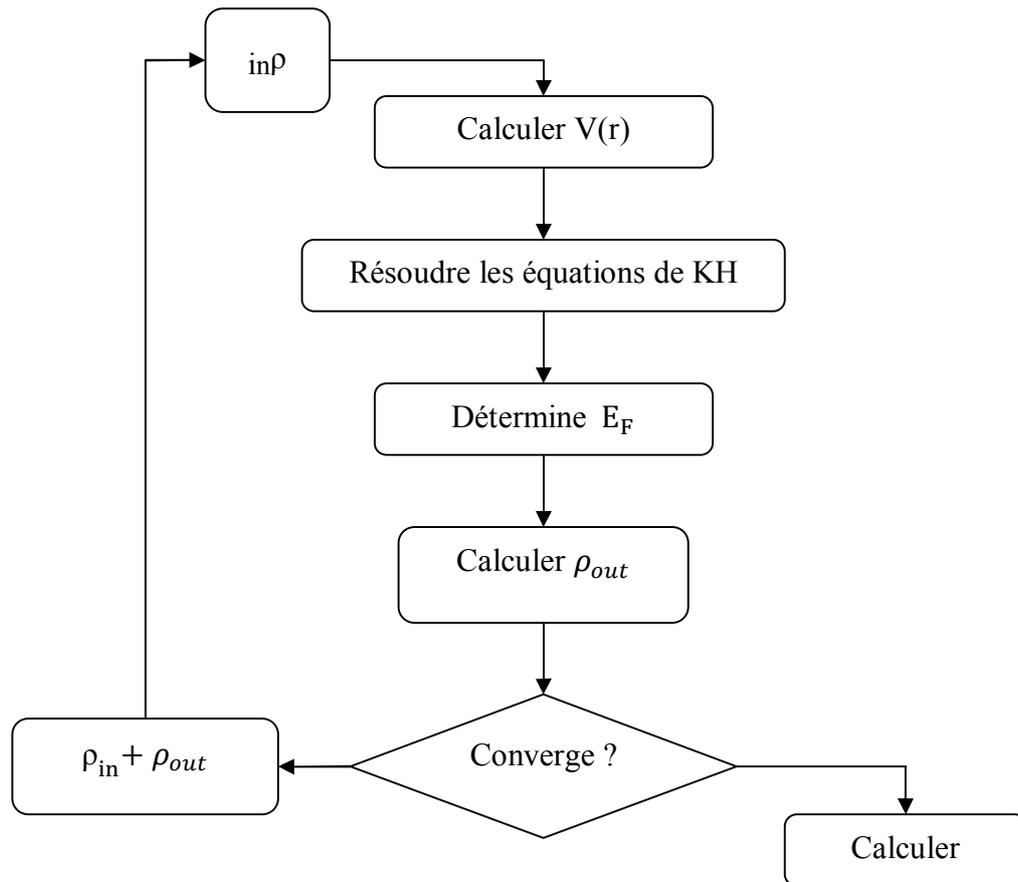


Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1.4 Le transport dans des systèmes hors équilibre

1.4.1 Les fonctions de Green hors équilibre(NEGF) pour des systèmes ouverts

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

$$[\epsilon^+ \mathcal{S} - \mathcal{H}] \mathcal{G}^R(E) = I \quad (\text{II.45})$$

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

$$\begin{pmatrix} \epsilon^+ \mathcal{S}_L - \mathcal{H}_L & \epsilon^+ \mathcal{S}_{LM} - \mathcal{H}_{LM} & 0 \\ \epsilon^+ \mathcal{S}_{ML} - \mathcal{H}_{ML} & \epsilon^+ \mathcal{S}_M - \mathcal{H}_M & \epsilon^+ \mathcal{S}_{MR} - \mathcal{H}_{MR} \\ 0 & \epsilon^+ \mathcal{S}_{RM} - \mathcal{H}_{RM} & \epsilon^+ \mathcal{S}_R - \mathcal{H}_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{G}_L & \mathcal{G}_{LM} & \mathcal{G}_{LR} \\ \mathcal{G}_{ML} & \mathcal{G}_M & \mathcal{G}_{MR} \\ \mathcal{G}_{RL} & \mathcal{G}_{RM} & \mathcal{G}_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I_M & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (\text{II.46})$$

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

$$\mathcal{H}_L = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 \\ \cdots & 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 \\ \cdots & \cdots & 0 & H_{-1} & H_0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.47})$$

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

$$\mathcal{H}_L = \begin{pmatrix} \vdots \\ 0 \\ H_{LM} \end{pmatrix} \quad (\text{II.48})$$

L'étape cruciale pour résoudre l'équation (II.46) est d'écrire les équations correspondant à la fonction de Green représentant la molécule et les électrodes gauche et droite ensuite évaluer la fonction de Green retardée pour la molécule étendue G_M^R . Ceci peut être fait en faisant les hypothèses suivantes sur le problème de l'électrostatique : la chute de potentiel se produit entièrement à travers la molécule étendue et il n'y a aucun changement à la structure électronique des réservoirs (électrodes) dû au couplage de la molécule, ou par le potentiel externe. Compte tenu du fait que nous pouvons concentrer uniquement sur la région de diffusion (molécule) et traiter l'effet des électrodes en termes d'une interaction efficace. Ceci peut être réalisé en éliminant les degrés de liberté des électrodes par l'interface avec la molécule étendue. Effectivement, On peut renormaliser l'Hamiltonien total à l'aide d'une procédure qui peut être démontrée en [34]. L'expression finale de G_M^R a la forme:

$$G_M^R(E) = [\epsilon^+ \mathcal{S}_M - H_M - \Sigma_L^R(E) - \Sigma_R^R(E)]^{-1} \quad (\text{II.49})$$

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

$$\Sigma_L^R(E) = (\epsilon^+ \mathcal{S}_{ML} - H_{ML}) G_L^{0R}(E) (\epsilon^+ \mathcal{S}_{LM} - H_{LM}) \quad (\text{II.50})$$

Et

$$\Sigma_R^R(E) = (\epsilon^+ \mathcal{S}_{MR} - H_{MR}) G_R^{0R}(E) (\epsilon^+ \mathcal{S}_{RM} - H_{RM}) \quad (\text{II.51})$$

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

$$\mathcal{G}_L^{0R}(E) = [\epsilon^+ \mathcal{S}_L - \mathcal{H}_L]^{-1} \quad (\text{II.52})$$

Et

$$\mathcal{G}_R^{0R}(E) = [\epsilon^+ \mathcal{S}_R - \mathcal{H}_R]^{-1} \quad (\text{II.53})$$

Note que $\mathcal{G}_L^{0R}(G_R^{0R})$ n'est pas la même que $\mathcal{G}_L^R(G_R^R)$ défini dans l'équation (II.46). Le fait que le premier est la fonction de Green d'électrode semi-infini isolée, alors que ces derniers sont les mêmes quantités pour les électrodes attachées à la région de diffusion. Mais surtout on n'a pas besoin de résoudre les équations (II.52) et (II.53) pour calculer les fonctions de Green de surface

des électrodes. Cependant il existe une méthode pour éviter l'inversion de la matrice infinie dans la référence [34].

Terminons cette section avec quelques commentaires sur les résultats obtenus. La fonction de Green retardée G_M^R contient toutes les informations sur la structure électronique de la molécule étendue attaché aux électrodes. Dans sa forme étroite donnée par l'équation (II.49) c'est tout simplement la fonction de Green retardé associée à la Matrice de Hamiltonien effectif H_{eff} .

$$H_{eff} = H_M + \Sigma_L^R(E) + \Sigma_R^R(E) \quad (\text{II.54})$$

Notons que H_{eff} n'est pas un Hermitien puisque les self-énergies ne sont pas des matrices Hermitiennes. Cela signifie que le nombre total de particules dans la molécule étendue n'est pas conservé, comme prévu par la présence des électrodes. En outre, depuis que le G_M^R contient toutes les informations sur la structure électronique de la molécule étendue en équilibre avec les électrodes, il peut être directement utilisé pour extraire la conductance G à une tension de polarisation externe nulle. En fait on peut simplement appliquer la relation de Fisher-Lee [30, 40] et obtenir:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{Tr} [\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R] \quad (\text{II.55})$$

Où

$$\Gamma_\alpha = i[\Sigma_\alpha^R(E) - \Sigma_\alpha^R(E)^\dagger] \quad (\text{II.56})$$

($\alpha = L, R$) Dans l'équation (II.55), toutes les quantités sont évaluées à l'énergie de Fermi E_F . Il est évident que $Tr[\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R](E)$ est tout simplement le coefficient de transmission total en fonction de l'énergie (E) obtenu de la théorie de diffusion standard [84].

1.4.2 L'état Stationnaire et self-consistent procédure

Prenons maintenant le cas où les éléments de la matrice de l'hamiltonien du système sont pas connus explicitement, mais seulement leur dépendance fonctionnelle sur la densité de charge $n(\vec{r})$, $\mathcal{H} = \mathcal{H}[n]$, est connue. C'est le cas le plus courant en champ moyen standard, c'est-à-dire la théorie de la structure électronique, tels que la DFT [36, 37]. Si aucune polarisation externe n'est appliquée au dispositif (limite de réponse linéaire) l'hamiltonien du système peut être tout simplement obtenu à partir des procédures de calculs de la DFT standard en équilibre décrite dans les sections précédentes. Toutefois, lorsqu'une polarisation externe V est appliquée, la distribution de la charge dans la molécule étendue diffère de celle à l'équilibre depuis que la

charge nette et la polarisation électrique tous les deux sont affectées par la polarisation externe. Cela permettra de déterminer un nouveau profil du potentiel électrostatique avec des propriétés de diffusion différentes. Ces modifications affecteront uniquement la molécule étendue, car les électrodes préservent la neutralité de la charge locale. Cela signifie que la densité de charge et donc l'Hamiltonien des électrodes ne sont pas modifiés par la polarisation externe appliquée. Comme nous l'avons discuté au début le seul effet de la polarisation externe sur la courant/tension des électrodes est le déplacement rigide des énergies des sites ceux-ci. Alors l'hamiltonien prend la forme suivante:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_L + \mathcal{S}_L eV/2 & \mathcal{H}_{LM} & 0 \\ \mathcal{H}_{ML} & \mathcal{H}_M & \mathcal{H}_{MR} \\ 0 & \mathcal{H}_{RM} & \mathcal{H}_R - \mathcal{S}_R eV/2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.57})$$

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

$$\mathcal{H}_M = \mathcal{H}_M[n] \quad (\text{II.58})$$

Dépend de la matrice densité, qui est calculée à l'aide de la fonction de Green [30, 31, 32, 33, 35, 38, 39]

$$D_M = \frac{2}{2\pi i} \int dE G_M^<(E) \quad (\text{II.59})$$

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

En équilibre, $G_M^<(E) = 2i\text{Im}[G^R(E)]f(E - \mu)$, alors il est seulement nécessaire de considérer la fonction de Green retardée, donnée par l'équation (II.49) hors d'équilibre, cependant, la présence des électrodes établit une population hors équilibre dans la molécule étendue et $G_M^<$ n'est plus égal à $2i\text{Im}[G^R(E)]f(E - \mu)$. Alors le formalisme de fonction de Green hors équilibre [30, 31, 32, 33, 38, 39] fournit une expression correcte (voir le référence [35]).

$$G_M^<(E) = iG_M^R(E)[\Gamma_L f(E - \mu_L) + \Gamma_R f(E - \mu_R)]G_M^{R\dagger}(E) \quad (\text{II.60})$$

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

$$\Sigma_{L/R} = \Sigma_{L/R}(E) \quad (\text{II.61})$$

Et

$$\Gamma_{L/R} = \Gamma_{L/R}(E) \quad (\text{II.62})$$

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

$$\Sigma_{L/R}(E, V) = \Sigma_{L/R}(E \mp eV/2, V = 0) \quad (\text{II.63})$$

Et par conséquent

$$\Gamma_{L/R}(E, V) = \Gamma_{L/R}(E \mp eV/2, V = 0) \quad (\text{II.64})$$

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

Enfin $G_M^R(E)$ est donné à nouveau par l'équation (II.49) où nous remplaçons maintenant $\Sigma_{L/R}(E)$ avec $\Sigma_{L/R} = \Sigma_{L/R}(E \pm eV/2)$.

La self-consistent procédure est comme se suit. Tout d'abord une densité de charge initiale est utilisée pour calculer des H_M à partir de l'équation (II.58).

$$n^0(\vec{r}) = \langle \vec{r} | D_M^0 | \vec{r} \rangle \quad (\text{II.65})$$

Puis Γ_L , Γ_R et G_M^R sont calculées à partir des équations (II.63), (II.64) et (II.49). Ces quantités sont utilisées pour calculer $G_M^<$ dans l'équation (II.60), qui est alimenté par l'équation (II.59) pour trouver une nouvelle densité. Ce processus est itéré jusqu'à ce qu'une solution auto-cohérente " **self-consistent** " est obtenue, qui est alors:

$$\text{Max} \| D_M^j - D_M^{j+1} \| < \delta \quad (\text{II.66})$$

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

Enfin, le courant I peut être calculé à l'aide de [41]:

$$I = \frac{e}{h} \int dE \text{Tr} [\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R] (f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)) \quad (\text{II.67})$$

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

$$T(E, V) = \text{Tr} [\Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^R] \quad (\text{II.68})$$

II.11 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 a priori à n'importe quel atome ou groupement d'atomes, en particulier les réseaux cristallins. En principe la méthode de Kohn-Sham permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique associé à un ou plusieurs atomes en tenant compte de l'ensemble des électrons du système ; ce type de calcul est dit "tout électrons". En pratique, on cherche souvent à limiter le nombre de fonctions d'onde $\phi_j(r)$ (donc d'électrons) à prendre en compte pour diminuer les temps de calcul tout en gardant une description physique acceptable du gaz électronique.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [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, Pyhs. 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. Moino, 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. Zeische 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).
- [30] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995).
- [31] H. Haug and A. P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors* (Berlin, 1996).
- [32] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James, *J. Phys. C* 5, 21 (1972).
- [33] J. Ferrer, A. Martín-Rodero, and F. Flores, *Phys. Rev. B* 38, 10113 (1988).
- [34] S. Sanvito, C. J. Lambert, J. H. Jefferson, and A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. B* 59, 11936 (1999).
- [35] A. R. Rocha, V. M. G. Su'arez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, *Phys. Rev. B* 73, 085414 (2006).
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [37] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [38] L. Kadanoff and G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (W.A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1962).
- [39] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* 20, 1018 (1965).
- [40] D. Fisher and P. Lee, *Phys. Rev. B* 23, 6851 (1981).
- [41] Y. Meir and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2512 (1992).

Chapitre III

Discussion et Interpretation des Résultats

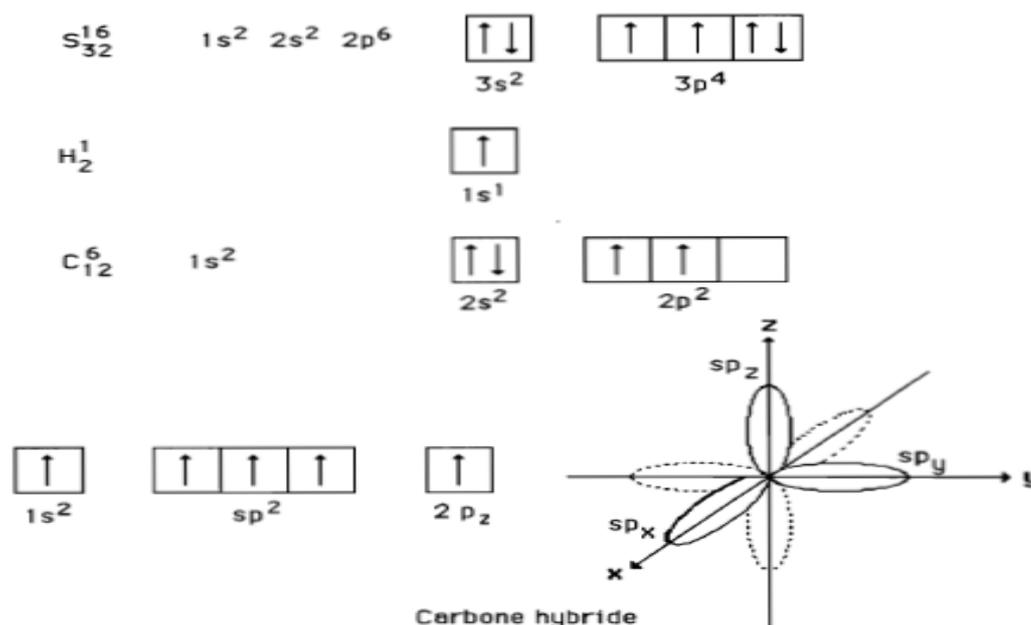
III.1 Introduction

Dans les dernières années, les dispositifs électroniques moléculaires ont attiré beaucoup d'attention. plusieurs types des dispositifs électroniques moléculaires même des dispositifs à une seule molécule organique comme C60 [1, 2, 3,4], les polymères conjugués [5,6], clusters [7], les nanotubes de carbone (NTC) [8,9], et nano-rubans graphène (GNRs) [10,11] ont été largement étudiés et appliqués dans la fabrication de dispositifs à l'échelle de nanomètre. Dans ces dispositifs, des effets intéressants quantiques tels que les caractéristiques de seul-électron " *single-electron characteristic* " [12], le blocage de Coulomb [13] et de rectification moléculaire [14,15] ont été trouvés théoriquement et expérimentalement. En particulier, les molécules de polymère comme oligo (phénylène ethnylene) (OPE) [16,17] et le poly (para-phénylène éthynylène) (PPE) [5,18] ont été largement étudiés en raison de leur haute conductivité. Hu et al. ont également réussi à fabriquer une jonction polymère auto-assemblés moléculaire basée sur TA-PBE d'environ 18 nm de longueur et ils ont constaté que la courbe I-V de cette jonction moléculaire a quelques fonctionnalités très périodiques, reproductible, et identique par étapes graduée lorsque la polarisation est supérieur à 3 V [18]. À partir des travaux précédents [19,20], il est démontré que la conductivité diminue avec l'augmentation de la longueur des molécules. Alors on peut se demander si le transport électronique est affecté par la structure nanométrique des molécules et quels sont les paramètres nanoscopique qui gouvernent le transport à cette échelle. Pour répondre à cette question, dans le présent chapitre, en se basant sur la DFT, on étudiera les propriétés structurales et électroniques des systèmes unidimensionnels comme le polythiophène, ensuite en se basant sur le formalisme de la fonction de Green hors équilibre on étudiera le transport dans la jonction moléculaire constitué de $n = 6$ de monomère de polythiophène placées en contacte avec deux électrodes de même matériaux. Finalement, on aboutira par conclure les points essentiels qui résumant en tout le travail de ce chapitre.

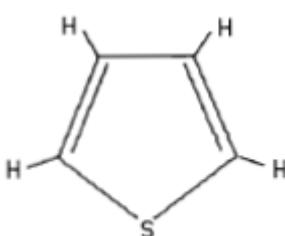
III.2 Structure du polymere

III.2.1 Structure électronique et structure de la chaîne

Le thiophène est un composé hétérocyclique dont la formule chimique est C_4H_4S . La configuration électronique des atomes constitutifs est la suivante:



L'atome de carbone se trouve souvent dans un état d'hybridation Sp^2pz où les orbitales sp^2 sont dans le même plan et l'orbitale Pz est perpendiculaire à ce plan. Une des orbitales hybrides Sp^2 se recouvre avec les orbitales $3px$ et $3py$ 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). D'où la structure suivante de la molécule:



Le thiophène a été polymérisé pour la première fois par voie chimique par Yamamoto et col [21] en 1980, puis par voie électrochimique par Kaneto et col [22] d'une part et Garnier et col [23] d'autre part en 1982. Le polythiophène (qu'on notera par la suite PT) est constitué d'une chaîne carbonée analogue à celle du cis-polyacétylène, stabilisée par le soufre. Sa structure électronique est la même que celle du thiophène, sauf dans le nombre des liaisons des atomes de carbone et d'hydrogène. Un cycle de polythiophène a 4 atomes de carbone, 2 atomes d'hydrogène et un atome de soufre. L'enchaînement idéal des hétérocycles en position α (Figure III.1a)

autorise une délocalisation électronique par conjugaison sur l'ensemble de la chaîne. Il existe deux possibilités pour construire une structure alternée de simple et double liaison pour le PT. Les deux configurations (Figure III.1b) n'ont pas la même énergie.

Pour le PT la liaison se fait en trans (Figure III.2a) et la chaîne est plane [24]. Pour le Poly (méthyl-3-thiophène) (PMeT), la liaison se fait en cis (Figure III.2b) et.

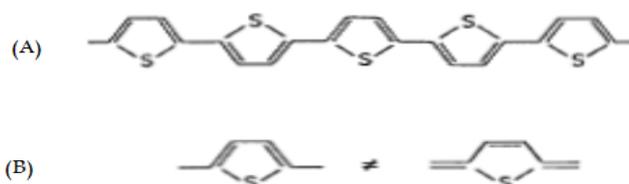


Figure III.1: a - Structure parfaite de la chaîne du polythiophène
b - Les deux configurations possibles du polythiophène

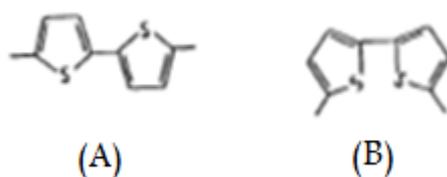


Figure III.2 : Modes de liaisons cis (a) et trans (b) du polythiophène

III.2.2 Structure cristallographique

L'étude cristallographique par diffraction des rayons X, met en évidence une structure totalement amorphe du PT. Cependant l'association du PMeT à l'ion CF_3SO_3^- conduit à un polymère partiellement cristallin [25]. Le taux de cristallinité ne dépasse guère 5%. La symétrie observée par diffraction des rayons X suggère un réseau hexagonal de paramètres $a = 0.95 \text{ nm}$ et $c = 1.22 \text{ nm}$.

Le PT obtenu par voie chimique (sous forme de poudre) a un meilleur degré de cristallinité. Un recuit thermique [26] 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 [26] :

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 $\beta=96^\circ$. Dans ces réseaux, il y'a deux chaînes de PT par maille élémentaire ; l'axe de ces chaînes est parallèle à l'axe c du réseau.

III.3 Structures étudiées

Pour mettre en point le transport intra-chaîne, on a proposé d'utiliser une structure orthorhombique des paramètres A, B, C où A, B sont placés suivant les axes x et y très larges pour éviter toutes interactions inter-chaînes. Tandis que le paramètre C est placé suivant l'axe de transport 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 de liaisons cis placés au milieu de la cellule (Figure III.3)

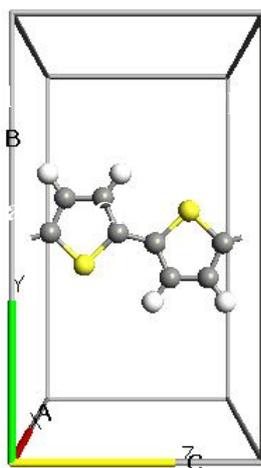


Figure III.3 : Représentation schématique de la structure PL étudié

III.4 Les détails de calcul

Dans ce mémoire, les calculs ont été réalisés en utilisant un code appelé SIESTA [27, 28, 29] qui a été choisi en raison de leurs efficacités de simuler des systèmes contenant des centaines des atomes. Le terme SIESTA (acronyme de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [27, 28, 29] désigne à la fois une méthode, et son implémentation numérique pour réaliser des calculs de structure électronique et de dynamique moléculaire ab-initio. La méthode SIESTA est basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la

Densité « DFT » dans l'approximation des pseudo-potentiels. Toutefois au lieu d'être développée sur une base d'ondes planes la fonction d'onde est développée sur une base d'orbitales atomiques.

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

- Précision de la description de la structure électronique dans la DFT

- Fonctionnelle de Harris « HARRIS » (non auto-cohérente)

- On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- Approximation locale de la densité « LDA »

- Base de développement des orbitales pseudo-atomiques

- Double orbitales radiales + orbitales de polarisation « DZP »

- Les pseudo-potentiels sont manipulés sur une grille définie dans l'espace réel et dont la finesse est déterminée par un paramètre appelé MeshCutoff.

Celui-ci peut être relié à la transformée de Fourier du pseudo-potential par la relation :

$\text{MeshCutoff} = (q_{\text{max}})^2$ où q_{max} est le vecteur d'onde maximum de l'onde plane dans l'espace réciproque.

Durant ces tests nous avons testé l'influence de ce paramètre pour des valeurs comprises entre 5 et 150 Rydberg.

III.4.1 pseudo-potentiels

Au début du travail de cette thèse nous commençons par générer de pseudo-potentiels pour les atomes de carbone, d'hydrogène et de soufre, Pseudo-potentiels que nous pensons capables de décrire convenablement les propriétés structurales des polymères conjugués. La génération de pseudo-potentiels utilisables dans des calculs effectués avec le code SIESTA se fait à l'aide du code ATOM (livré avec le code SIESTA).

Des pseudo-potentiels à norme conservée [30, 31, 32] sont utilisés sous la forme purement non-locale du formalisme de Kleinman-Bylander [33] pour décrire les états de coeur. Les principaux paramètres à prendre en compte lors de la création d'un pseudo-potential sont les rayons de coupure des différentes orbitales atomiques. Ces rayons de coupure ($rc(s)$, $rc(p)$, $rc(d)$...) permettent de définir la frontière entre la « douceur » et la transférabilité du pseudo-potential. Plus rc est grand et plus le pseudo-potential est « doux », inversement plus rc est petit et plus le

pseudo-potential est « dur ». Le jeu de pseudo-potentiels C/H/S ayant permis d'obtenir les résultats les plus probants quant à la description de la structure du polythiophène de formule $(C_4H_3S)_n$ est présenté dans la (Figure III.4):

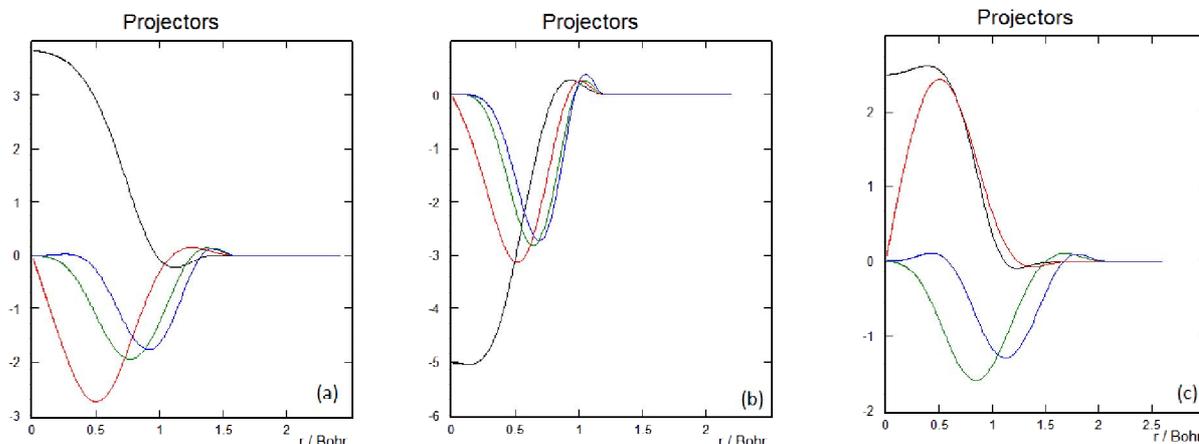


Figure III.4 : La projection des orbitales de valence s,p,d,f des atomes
a) le carbone ,b) l'hydrogène, c) le Soufre

III.4.2 Les orbitales pseudo-atomiques

Dans le cadre de l'utilisation de SIESTA, la fonction d'onde du système est développée sur une base localisée par une combinaison linéaire 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 [34] de la méthode de séparation des orbitales de valence ou « split-valence » [35] usuelle en chimie quantique, on parle alors de bases d'orbitales multiples. Les bases standard disponibles avec le code sont les bases simples et doubles sur lesquelles peuvent se greffer des orbitales de polarisation en rajoutant à la couche de valence des fonctions de nombre quantique 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 [36]).

III.5 Test de convergence

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre MeshCutoff et le nombre de points K assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de MeshCutoff égale à 150 Ry et on varie les valeurs du nombre de points k allant de 2 à 30, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure III.5) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points K. Cette courbe nous

montre que l'énergie totale converge dans les limites de 15 points dans la première zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation LDA voir (tableau III.1).

Après la détermination du nombre de points K, on fixe cette dernière à la valeur de 15 et on varie MeshCutoff de 5 à 150 à pas de 5 Ry, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure III.6) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de MeshCutoff. Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 100 en utilisant l'approximation LDA.

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

polythiophène			
les rayons de coupure	S	C	H
rc(s)	1.7	1.6	1.2
rc(p)	2.2	1.6	1.2
rc(d)	2.2	1.6	1.2
rc(d)	2.2	1.6	1.2
Méthode de calcul de l'échange-corrélation de Pseudo-Potentiel	ca : pour "Ceperley-Alder LDA"		
K-Points	15		
Energie de Cutoff	100		
Configuration électronique	C: [He]2s ² 2p ² S : [Ne] 3s ² 3p ⁴ H : 1s ¹		

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

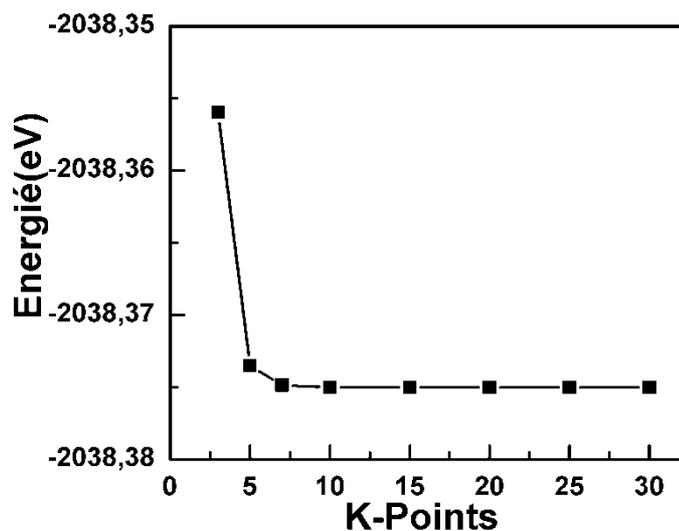


Figure III.5 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.

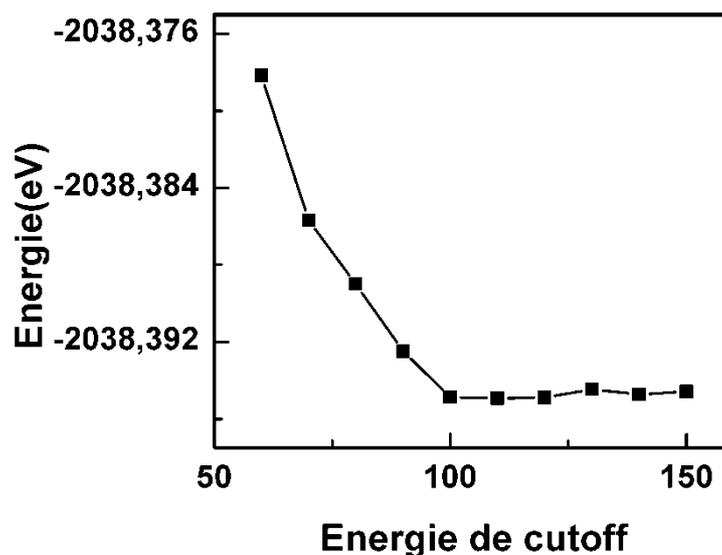


Figure III.6 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction de l'énergie de Cutoff en utilisant la LDA.

III.6 Propriétés structurales du polythiophène.

III.6.1 Introduction

L'étude des propriétés structurales du matériau étudié est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. La détermination de

ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques, et transport électrique.

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode Pseudo-Potentiel décrite précédemment avec l'approximation LDA.

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [38] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \right] \times \left[B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 , B et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La (Figure III.7) montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire.

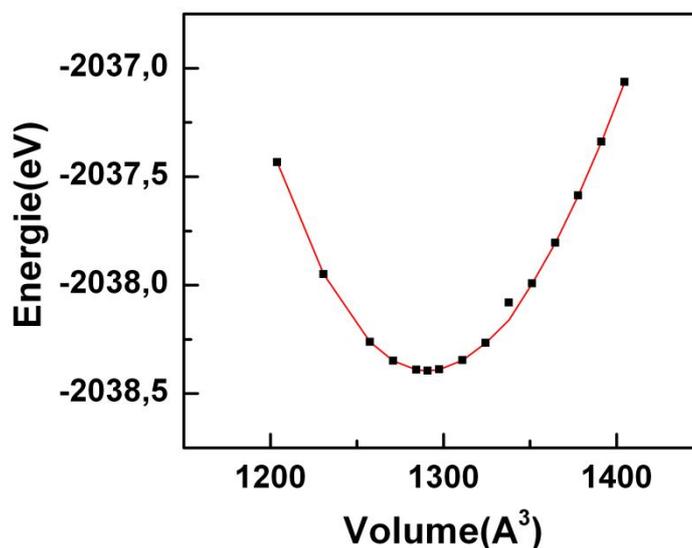


Figure III.7 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Polythiophène.

Les paramètres structuraux de maille, le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' et le volume minimal V_0 est calculé par la approche (LDA) sont regroupés dans le (tableau III.2)

$V_0(\text{Å}^3)$	$A(\text{Å})$	$B(\text{Å})$	$C(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'
1291,05	12.04	13.89	7.72	156	4.70

Tableau III.2: Les propriétés structurales du Polythiophène, volume minimal V_0 paramètre du réseau d'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 , sa dérivé B' .

III.7 Propriétés électroniques du polythiophène

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Pour l'étude des propriétés électroniques de notre matériau nous avons utilisés la méthode (P-P) avec l'approximation LDA.

III.7.1 Bandes d'énergie

Nous avons calculé les bandes d'énergies du polythiophène le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. L'espace du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie : Γ (0, 0, 0), Z (0, 0, 1/2), Y (0, 3/4, 0), ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points .

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.

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, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La structure de bande électronique du polythiophène en utilisant un calcul relativiste et l'approche LDA est illustrée dans la (Figure III.8

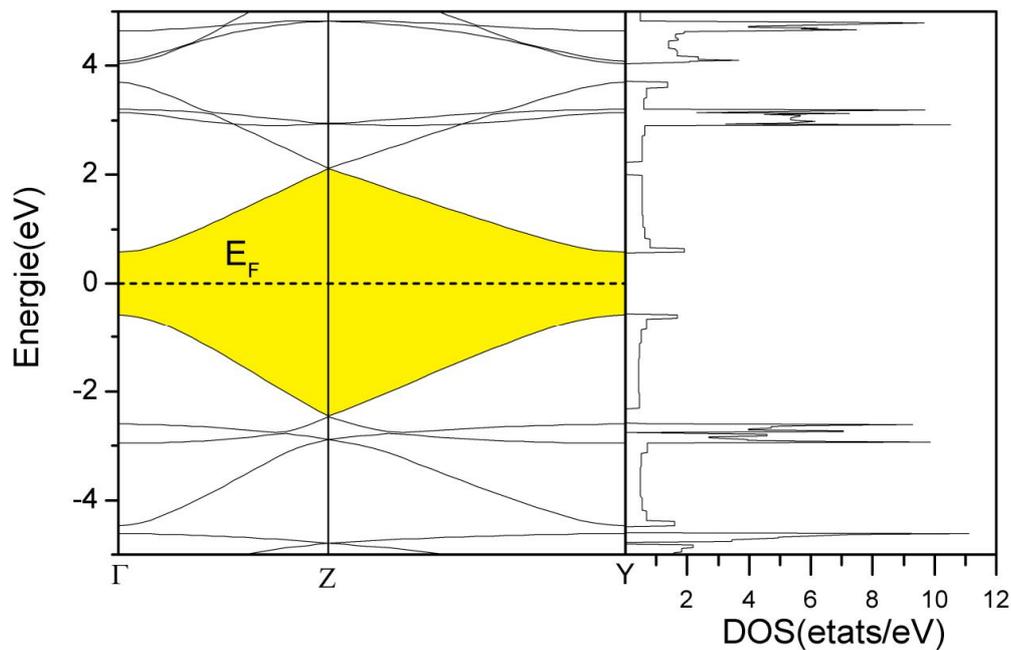


Figure III.8 : Structure de bandes et densité d'état total de polythiéphène, obtenue par l'approximation LDA.

Les résultats des importants gaps d'énergies direct et indirect et la hauteur de la bande de valence (HOMO) obtenus à $P=0$ GPa, en utilisant la valeur optimisée du paramètre de maille, sont regroupés dans le tableau III.3.

Pseudo-Potentiel	
polythiéphène	Gap (eV)
Direct	
Γ - Γ	1.2
Z-Z	4.572132
Indirect	
Γ -Z	2.6919255
L-Y	3.0319761

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

A partir des résultats trouvés, on peut constater que la valeur du gap égale 1.2 eV, ce qui montre que le polythiophène est un semi-conducteur malgré le LDA sous-estime le gap d'énergie [39,40].

III.7.2 Les densités d'états (DOS)

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

$$g(E) = g^{\text{out}}(E) + \sum_{l,t} g_l^t(E) \quad (\text{III.3})$$

Où $g_l^t(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la sphère t , caractérisé par les harmoniques sphérique avec le nombre quantique azimutal. De la même façon, $g^{\text{out}}(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E , qui réside dans la région interstitielle.

Dans le but d'étudier seulement les états qui contribuent au transport et de minimiser le temps de calcul au même temps, On se limite ici à un intervalle de l'énergie de -5 à 5 eV autour de niveau de Fermi. Les calculs des densités d'états totales et partielles obtenus à partir de la méthode Pseudo-Potentiel avec l'approximation LDA, sont représentées dans les (Figures III.9,III.10).

La densité d'état est caractérisée par deux régions essentielles : la bande de valence HOMO et la bande de conduction LUMO. A partir des densités d'état partielles, on a pu définir le caractère de chaque région de polythiophène. On commence par examiner les densités d'états totales et partielles:

Dans la (Figure III.9) la densité d'états totale et partielle (canal s, p et d) est représentée. On peut conclure à partir de cette figure que la contribution due au canal p est dominé dans tout le domaine d'énergie considéré. Notamment dans l'intervalle d'énergie proche de LUMO et HOMO au transport a lieu. Tandis que la contribution due au canal s n'apparaît que dans le domaine d'énergie $E < -4.5$ et $E > 2.8$ très loin d'orbitales LUMO et HOMO ce qui confirme que le canal s ne contribue pas réellement au transport. Cependant la canal d apparaît dans le domaine des hautes énergies très loin de LUMO. Alors on peut conclure que ce canal contribue

au transport dans le cas où la tension appliquée est assez forte pour décaler plus le quasi-niveau de Fermi vers ces orbitales.

Afin de montrer la contribution de chaque atome aux canaux p (recouvrement des orbitales p_x, p_y, p_z des atomes C,H,S) dans la (Figure III.10) on a tracé la densité d'états partielle des canaux s, p et d de chaque atome C,H,S. A partir de cette figure on peut conclure que la contribution des orbitales p des atomes de l'hydrogène aux canaux p est négligeable dans tout le domaine d'énergie considéré ici. Tandis que dans le domaine d'énergie $-2.5eV < E < 2eV$ autour de niveau de Fermi les orbitales p des atomes de carbone sont dominés. La plus part des contributions des orbitales p des atomes de S au canaux p sont apparus sous forme des pics autour des énergies $E = 4.6eV$, $E = -2.9eV$, $E = 3eV$ et $E = 4.7eV$

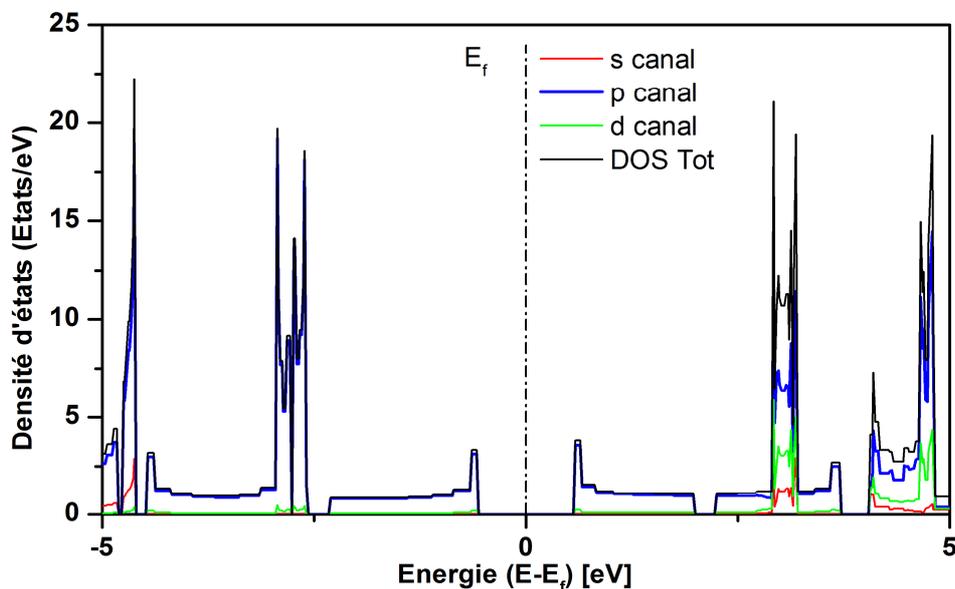


Figure III.9 Densités d'états totale et partielle pour chaque canal s,p,d du polythiophène.

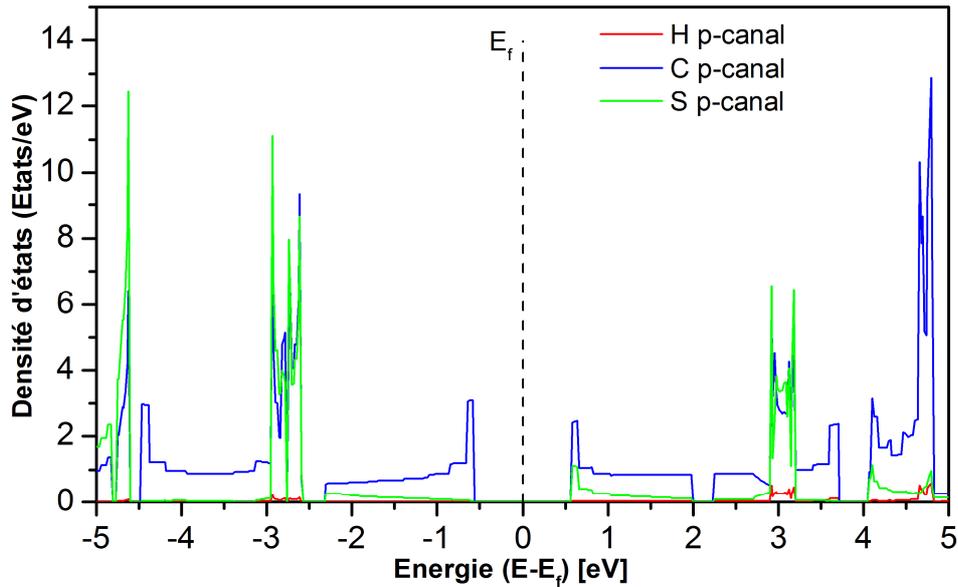


Figure III.10 Densité d'états partielle p pour chaque atome C, H, S du polythiophène.

III.8 Etude de transport

III.8.1 description du dispositif

La technique NEGF utilisée pour étudier le transport électronique emploie des systèmes à deux sondes « two-probe system » dans lesquels une région centrale dispersive est mise en contact entre deux électrodes de même matériau ou matériau différent par exemple des électrodes en métal. La (Figure III.11) représente un système à deux sonde où les trois régions (électrode gauche - région centrale dispersive- électrode droite) sont réalisées de même matériau le polythiophène. Des conditions aux limites périodiques sont imposées dans le plan perpendiculaire à l'axe de transport (z) où les molécules de polythiophène sont orientées. La région centrale contient 6 unités de cellule primitive c'est à dire 6 monomères avec une longueur totale de $23,16\text{\AA}$. La longueur de la région centrale est assez suffisante pour éviter un changement abrupt dans la structure électronique dû aux effets des électrodes sur la région centrale (Figure III.11)

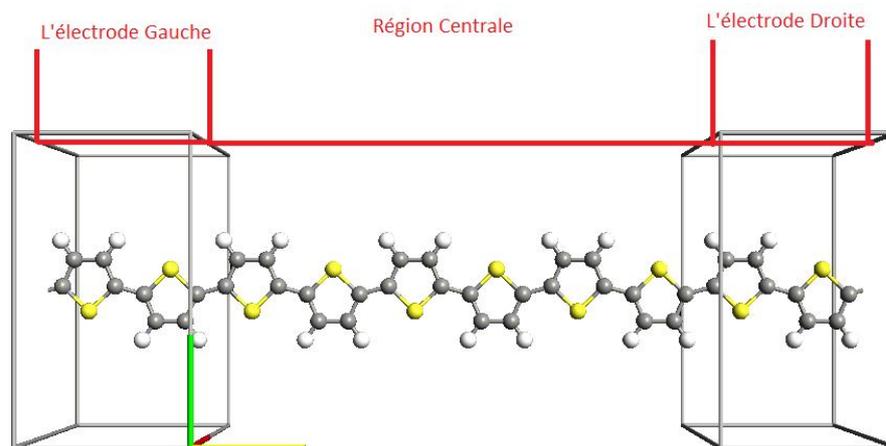


Figure III.11 : Représentation de dispositif utilisé pour calculer le transport

III.8.2 Transport à l'état d'équilibre.

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

Pour fournir une compréhension intuitive du phénomène de transport, la densité d'états du système à une tension nulle $V_b = 0$ est présentée sur la (Figure III.12) Les plus basses orbitales de conduction LUMO et plus hautes orbitales de valence proviennent principalement des états π et π^* des atomes de carbone qui constituent le squelette de la chaîne du polythiophène. Le polythiophène parfaitement 1D a un gap direct ayant une valeur 1,20 eV. Dans le but de comparer l'allure de la densité d'états avec l'allure du coefficient de transmission, on a tracé dans la même (Figure III.12) le coefficient de transmission $T(E)$ pour la même valeur de $V_b = 0$ avec une échelle plus grande. A partir de cette figure on peut voir que le spectre de transmission imite apparemment la densité d'états de polythiophène. Le coefficient de transmission est nul dans une région de largeur 1,20 eV situé autour du niveau de Fermi, coïncidant avec la bande interdite de polythiophène. De même, le comportement de la marche graduée apparaît dans le spectre de la transmission est relié avec les canaux conducteurs disponibles dans les bandes d'énergie. Alors Le coefficient de transmission est proportionnel au nombre des canaux ou nombre de modes disponibles. Les pics observés dans le spectre de transmission aux positions $E = -4.7eV$, $E = -2.9eV$, $E = 3.1eV$, $E = 4.8eV$ sont coïncide avec les pics observés dans le DOS aux même positions (Figure III.12)

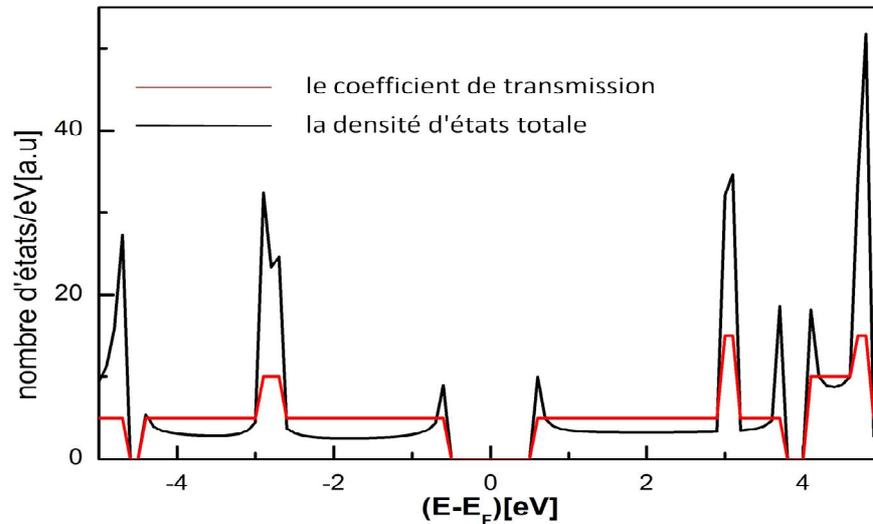


Figure III.12 : La densité d'états totale (la ligne noire) le coefficient de transmission (la ligne rouge)

III.8.3 Transport hors équilibre.

Le courant en fonction de la tension de polarisation appliquée V_b est présenté dans la (Figure. III.13). Pour ce type de calculs, nous avons augmenté V_b par un pas de 0,1 V et nous avons utilisé la matrice de densité convergée de l'étape précédente comme une estimation initiale pour la prochaine étape. Alors il est clair de cette figure que le courant commence à passer dans le système à partir d'une valeur seuil $V_S = 1.2V$, au-delà de cette valeur le courant commence à augmenter presque linéairement avec la tension appliquée. Ce phénomène est peut être expliqué de la manière suivante : L'application d'une tension de polarisation V_b déplace le niveau de Fermi de l'électrode gauche E_{Fg} par rapport au niveau de Fermi de l'électrode droite E_{Fd} par une valeur $\Delta E_F = E_{Fg} - E_{Fd} = eV$. Le courant commence à circuler lorsque le sommet de la bande de valence HOMO d'électrode gauche est aligné avec le minimum de la bande de conduction LUMO de l'électrode droite, ce qui est confirmé par le spectre de transmission $T(E, V_b)$ pour les valeurs de polarisation faible (Figure III.14) où $T(E, V)$ ne modifie pas beaucoup avec la tension, car il s'agit d'un système uniforme et aucune migrations importantes de charge permanentes devrait se produire. Ce phénomène est évident à partir de la réponse linéaire du courant à la tension de polarisation pour des valeurs de $V_b > 1.2$ eV. Comme le calcul du courant est très coûteux en temps, la gamme de polarisation utilisée dans ce calcul est limitée de 0 à 2.5 V. Alors dans le but de comprendre l'effet de polarisation sur le système, on a représenté dans la (Figure III.14) les spectres de transmission pour des tensions de polarisation de 0.6V, 1.2V, 1.6 et 2.2V Comme le montre cette figure, L'intervalle de transmission autour de niveau

de Fermi pour une tension de polarisation s'élargit en augmentant la tension de polarisation ainsi qu'un pic autour du niveau de Fermi apparaît et il s'accroît avec la tension de polarisation.

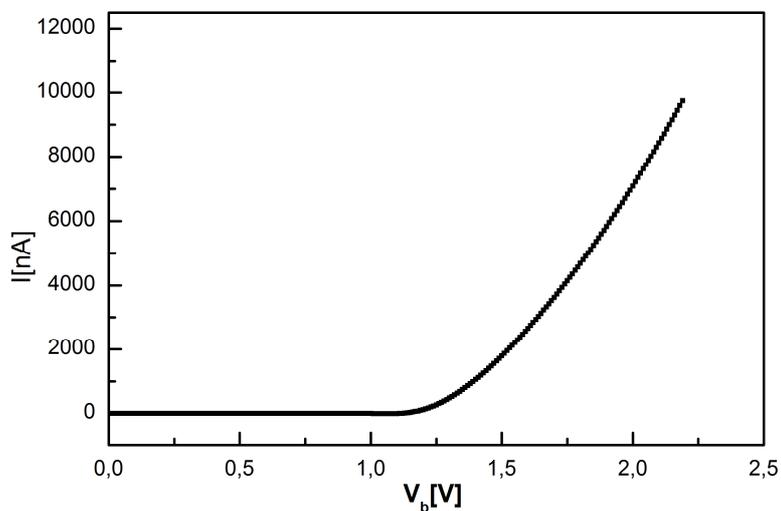


Figure III.13 : Le courant en fonction de la tension de polarisation v_b de la jonction du polytiophène.

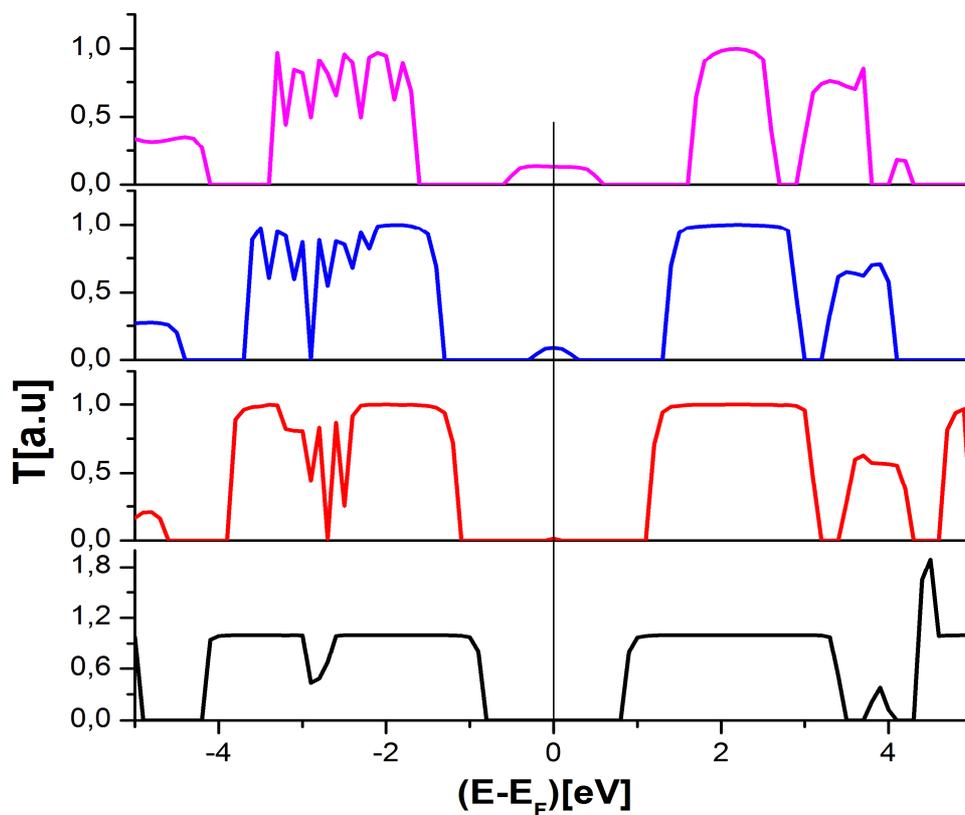


Figure III.14 : le spectre de transmission $T(E, V_b)$ pour les valeurs de polarisation la ligne noire $V_b=0.6$ V, la ligne rouge $V_b=1.2$ V, la ligne bleue $V_b=1.6$ v, la ligne violette $V_b=2.2$ V

Comme il est décrit précédemment, le courant est calculé à partir de la formule $I(V) = 2e/h \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)] T(E, V)$ où μ_L et μ_R sont les potentiels chimiques des électrodes gauche et droite respectivement. La région énergétique qui se trouve entre μ_L et μ_R est appelé fenêtre énergétique ou intégrale fenêtre [41]. Alors le courant est déterminé par $T(E, V)$ qui se trouve dans cette fenêtre, plus exacte seul les canaux dont l'énergie qui appartiennent à cette fenêtre énergétique peuvent contribuer au transport. Alors l'application d'une tension de polarisation V décale les bandes d'énergie de l'électrode gauche vers le haut par une valeur $eV/2$ par rapport à la région centrale et décale aussi les bandes d'énergie de l'électrode droite vers le bas par une valeur $-eV/2$ par rapport à la région centrale (Figure III.15). Seul quelques canaux qui sont proches de niveau de Fermi entrent dans la fenêtre énergétique $\mu_L - eV/2 < E < \mu_R + eV/2$ et contribuent réellement au transport. En augmentant la tension de polarisation à la limite où le sommet de la bande de valence HOMO d'électrode gauche est aligné avec le minimum de la bande de conduction LUMO de l'électrode droite le courant augmente linéairement avec la tension et ça peut être dû à l'augmentation de nombre des canaux qui entre dans la fenêtre énergétique. Cela est vrai pour les tensions de polarisation que nous avons considéré dans cette étude.

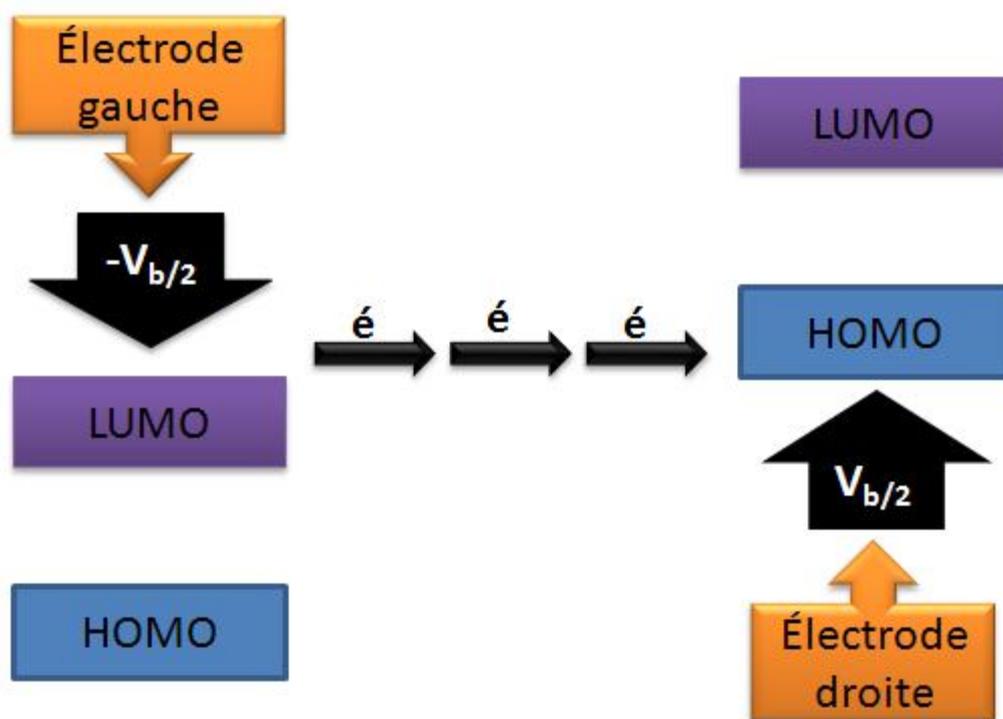


Figure III.15 : Diagramme de niveaux d'énergie électrode -molécule- électrode quand l'électrode gauche est porté à une polarisation négative et l'électrode droite est porté à une polarisation positive

III.8.4 Analyse de spectre de transmission

Dans le but de comprendre l'origine des pics observés dans le spectre de transmission et son rôle dans le courant électrique dans le système, on a proposé d'analyser le spectre de transmission pour une tension de polarisation $V_b = 2.2V$ choisi arbitrairement d'un interval de $[1.2V - 2.2V]$. Dans la (Figure III.16) on tracé la densité d'états projetée PDOS totale et la PDOS pour les trois canaux s, p, d de tous les atomes H, C, S pour $V_b = 2.2V$ et dans le but d'étudier le rôle des orbitales moléculaires (les canaux) dans le coefficient de transmission, on a tracé dans la même figure et pour la même valeur de $V_b = 2.2V$ le coefficient de transmission $T(E)$ avec une échelle plus grande (Figure III.16).

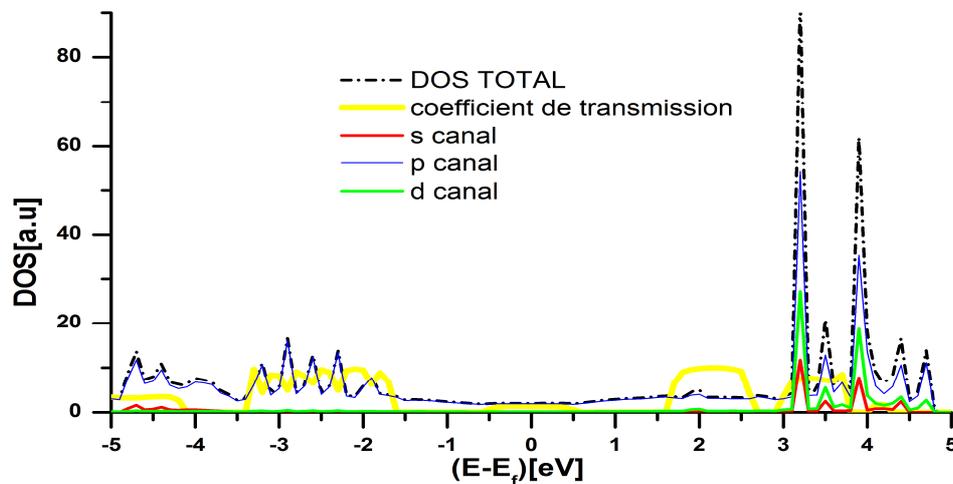


Figure III.16 : La Densités d'états totale et partiel pour chaque canal s,p,d du polythiophène et le spectre de transmission $T(E, V_b)$ pour la valeurs de polarisation $V_b=2.2V$.

La première remarque qui vraiment attire l'attention est les grandes valeurs du coefficient de transmission qui sont coïncide avec les pics dans le PDOS total. La deuxième remarque est les courbes de PDOS totale et le canal p qui sont presque superposées ce qui nous conduit de conclure que le courant est transporté principalement par l'orbitale p. Cependant dans le domaine d'énergie $[-3.4eV, 1.4eV]$ tous les pics observés sont situés au-dessous de niveau de Fermi. Alors dans cette gamme d'énergie le transport est assuré par la bande de valence HOMO, plus exacte seulement les orbitales liantes p qui intervienne dans cette gamme (Figure III.16). Tandis que les pics élargie de $T(E)$ observé dans le domaine d'énergie $[1.6eV, 2.6eV]$ correspond à la bande de conduction LUMO. Dans ce domaine toujours le transport est assuré par les orbitales anti-liantes p. Cependant la contribution des orbitales s et d n'apparaît que de le domaine $[3.2eV, 4.8eV]$ d'énergie haute ce qui les rendent non utiles dans le transport dans le domaine de tension de polarisation utilisé ici. Finalement on peut conclure que le courant est principalement

passé par des canaux formés principalement par le recouvrement des orbitales p des atomes carbone ce qui est confirmé par les chemins du courant représentés dans la (Figure III.17) pour une valeur de polarisation $V_b=2.2V$. On note que ces chemins sont obtenus à partir des vecteurs propres de la matrice de l'opérateur transmission où les valeurs propres représentent l'intensité de courant de ces chemins.

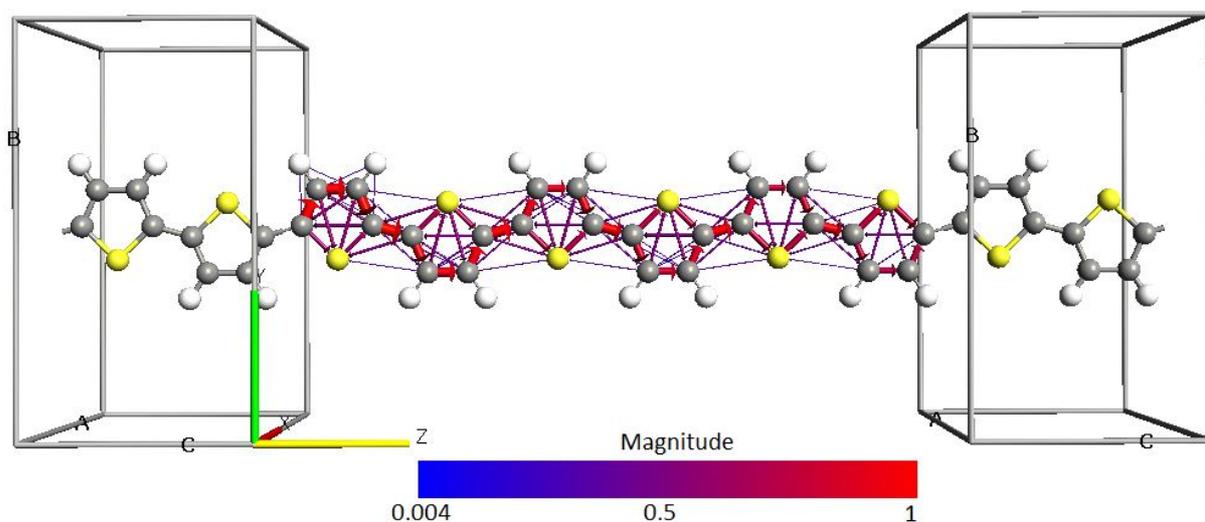


Figure III.17 : Les chemins du courant (probabilité de la densité du courant) pour une valeur de polarisation $V_b=2.2V$

III.9 Conclusion

Dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), les calculs ont été effectués en utilisant, la méthode de Pseudo-Potentiel (P-P), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé ; l'approximation de la densité locale (LDA). Ce choix a été fait à partir de littérature où tous les auteurs ont utilisé l'approximation LDA pour les matériaux polymères.

Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille (a_0), sont calculées en utilisant une cellule des paramètres B, C suivant les axes x et y très larges pour éviter toutes interaction inter-chaines. Tandis que dans l'axe de transport z où la molécule est orientée on a appliqué les conditions aux limites périodiques pour former une chaîne parfaitement linéaire. Dans l'étude des propriétés électroniques de polythiophène, la valeur de gap d'énergie calculée montre que le polythiophène est semiconducteur et montre aussi que le polythiophène possède un gap direct au point de haute symétrie Γ qui correspond à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Les courbes des densités d'états obtenues montrent que celles-ci sont principalement constituées des états p de l'atome (C) ainsi une contribution remarquable des états s dans la région des énergies inférieure de la bande de valence HOMO et dans la région supérieure de la bande de conduction, tandis que les états d n'apparaissent que dans la région supérieure de la bande de conduction LUMO.

En appliquant le formalisme des fonctions de Green hors équilibre avec la fonctionnelle de densité, nous avons étudié la jonction moléculaire constituée de 6 monomères placés entre deux électrodes de même matériau. Alors ce système décrit bien un matériau constitué des chaînes parfaitement linéaires et parallèles. Comme prévu, le courant commence à circuler dans le système lorsque la tension de polarisation dépasse une valeur seuil coïncide avec le gap de matériau. Au-delà de cette valeur le courant augmente d'une manière quasi-linéaire avec la tension V_b . On se base sur l'analyse de la densité d'états projetée (LDOS) combinée avec le coefficient de transmission $T(E)$, on a constaté que les orbitales moléculaires dont l'énergie située dans la fenêtre énergétique $\mu_L - eV/2 < E < \mu_R + eV/2$ sont responsable du transport électrique. Dans le domaine d'énergies considéré dans ce calcul, on peut conclure que le transport est assuré par le recouvrement des orbitales p des atomes des carbones qui constitués un chemin conducteur le long de la chaîne de polythiophène. Les orbitales s et d ne contribuent aux transports qu'aux domaines de hautes énergies c'est à dire une tension de polarisation grande (réponse non linéaire).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. Petreska, L. Pejov, L. Kocarev, Phys. Rev. B 78 (2008) 045209.
- [2] C. Zhang, M.H. Du, H.P. Cheng, X.G. Zhang, A.E. Roitberg, J.L. Krause, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 158301.
- [3] J. Taylor, H. Guo, J. Wang, Phys. Rev. B 63 (2001) 121104R.
- [4] Z.Q. Fan, K.Q. Chen, Q. Wan, B.S. Zou, W.H. Duan, Z. Shuai, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 263304.
- [5] W.P. Hu, H. Nakashima, K. Furukawa, Y. Kashimura, K. Ajito, C.X. Han, K. Torimitsu, Phys. Rev. B 69 (2004) 165207.
- [6] X.R. Wang, Q. Niu, Phys. Rev. B 59 (1999) R12755.
- [7] Z.X. Dai, X.Q. Shi, X.H. Zheng, X.L. Wang, Z. Zeng, Phys. Rev. B 75 (2007) 155402.
- [8] P. Pomorski, C. Roland, Phys. Rev. B 70 (2004) 115408.
- [9] C.W. Chen, M.H. Lee, S.J. Clark, Nanotechnology 15 (2004) 1837.
- [10] H. Ren, Q.X. Li, Y. Luo, J.L. Yang, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 173110.
- [11] C.Q. Sun, S.Y. Fu, Y.G. Nie, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 18927.
- [12] T.R. Kelly, R.G. Silva, R.A. Silva, Nature 401 (1999) 150.
- [13] Y.Q. Feng, R.Q. Zhang, S.T. Lee, J. Appl. Phys. 95 (2004) 5729.
- [14] R. McCreery, J. Dieringer, A.O. Solak, B. Snyder, A.M. Nowak, W.R. McGovern, S. DuVal, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 10748.
- [15] X.Q. Deng, J.C. Zhou, Z.H. Zhang, G.P. Tang, M. Qiu, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 103113.
- [16] J. Chen, M.A. Reed, A.M. Rawlett, J.M. Tour, Science 286 (1999) 1550.
- [17] G.P. Tang, Z.Q. Fan, X.J. Zhang, Y. Ren, K.Q. Chen, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 175104.
- [18] W.P. Hu, J. Liang, H. Nakashima, Y. Luo, Y. Kashimura, K.Q. Chen, Z. Shuai, K. Furukawa, W. Lu, Y.Q. Liu, D.B. Zhu, K. Torimitsu, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 027801.
- [19] Z. Crljen, A. Grigoriev, G. Wendin, K. Stokbro, Phys. Rev. B 71 (2005) 165316.
- [20] A. Saraiva-Souza, B.G. Sumpter, V. Meunier, A.G. Souza Filho, J.D. Nero, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 12008.
- [21] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto ; J. Polym. Sci: Polym. Lett., 18 ,9 (1980)
- [22] K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi ; Jpn. J. Appl. Phys., 21 , L567 (1982)
- [23] G. Tourillon, F. Garnier; J. Electroanal. Chem., 135,173 (1982)

- [24] G. Tourillon ; in "Handbook of Conducting Polymers" , edited by T.A.Skotheim (Dekker New York ,1986) vol. 1, p.293
- [25] G. Tourillon, F.Garnier ; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 121,349 (1985)
- [26] Z. Mo, KB. Lee, Y.B. Moon, M. Kobayashi, A J. Heeger, F. Wuld ;Macromolecules, 18,1972 (1985)
- [27] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Phys. Rev. B, 53(16) :R10441–R10444 (1996).
- [28] Sánchez-Portal D., E. Artacho, and J. M. Soler. J. Phys.: Cond. Mat., 8(21) :3859–3880 (1996).
- [29] 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).
- [30] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Phys. Rev. Lett., 43(20) :1494–1497 (1979).
- [31] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Phys. Rev. B, 26(8) :4199–4228 (1982).
- [32] N. Troullier and J. L. Martins. Phys. Rev. B, 43(3) :1993–2006 (1991).
- [33] L. Kleinman and D. M. Bylander. Phys. Rev. Lett., 48(20) :1425–1428 (1982).
- [34] E. Artacho, Sánchez-Portal D., Ordejón, A. García, and J. M. Soler. Phys. Stat. Sol. b, 215(1) :809–817 (1999).
- [35] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki.
- [36] P. Pulay : Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. Molecular Physics, 17(2):197 – 204, 1969.
- [38] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [39] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B50, 7279 (1994).
- [40] G. B. Bachelet, N. E. Christensen, Phys. Rev. B31, 879 (1985).
- [41] X.Q. Shi, X.H. Zheng, Z.X. Dai, Y. Wang, Z. Zeng, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 3334

CONCLUSION GENERAL

Dans la première partie de ce travail, nous avons présentés une étude sur les propriétés structurales, électroniques, de polythiophène à l'échelle nanométrique. Les calculs ont été effectués par la méthode Pseudo-Potential qui sont basées sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant les approximations de la densité locale (LDA). Alors on peut résumer les points essentiels de la première partie:

- Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (A_0) et les modules des compressibilités et ses dérivés (B_0 et B'), sont calculées.
- Dans l'étude des propriétés électroniques du polythiophène, les valeurs des gaps d'énergie calculées par l'approche LDA, ont montrés que le polythiophène est un semi-conducteur.
- L'étude de la densité d'états DOS montre que le caractère semi-conducteur de ce matériau provient principalement de recouvrement des orbitales des atomes de carbones.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude du transport à l'échelle nanométrique d'un dispositif constitué d'une chaîne linéaire de polythiophène placée entre deux électrodes, en se basant sur le formalisme des fonctions de Green hors équilibre (NEGF). La théorie de transport résultante est construite sur les fondements rigoureux des statistiques quantiques de non-équilibre. Cette fonction de Green est résolue pour obtenir la densité d'électrons dans le dispositif et le courant sur les bornes dans la limite balistique (réponse linéaire). Dans des conceptions balistiques, le formalisme des fonctions de Green hors équilibre est mathématiquement équivalent à la résolution de l'équation de Schrodinger avec des conditions aux limites ouvertes. Cette dernière résolution nous permet d'obtenir les niveaux d'énergies et les fonctions d'ondes dans la direction du confinement quantique, comme prévu :

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

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

CONCLUSION GENERAL

- Dans le domaine d'énergie considéré, dans ce calcul le transport est assuré par le recouvrement des orbitales p des atomes des carbones qui constituent un chemin conducteur le long de la chaîne de polythèophène.

- Les orbitales s et d ne contribuent au transport qu'au domaine de hautes énergies c'est à dire une tension de polarisation des grandes réponses non linéaires.