

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT
SPÉCIALITÉ: PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Présentée par :
Dahbia AMMI

Intitulée :

*Modélisation des propriétés structurales,
électroniques et optiques des polymères
conjugués PPP et PPV*

Devant le jury d'examen composé de :

Saïd Bouarab	Professeur	U. M. M. T. O.	Président
Abdelhamid Ziane	Professeur	U. M. M. T. O.	Rapporteur
Arezki Mokrani	M. Conférences (HDR)	I. M. N. (France)	Co-rapporteur
Claude Demangeat	Directeur de Recherche	I. P. C. M. S. (France)	Examineur
Mehand Belhadi	Professeur	U. d'Adrar	Examineur
Mourad Zemirli	Professeur	U. M. M. T. O.	Examineur

Soutenue publiquement le Mercredi 03 juillet 2013

Celui qui a la prétention d'enseigner ne doit jamais cesser d'apprendre.

John Cotton Dana

Je dédie ce travail à la mémoire de ma nièce Linda

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Physique et Chimie Quantique de Tizi-Ouzou en collaboration avec l'institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes.

Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur de notre Laboratoire LPCQ, le professeur Saïd Bouarab d'avoir mis à notre disposition les moyens et conditions nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Je remercie également le Directeur de Recherche Claude Demangeat de m'avoir accueillie au sein de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier Serge Lefrant, directeur de l'Institut des Matériaux de Nantes pour son accueil et pour son aide.

Je remercie mon co-encadreur Arezki Mokrani pour ce sujet de thèse stimulant et de m'avoir accueillie pendant un an et demi au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Je le remercie également pour son aide tout au long de ce travail.

Pendant ces années, la présence, les conseils et l'intérêt de mon directeur de thèse Abdelhamid Ziane m'ont été d'une aide précieuse dans la réalisation de ce travail. J'ai largement profité des discussions que j'ai eues avec lui. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude. UN GRAND MERCI.

Je remercie le Professeur Saïd Bouarab pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse. Mes remerciements vont également à mon rapporteur et co-rapporteur, A. Ziane et A. Mokrani, respectivement ainsi qu'aux examinateurs Claude Demangeat, Mourad Zemirli et Mehand Belhadi. Qu'ils trouvent tous mes vifs remerciements.

Les conseils du Professeur Mouloud Benakki ont été d'un grand intérêt pour la réalisation de mon travail. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance. Mes remerciements vont également aux collègues enseignants de notre équipe au Laboratoire LPCQ de Tizi-Ouzou : Messieurs : Zemirli Mourad, Bouzar Hamid, Aziz Chikhaoui et Tazibt Slimane. Ils ont répondu présent à chaque fois, que j'ai eu besoin d'aide.

Que le Professeur Alexandre Le bon de l'université de Brest soit ici remercié d'avoir été le premier avec qui j'ai eu des discussions sur les propriétés optiques de ces matériaux.

Les discussions que j'ai eues avec Chris Ewels, Chargé de Recherche, Jean-Luc Devail, Maître de Conférences et les anciens doctorants, Florian Massuyeau et Abu Yaya Sulay, de l'équipe PMN au sein de l'Institut Jean Rouxel de Nantes ont été pour moi très stimulantes. Vous avez toujours été présents lorsque le besoin s'en faisait sentir. Merci beaucoup. Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui travaillent à l'administration de l'IMN.

Je remercie Claude Daul pour l'éclairage qu'il a apporté à plusieurs concepts qui ne m'étaient pas familiers. Je le remercie aussi pour l'enthousiasme dont il a fait preuve.

Je remercie mon frère Zenia Youcef pour son entière disponibilité et pour toutes les discussions que nous avons eues.

Je remercie le Département de Physique sous la Direction du Professeur Mourad Zemirli et Monsieur Chaâbane Chemrouk pour la signature des autorisations d'absence qui m'ont permis de me déplacer plus sereinement. Qu'ils trouvent ici, ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Mr Omari et Mme Labdaoui ainsi que leurs collaborateurs sans oublier Nacéra secrétaire du Doyen et les personnes qui travaillent à l'administration. Mes remerciements vont aussi à Mr Djaou ainsi qu'aux personnes qui travaillent avec lui. Je remercie aussi Dihia et Souraya, secrétaire et technicienne du LPCQ.

Mes vifs remerciements vont à mon amie Saliha Benakki pour son soutien moral, ses conseils précieux et sa générosité. Merci pour tout.

Leilatoune, Saïd Outioua, Ali Hadj-larbi, Boualem Bourahla, Karima Hammoum, Mokdad Rabah, Berd Mourad, Amar Saal et Samira Amoudache étaient présents à chaque fois que j'ai eu besoin d'eux. Qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissances. Je remercie également Karima Isolah, Bouzar Tounsia, Mme Zenia Linda et Yamina Cheballah. Mes remerciements vont aussi à mes collègues qui ont répondu présent pour des remplacements, je cite : Djouder Madjid, Megchiche Hocine, Nacéra Stiti, Nafaa Ouahiba, Zakia Aït-ElhadjAli, Fatiha Boumedine, Tamine Mokrane.

Je remercie les amis connus en France, Mauricette, ses filles, ses parents, Henri, Michel, Anne et ses parents, Christophe, François, Josette, Anne-marie, ElHocine, Diyana, Alex, Abdelhalim, Mohamed et Lahouari ... Merci pour les moments agréables et pour votre soutien.

De peur d'en oublier, je ne citerai pas tous ceux qui m'ont aidée, et j'espère qu'ils me pardonneront.

Je souhaiterai remercier des personnes qui comptent beaucoup pour moi, ma mère, mon père, mes frères et soeurs ainsi que mes nièces et mes neveux, sans oublier mes belles soeurs et mes beaux frères. Mes remerciements vont également à ma belle famille pour leur soutien ainsi que pour les moments agréables qui nous ont réunis tous ensemble. Mes remerciements vont aussi à Samia, Nassima et Dalila.

Enfin, il est très difficile pour moi de parler de toi, Ivan mon chéri. Les paroles ne suffisent pas pour exprimer mes remerciements Merci énormément pour ta patience, ton soutien moral, tes conseils précieux ainsi que pour les corrections et les discussions intéressantes.

Acronymes

PPV :	Poly (Para Phénylène Vinylène)
PPP :	Poly (Para Phénylène)
OLED :	Organic Light-Emitting Diode
OFET :	Organic Field Effect Transistor
SIESTA :	Spanish Initiative for Electronic Simulation of Thousand of Atoms
DFT :	Density Functional Theory
LCAO :	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA :	Local Density Approximation
AE :	All-Electron
APW :	Augmented Plane Waves
LMTO :	Linear Muffin-Tin Orbital
STO :	Slater Type Orbital
GO :	Gaussian Orbital
OPW :	Orthogonalized Plane Wave
LSDA :	Local Spin Density Approximation
SZ :	Single- ζ
DZ :	Double- ζ
TZ :	Triple- ζ
QZ :	Quadruple- ζ
ABINIT :	Ab Initio
DACAPO :	Danish Ab initio Pseudopotential Code
KB :	Kleinman-Bylander
JDOS :	Joint Density Of States
NLCC :	NonLinear Core Correction
SM-OLED :	Small-Molecule Organic Light-Emitting Diode
LCD :	Liquid Crystal Display
MD :	Molecular Dynamics
BLYP :	Becke Lee Yang and Parr
B3LYP :	Becke, Three-Parameter Lee Yang and Parr
HF :	Hartree-Fock
MP2 :	Second-order Møller Plasset Perturbation
TOF-MS :	Time of Flight Mass Spectrometry
GED :	Gas-phase Electron Diffraction

Exp. : Experimental
AM1 : Austin Model 1
cc-pTZ : Correlation Consistent Polarized Triple Zeta
EH : Extended Hückel
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LDOS : Local Density Of States
FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented-Plane-Wave
MM3 : Force Field Molecular Mechanics

Publications

D. Ammi, A. Ziane and A. Mokrani, Torsional effects on the optical properties of PPV and PPP, *Comput. Mat. Sci.* 69 : 344–349 (2013)

Communications

D. Ammi, A. Ziane and A. Mokrani, Theoretical studies of electronic and optical properties of Ply(para phenylene vinylene). Communication présentée à la 3^{eme} Ecole Franco–Maghrébine de Nanosciences : Simulation–Modélisation et applications en Nanosciences (<http://sciences.univ-lemans.fr/Ecole-Franco-Maghrebine-Methodes>), 16–20 Octobre 2011 à l’Université d’Annaba (Algérie). Un prix a été attribuée pour cette communication.

Table des matières

1	Introduction Générale	10
2	Approches numériques	13
2.1	Introduction	13
2.2	Approximations fondamentales	14
2.2.1	L'approximation de Born-Oppenheimer	14
2.2.2	Approximation de Hartree	15
2.2.3	Approximation de Hartree-Fock	16
2.3	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	17
2.3.1	Approximation de la Densité Locale (LDA)	18
2.3.2	Conditions aux limites périodiques	18
2.4	Fonctions de base et pseudopotentiels	19
2.4.1	Fonctions de base	19
2.4.2	Pseudopotentiels	23
2.5	Energie totale du système	28
2.6	Calcul de force et optimisation de structures	29
2.7	Absorption optique et fonction diélectrique	31
2.7.1	Contribution intrabandes ϵ_2^f	32
2.7.2	Contribution interbandes : $\epsilon_2^b(\omega)$	33
2.7.3	Singularités de la constante diélectrique	35
2.7.4	Approche utilisée dans le calcul de $\epsilon_2^b(\omega)$	35
2.7.5	Elargissement Lorentzien des raies des spectres calculés	36
2.8	Code SIESTA	36
3	Généralités sur les polymères	38
3.1	Introduction	38
3.2	Définitions	39
3.3	Structures de base des polymères	40
3.3.1	Composition élémentaire	40
3.3.2	Configuration et Conformation	40
3.3.3	Types de structuration des polymères	41
3.4	Polymères conjugués	42
3.4.1	Structure chimique	43
3.4.2	Structure électronique	43
3.4.3	Structure moléculaire	44
3.4.4	Quelques applications	46

4	Propriétés Structurales des polymères conjugués	49
4.1	Introduction	49
4.2	Propriétés structurales du Styrène	50
4.3	Propriétés structurales des deux conformations du Stilbène	53
4.3.1	Géométrie stable du Stilbène	53
4.3.2	Propriétés structurales du <i>trans</i> -Stilbène	55
4.3.3	Détermination de la conformation fondamentale du Stilbène	56
4.3.4	Propriétés structurales du Stilbène en comparaison avec les résultats de la littérature	57
4.4	Propriétés structurales du PPV et du PPP	59
4.4.1	Détermination du paramètre de maille : Technique de la supercellule	59
4.4.2	Calcul de l'énergie des oligomères	63
4.4.3	Propriétés structurales du PPV	65
4.4.4	Propriétés structurales du PPP	66
4.5	Conclusion	68
5	Propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués	69
5.1	Introduction	69
5.2	Structure électronique des polymères conjugués semi-conducteurs	70
5.3	Poly(para phénylène vinylène) (PPV)	70
5.3.1	Propriétés électroniques du PPV	70
5.3.2	Propriétés optiques du PPV	72
5.4	Poly (para phénylène) (PPP)	75
5.4.1	Propriétés électroniques du PPP	75
5.4.2	Propriétés optiques du PPP	78
5.5	Conclusion	79
6	Conclusion Générale	81

Chapitre 1

Introduction Générale

Il existe dans la nature des matériaux composés de molécules de grandes tailles ayant des propriétés qui sont très différentes de celles des matériaux traditionnels (métaux, verres, ...). Ces matériaux n'ont été fabriqués artificiellement par l'homme que très tard dans l'histoire de la science des matériaux. Ces matériaux, appelés polymères¹, sont aujourd'hui la base de nombreux objets usuels ou à haute valeur ajoutée. Le développement industriel de ces matériaux connus du grand public sous le nom "matières plastiques" (en référence à leurs propriétés mécaniques), s'appuie sur des bases de physique et chimie et a permis de trouver des débouchés dans de larges domaines d'activité. Que ce soit dans le domaine de l'emballage, du textile, ou de la construction, les polymères ont vite remplacé les matériaux traditionnels (papier, laine, coton, métaux, bois ...). Une autre application courante des polymères se situe dans le domaine de l'isolation thermique et électrique. L'utilisation des polymères en tant que conducteurs, qui semblait absurde il y a encore quelques années, est aujourd'hui étudiée de très près par de grands groupes industriels. En ce qui concerne l'étude scientifique de ces matériaux, il faut remonter aux années 1920 pour que Hermann Staudinger fasse accepter par la communauté scientifique la notion de macromolécule. Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formés de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères.

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

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

1. Étymologie : *du grec, pollus : plusieurs, et meros : partie*

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

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

Ce travail est organisé comme suit :

Dans le chapitre 2, nous détaillerons les concepts théoriques utilisés dans notre étude. Une attention particulière sera apportée à la description de la théorie de la DFT et à l'utilisation de base de type LCAO ainsi qu'aux traitements de l'échange-corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA). Le code de calcul utilisé (SIESTA) permet en outre de traiter efficacement des systèmes comportant un nombre élevé d'atomes.

Dans le chapitre 3, nous donnerons quelques généralités concernant les polymères qui permettront de comprendre les concepts utilisés dans les chapitres suivants.

Le chapitre 4 sera lui, dévolu aux calculs des propriétés structurales du PPP, du PPV et de ses oligomères. Les conformations obtenues nous permettront d'aborder le chapitre 5 qui

sera consacré aux calculs des propriétés électroniques et optiques de ces polymères. L'impact des changements conformationnels sera lui aussi analysé.

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

Chapitre 2

Approches numériques

2.1 Introduction

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

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

Bien que les ondes planes soient très utilisées dans les calculs de structures électroniques, à cause de leur flexibilité et de l'existence de plusieurs algorithmes optimisés pour cette base, l'inconvénient majeur lié à leur utilisation est la nécessité d'utiliser un grand nombre d'ondes planes pour reproduire les oscillations de certaines orbitales telles que les orbitales de valence qui oscillent rapidement dans la région de cœur.

Ce problème des états de cœur est résolu par l'utilisation de l'approximation des pseudopotentiels venant de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW). Dans cette approche, on garde la partie ondes planes dans les fonctions de base, et on remplace les électrons de cœur ainsi que les noyaux par un potentiel effectif ressenti par les électrons de valence.

Dans ce chapitre, nous présenterons l'approche théorique sur laquelle repose la méthode de calcul utilisée dans nos simulations : Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA). Après un rappel des principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) utilisée dans le cadre de notre travail à travers le code SIESTA,

nous présenterons les principales caractéristiques des pseudopotentiels ainsi que les fonctions de base écrites sous forme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO).

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

$$\boxed{H\Psi = E\Psi} \quad (2.1)$$

où Ψ et E désignent respectivement la fonction d'onde globale et l'énergie totale du système. L'opérateur Hamiltonien pour un système constitué de M noyaux et de N électrons s'écrit en unités atomiques ($\hbar = 2m = 1$, $e^2 = 2$) comme suit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \Delta_k - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r'_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (2.2)$$

où :

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

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons et celle des noyaux. Les trois termes suivants représentent successivement l'interaction électrostatique attractive entre noyaux et électrons, les potentiels répulsifs dus aux interactions électron - électron et noyau - noyau. On remarque que la présence des termes en $1/r_{ij}$ implique que les coordonnées des différents électrons et noyaux ne peuvent être traitées séparément. Ce problème, connu sous le nom de "problème à N corps", n'a pas de solution analytique. Pour contourner ce problème, nous sommes contraints d'adopter un traitement approché basé sur certaines considérations physiques conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité. Comme par exemple, la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons qui justifie la séparation entre le mouvement des noyaux et celui des électrons appelée l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous allons rappeler les principales approximations fondamentales sur lesquelles reposent la majorité des méthodes *ab initio* pour rendre solubles les problèmes dits "à N corps".

2.2 Approximations fondamentales

2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

En exploitant le fait que le rapport entre la masse de l'électron et celle du proton est très faible, l'équation de Schrödinger (2.1) peut se simplifier en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [4], tient compte du fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes. Dans ce cas, l'Hamiltonien décrit dans l'équation 2.2 peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{k>1}^M \frac{Z_k}{r'_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + V_{ext}(\vec{r}_i) \right) \quad (2.4)$$

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

2.2.2 Approximation de Hartree

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

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i^n \psi_i(\vec{r}_i). \quad (2.5)$$

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

$$\left[-\nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.6)$$

où

$$U_i(\vec{r}) = - \sum_I \frac{2Z}{|\vec{r} - \vec{R}_I|}, \quad (2.7)$$

et

$$V_i(\vec{r}) = \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}', \quad (2.8)$$

avec

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1(j \neq i)}^N |\psi_j(\vec{r})|^2. \quad (2.9)$$

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

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

sortie. Ce cycle est prolongé jusqu'à ce que les grandeurs de sortie et d'entrée soient égales à une précision près, fixée préalablement.

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

2.2.3 Approximation de Hartree-Fock

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

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

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

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

$$\left[-\nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.11)$$

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

$$V_x(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = - \sum_j \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (2.12)$$

Ce potentiel est nul pour des électrons de spins antiparallèles alors que $U_i(\vec{r})$ et $V_i(\vec{r})$ sont les mêmes que ceux qui apparaissent dans l'équation de Hartree (2.6).

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

Le terme d'échange de Fock apparait du fait que les électrons sont des fermions et par conséquent obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Si on considère un système à deux électrons uniquement, on trouvera que le terme d'échange est responsable de la séparation en énergie entre l'état singulet et l'état triplet de la fonction d'onde à deux électrons : on voit alors que l'échange est une interaction magnétique effective entre spins, qui émerge à partir d'une interaction purement électrostatique. Par ailleurs, un calcul perturbatif de l'énergie du système électronique ou l'interaction électron – électron est considérée comme perturbation permet de voir que les termes de Hartree et de Hartree-Fock sont les termes d'ordre le plus bas. C'est dire que l'énergie obtenue à partir de l'approximation de Hartree-Fock n'est

pas exacte. Tous les termes d'ordres supérieurs dans le calcul perturbatif donnent alors une contribution à l'énergie qu'on appelle énergie de corrélation. On peut également définir cette dernière comme étant la différence entre l'énergie totale exacte et celle donnée par l'approximation de Hartree–Fock. L'énergie de corrélation étant inconnue, elle sera paramétrisée dans la théorie de la fonctionnelle de densité dont nous parlerons dans le paragraphe suivant.

2.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

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

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

Théorème 2 : *Cette fonctionnelle est minimale pour la densité d'électrons correspondant à l'état fondamental Ψ_0 .*

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

$$H_s \Psi_i(r) = [-\Delta + V_{eff}(r)] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r), \quad (2.13)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (2.14)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.15)$$

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

$$E = \sum_{i=1}^N \left(- \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \right) - \int V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho], \quad (2.16)$$

avec

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.17)$$

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

2.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

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

2.3.2 Conditions aux limites périodiques

Théorème de Bloch

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

$$[H, T] = 0. \quad (2.18)$$

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

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.19)$$

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

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

Échantillonnage de la zone de Brillouin

L'utilisation des fonctions de Bloch doit être associée à l'intégration sur la zone de Brillouin. Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour un vecteur d'onde \vec{k} de la zone de Brillouin. Pour le calcul des propriétés électroniques du système comme l'énergie totale, il est nécessaire d'intégrer ou bien de sommer sur toute la zone de Brillouin.

Diverses méthodes d'échantillonnage de la zone de Brillouin existent. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode proposée par Monkhorst et Pack [13]. Contrairement aux métaux, pour l'étude des isolants, la grille de points- k n'a pas besoin d'être dense [14]

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

2.4 Fonctions de base et pseudopotentiels

Nous allons présenter maintenant les approches implémentées pour traiter les fonctions d'ondes électroniques dans le code SIESTA [15]. Cette partie permet de définir les principes généraux : le développement des fonctions d'ondes sur une base précise (orbitales atomiques), ainsi que la notion de pseudopotentiel.

2.4.1 Fonctions de base

La simulation des systèmes avec un nombre croissant d'atomes reste toujours un problème épineux malgré la montée en puissance des outils informatiques. Pour bénéficier au mieux de ces ressources, l'adaptation de méthodes permettant de faire un compromis favorable entre temps de calcul et nombre d'électrons s'avère nécessaire. Parmi ces méthodes, on

cite la méthode d'ordre N [16, 17, 18, 19, 20] dont le temps de calcul varie linéairement avec le nombre d'atomes du système simulé ce qui la rend particulièrement intéressante. Les performances de cette méthode dépendent fortement de la nature "creuse" des matrices hamiltonienne et de recouvrement. L'obtention de ce genre de matrice nécessite l'utilisation d'une base de fonctions d'ondes rigoureusement confinées (c'est-à-dire qui s'annulent au-delà d'un certain rayon) [21]. SIESTA exprime les fonctions d'ondes comme des combinaisons linéaires de ces orbitales atomiques (LCAO). Nous avons adopté cette dernière approche car elle conserve le caractère strictement variationnel de l'énergie, ce qui facilite le test de convergence par rapport au rayon de coupure.

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

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

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

$$\phi_{Ilnm}(\vec{r}) = \phi_{Iln}(\vec{r}_I) Y_{lm}(\hat{r}_I) \quad (2.20)$$

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

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

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

Base simple- ζ

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

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r) \quad (2.21)$$

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

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

Base multiple- ζ

Dans la construction d'une base multiple- ζ , Sanchez-Portal *et al.* [22] ont trouvé que la manière la plus évidente est d'utiliser les fonctions propres du pseudopotentiel avec un nombre croissant de noeuds. Ces fonctions sont alors orthogonales et "asymptotiquement" complètes. Comme les états excités du pseudopotentiel sont généralement non-liants, l'efficacité de ce type de base dépend des rayons de confinement des différentes orbitales. Pour remédier à ce problème, un schéma différent [24], basé sur la méthode *split-valence* très utilisée en chimie quantique [25], a été implémenté dans le code SIESTA. Dans cette méthode, les premières ζ 's forment une combinaison linéaire contractée de gaussiennes, déterminée d'une manière variationnelle en ajustant ces orbitales (gaussiennes) aux fonctions d'onde atomiques obtenues numériquement. La seconde ζ est alors une des gaussiennes (la moins rapidement décroissante) qui est "libérée" ou séparée de la combinaison contractée. Les ζ 's d'ordre supérieur sont générées de la même manière en libérant d'autres gaussiennes. Dans le code SIESTA, on utilise un schéma similaire où les secondes ζ 's ($\phi_l^{2\zeta}(r)$) ont la même queue que la première ζ ($\phi_l^{1\zeta}(r)$), mais sont exprimées par un simple polynôme à l'intérieur d'un certain rayon r_l^s , appelé *split radius* [23] :

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{si } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{si } r \geq r_l^s \end{cases} \quad (2.22)$$

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

Orbitales de Polarisation

La qualité et la complexité des bases choisies a une grande influence sur la précision des calculs. L'utilisation des orbitales atomiques dans leur forme primitive ne donne pas, en général, de bons résultats sur les systèmes tels que les molécules ou les solides. Dans

un environnement chimique différent de celui de l'atome lorsque plusieurs atomes sont liés les uns aux autres pour former une molécule (ou un solide), les densités électroniques des atomes sont modifiées à cause des interactions mutuelles. Pour bien décrire ces orbitales et parvenir à une bonne convergence des résultats, en plus des orbitales atomiques de valence, il est généralement nécessaire d'inclure également des orbitales de polarisation, pour tenir compte de la déformation induite par la formation de la liaison.

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

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

$$(H - E)\delta\phi = -(\delta H - \delta E)\phi \quad (2.23)$$

où $\delta H = \mathcal{E}z$ et $\delta E = \langle \phi | \delta H | \phi \rangle = 0$ car δH est impair. Les règles de sélection impliquent que l'orbitale résultante perturbée aura uniquement des composantes telles que $l' = l \pm 1$, $m' = m$ [23] :

$$\delta H \phi_{lm}(r) = (\epsilon r \cos(\theta)) (\phi_l(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})) = \epsilon r \phi_l(r) (c_{l-1} Y_{l-1,m} + c_{l+1} Y_{l+1,m}) \quad (2.24)$$

et

$$\delta \phi_{lm}(r) = \phi_{l-1}(r) Y_{l-1,m}(\hat{\mathbf{r}}) + \phi_{l+1}(r) Y_{l+1,m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.25)$$

Puisqu'en général, il existe déjà des orbitales de moment angulaire $l - 1$ dans la base, on prend uniquement la composante $l + 1$, en substituant 2.24 et 2.25 dans 2.23, en multipliant par $Y_{l+1,m}^*(\hat{\mathbf{r}})$ et en intégrant sur les variables angulaires. On obtient ainsi l'équation suivante :

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] \varphi_{l+1}(r) = -r \varphi_l(r) \quad (2.26)$$

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

D'après le cheminement exposé précédemment, on peut résumer l'ensemble comme suit : Une base minimale *Simple - Zeta* (SZ) possède une seule fonction radiale par nombre quantique angulaire et seulement pour les orbitales de valence (l'atome d'Hydrogène est

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

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

2.4.2 Pseudopotentiels

Généralités

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

La seule contrainte pour qu'un pseudopotentiel donné soit intéressant, est qu'il soit transférable, c'est-à-dire qu'une fois créé dans une configuration donnée (atome isolé), il doit pouvoir reproduire les résultats tous-électrons pour d'autres environnements chimiques comme

le cas du solide ou des molécules. Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans les calculs et, en conséquence, de réduire le nombre de fonctions d'ondes nécessaire. À titre d'exemple, le Carbone (C) (groupe IV) qui a 6 électrons sera traité de la même manière que le plomb (Pb) qui possède 82 électrons car les deux éléments ont 4 électrons de valence.

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

Schéma de Troullier-Martins

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

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

1. Le pseudopotentiel lie uniquement l'électron de valence, à savoir nl .
2. La valeur propre (l'énergie) donnée par le pseudopotentiel doit être égale à celle donnée par le potentiel complet (*full potentiel*).
3. la pseudofonction d'onde $\phi_p(r)$ doit être identique à la fonction d'onde réelle ou "tous électrons" $\Psi_{AE}(r)$ en dehors de la région de cœur :

$$\phi_p(r) = \Psi_{AE}(r) \quad \text{pour} \quad r > r_c, \quad (2.27)$$

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

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

$$|\phi_p(r)|^2 = |\Psi_{AE}(r)|^2 \quad \text{pour} \quad r < r_c, \quad (2.28)$$

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

$$\phi_p(r) = C\Psi_{AE}(r) \quad \text{pour} \quad r > r_c, \quad (2.29)$$

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

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

$$\phi_p(r) = r^l \exp[p(r)] \quad \text{pour} \quad r < r_c. \quad (2.30)$$

où $p(r)$ est un polynôme simple : $p(r) = -a_0r^4 - a_1r^3 - a_2r^2 - a_3$, et

$$\phi_p(r) = \Psi_{AE}(r) \quad \text{pour} \quad r > r_c. \quad (2.31)$$

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

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

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

Une manière quelque peu directe consiste à rajouter des critères supplémentaires au polynôme donné dans l'équation 2.30 en écrivant celui-ci sous la forme générale suivante :

$$p(r) = c_0 + \sum_{n=1}^N c_n r^n. \quad (2.32)$$

Dans le schéma de Kerker [42], N est pris égal à 4, alors qu'il n'y a aucune contrainte à ce que la série s'arrête en ce point particulier. Une approche différente a été alors proposée par Troullier et Martins [38] afin de générer des pseudopotentiels locaux de plus en plus élaborés. L'équation 2.32 est alors écrite sous la forme :

$$p(r) = c_0 + \sum_{n=1}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (2.33)$$

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

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

$$V_{ion}^p(\vec{r}) = E_n - V_H(\vec{r}) - V_{xc}[\vec{r}, \rho(\vec{r})] + \frac{\hbar^2 \nabla^2 \phi_{p,n}}{2m\phi_{p,n}}. \quad (2.34)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_{n,occup} |\phi_{p,n}(\vec{r})|^2 \quad (2.35)$$

le potentiel 2.34 donnera alors la valeur propre E_n et la pseudofonction d'onde $\phi_{p,n}$.

Maintenant, il reste à choisir une configuration électronique de référence à partir de laquelle il faut générer des pseudopotentiels transférables. Car, comme le montre l'équation 2.34, le pseudopotentiel dépend de la valeur de E_n qui peut être différente d'une configuration électronique à une autre. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de construire plusieurs pseudopotentiels à partir de configurations différentes et effectuer des tests sur les propriétés physiques de systèmes simples. À partir de là, on pourra avoir une idée sur les états de valence à inclure, la configuration correspondante ainsi que les rayons de coupures r_c .

Projecteurs de Kleinman-Bylander

La théorie ainsi que l'utilisation des pseudopotentiels de premiers principes à norme conservée, sont bien établies [41]. La forme semi-locale¹ des pseudopotentiels à norme conservée [39, 40, 41], est transformée en une forme totalement non-locale proposée par Kleinman-Bylander [43] pour décrire les états de cœur. Elle consiste à écrire le pseudopotentiel sous la

1. Pseudopotentiel semi-local signifie qu'il dépend de deux points r et r'

forme suivante :

$$V^{PS} = V_{local}(r) + \hat{V}^{KB} \quad (2.36)$$

où

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

$$V^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_i^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}|, \quad (2.37)$$

où

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

$$\chi_{ln}^{KB}(\vec{r}) = \delta V_l(r) \phi_{ln}. \quad (2.38)$$

et

$$v_{ln}^{KB} = \langle \phi_{ln} | \delta V_l(r) | \phi_{ln} \rangle. \quad (2.39)$$

avec

$$\delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r) \quad (2.40)$$

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

$$\phi_{ln}(\vec{r}) = \psi_{ln}(r) - \sum_{n'=1}^{n-1} \phi_{ln'}(r) \frac{\langle \phi_{ln'}(r) | \delta V_l(r) | \psi_{ln} \rangle}{\langle \phi_{ln'}(r) | \delta V_l(r) | \phi_{ln} \rangle} \quad (2.41)$$

$$\left[\frac{-1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V^H(r) + V^{xc}(r) \right] \psi_{ln}(r) = \varepsilon_{ln} \psi_{ln}(r) \quad (2.42)$$

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

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

$$\rho^{local}(r) \propto \exp[-(\sinh(abr)/\sinh(b))^2], \quad (2.43)$$

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

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

2.5 Energie totale du système

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}), \quad (2.44)$$

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

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

$$V_I^{AN} \equiv V_I^{local} + V_I^{atom} \quad (2.45)$$

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

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

$$\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \sum_I \rho_I^{atom}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{AN}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (2.47)$$

Les éléments de matrice des deux premiers opérateurs nécessitent uniquement un calcul d'intégrales à deux centres [23]. Elles sont calculées dans l'espace réciproque et tabulées en fonction des distances inter-atomiques. Les autres termes sont des potentiels que l'on calcule dans un maillage tridimensionnel de l'espace direct.

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

$$E^{BS} = \sum_i n_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} = Tr(H\rho), \quad (2.48)$$

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

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} - \frac{1}{2} \int V^H(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int (\epsilon^{xc}(\vec{r}) - V^{xc}(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}, \quad (2.49)$$

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

2.6 Calcul de force et optimisation de structures

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

$$\vec{F} = M_I \vec{a} = M_I \frac{d^2}{dt^2} \vec{R}_I, \quad (2.50)$$

les différentes configurations successives sont obtenues.

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

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

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

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

Shéma de principe

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

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

$$F_I = -\frac{\partial}{\partial R_I} E\{\psi^0, R\} \quad (2.51)$$

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

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

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

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} \psi_\lambda = -H\psi_\lambda + \sum_\nu \Lambda_{\lambda\nu} \psi_\nu \quad (2.52)$$

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

$$M_i \frac{d^2}{dt^2} \vec{R}_i = -\nabla_i E, \quad (2.53)$$

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

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

2.7 Absorption optique et fonction diélectrique

L'absorption optique est directement proportionnelle à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Dans cette section, nous allons nous intéresser principalement au calcul de cette dernière. Les propriétés optiques d'un matériau sont souvent décrites par le tenseur complexe de la fonction diélectrique qui se transforme dans le cas des systèmes cubiques en une fonction complexe de Lindhart [50, 51] :

$$\epsilon(\omega, \vec{q}) = 1 - \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{k,n,n'} |(n, \vec{k} | n', \vec{k} + \vec{q})|^2 \frac{f_0(E_{n', \vec{k} + \vec{q}}) - f_0(E_{n, \vec{k}})}{E_{n', \vec{k} + \vec{q}} - E_{n, \vec{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha}, \quad (2.54)$$

où Ω est le volume du cristal, et

$$(n, \vec{k} | n', \vec{k} + \vec{q}) = \langle n, \vec{k} | \mathcal{H} | n', \vec{k} + \vec{q} \rangle \quad (2.55)$$

est l'élément de matrice de transition d'un état occupé $|n, \vec{k}\rangle$ vers un état inoccupé $|n', \vec{k} + \vec{q}\rangle$ d'énergies $E_{n, \vec{k}}$ et $E_{n', \vec{k} + \vec{q}}$ respectivement. \mathcal{H} désigne l'opérateur de transition

dipolaire électrique. Le vecteur d'onde \vec{q} est celui du photon incident. Le vecteur d'onde \vec{k} est celui de l'électron. La fonction $f_0(E_{n,\vec{k}})$ désigne la fonction de distribution de Fermi-Dirac

$$f_0(E) = (e^{\beta(E-\mu)+1})^{-1} \quad (2.56)$$

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

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

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (2.57)$$

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

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \epsilon_1^f(\omega) + \epsilon_1^b(\omega), \quad (2.58)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2^f(\omega) + \epsilon_2^b(\omega). \quad (2.59)$$

Les indices f et b désignent respectivement les contributions des électrons libres et les contributions des transitions bande à bande. Les composantes $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ obéissent aux transformations de Kramer-Kroning [52] qui permettent d'obtenir l'une à partir de l'autre :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P P \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (2.60)$$

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

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

2.7.1 Contribution intrabandes ϵ_2^f

La contribution des électrons libres aux transitions intrabandes (terme de Drude) ϵ_2^f , varie en $1/\omega^3$ et n'est donc importante que pour les faibles énergies ω du photon. Elle est calculée par la relation [53] :

$$\epsilon_2^f(\omega) = \frac{4\pi N_c e^2 \tau}{m_c^* \omega (1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (2.61)$$

où N_c représente le nombre des électrons de conduction par unité de volume et m_c^* est la masse optique effective qui peut être déterminée à partir de la relation [54, 55, 56] :

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{1}{3N_c} \sum_{n,\vec{k}} \nabla^2 E_{n,\vec{k}} \quad (2.62)$$

La sommation est faite sur tous les états occupés. Le temps de relaxation τ , pour les états de conduction est généralement déterminé à partir des valeurs expérimentales. L'expression 2.61 peut également s'écrire comme suit :

$$\epsilon_2^f(\omega) = \frac{4\pi\sigma_0}{\omega(\omega^2\tau^2 + 1)}, \quad (2.63)$$

avec

$$\sigma_0 = \frac{N_c e^2 \tau}{m_c^*} \quad (2.64)$$

qui représente la conductivité pour une fréquence nulle. L'équation 2.63 montre que la contribution des électrons libres n'est importante que pour des valeurs de ω tendant vers zéro ($\propto \omega^{-3}$) [53]. Dans ce travail, nous allons négliger ce terme.

2.7.2 Contribution interbandes : $\epsilon_2^b(\omega)$

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

$$\pi_{i,f} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \mathcal{H} | i \rangle|^2 \frac{\sin^2[\omega_{fi} - \omega]}{[\omega_{fi} - \omega]^2} \cdot t/2, \quad (2.65)$$

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

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

$$\pi_{i,f} = \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H} | i \rangle|^2 \rho(E) \delta(E_{fi} - E), \quad (2.66)$$

où ρ désigne la densité des états qui est pratiquement constante dans un intervalle donné. $E = \hbar\omega$ est l'énergie du photon et $E_{fi} = E_f - E_i$ désigne la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial. Pour éviter la contradiction entre le fait que la perturbation est sinusoïdale alors que la probabilité de transition est linéaire en t , on définit une probabilité par unité de temps W (règle d'or de Fermi) [51] :

$$W_{i,f} = \sum_k \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H} | i \rangle|^2 \rho(E) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.67)$$

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

$$W_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{d^3k}{4\pi} |\langle f | \mathcal{H} | i \rangle|^2 \rho(E) (E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.68)$$

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

Dans ce travail, seules les transitions dites verticales ($q = 0$) sont prises en compte. C'est-à-dire les vecteurs d'ondes dont les états initiaux et finaux sont égaux : $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q} = \vec{k}_i$. Comme les transitions se font entre des états d'énergies bien définies, on remplace alors l'intégrale à trois dimensions par une expression faisant apparaître des éléments différentiels des surfaces d'énergie constante

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

où dS_k représente justement un élément de surface d'énergie constante définie dans la zone de Brillouin (BZ) par les vecteurs \vec{k} :

$$S = \{ \vec{k} : E_{j'}(\vec{k}) - E_j(\vec{k}) = \omega_{j'j}(\vec{k}) = \omega \} \quad (2.69)$$

alors que dk est donné par :

$$dk = \frac{dE}{|\nabla_k(E_f - E_i)|}. \quad (2.70)$$

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

$$W_{if} = \frac{1}{2\pi\hbar^2} \int_{E_f = \hbar\omega} \frac{|P_{if}|^2 dS_k}{|\nabla_k(E_f - E_i)|}, \quad (2.71)$$

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

$$\epsilon_2^b(\omega) \propto \sum_{n \neq n'} W_{n,n'}(\omega), \quad (2.72)$$

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

$$\epsilon_2^b(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{n,n'} \int_{BZ} \frac{|\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})|^2}{|\nabla_k(E_n - E_{n'})|} dS_k \quad (2.73)$$

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

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

$$E_n(\vec{k}) \leq E_F \leq E_{n'}(\vec{k}), \quad (2.74)$$

où E_F est l'énergie de Fermi.

2.7.3 Singularités de la constante diélectrique

Selon l'équation 2.73, la fonction diélectrique présente un maximum dans deux cas distincts :

$$\vec{\nabla} E_n(\vec{k}) = \vec{\nabla} E_{n'}(\vec{k}) = 0 \quad (2.75)$$

$$\vec{\nabla} E_n(\vec{k}) = \vec{\nabla} E_{n'}(\vec{k}) \neq 0 \quad (2.76)$$

Le premier cas de singularité 2.75 existe uniquement aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin et correspond généralement aux transitions entre des pics de haute densité.

Par contre le deuxième cas 2.76, peut se présenter n'importe où dans la zone de Brillouin. Ceci montre que les transitions peuvent également avoir lieu lorsque les bandes initiales et finales sont parallèles [51].

2.7.4 Approche utilisée dans le calcul de $\epsilon_2^b(\omega)$

D'après la relation 2.73, les difficultés rencontrées dans l'évaluation de $\epsilon_2^b(\omega)$, proviennent du calcul des éléments de matrice $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})$ et de l'intégration dans la zone de Brillouin. Pour calculer les éléments de la matrice de transition, on doit connaître la structure de bandes du matériau étudié. Plusieurs méthodes ont été développées pour la détermination des bandes d'énergie avec une bonne précision mais malheureusement dans certains cas, elles restent imprécises dans le calcul des vecteurs propres nécessaires pour le calcul des $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})$. Afin de contourner ce problème, le calcul $\epsilon_2^b(\omega)$ peut se faire en faisant appel à deux approximations distinctes :

Densité d'états jointe (JDOS)

Dans cette approximation, on pose $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k}) = 1$, et la relation 2.73 se simplifie et devient ainsi la densité d'états jointe (JDOS) :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{n,n'} \int_{BZ} \frac{1}{|\vec{\nabla}\omega_{nn'}(\vec{k})|} d\vec{S}_k. \quad (2.77)$$

Cette méthode n'est pas tout à fait correcte car elle suppose que toutes les transitions qui vérifient exclusivement les conditions énergétiques sont possibles et équiprobables. C'est-à-dire qu'on ne tient pas compte des règles de sélection relatives à la transition dipolaire électrique. Bien que cette approximation permet, dans certains cas de reproduire les positions des pics observés expérimentalement, leurs intensités restent dénuées de tout sens physique. La JDOS a été utilisée pour le calcul des propriétés optiques de l'argent et de l'alliage d'argent-or [57] et a permis de reproduire le principal pic observé expérimentalement [58].

Approximation de Blount

Dans cette approximation, on utilise le théorème de Ehrenfest [59] pour aller au delà du problème des fonctions propres :

$$\vec{P}_{n,n'}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \vec{\nabla}_k H_{n,n'}(\vec{k}). \quad (2.78)$$

Mais même dans ce cas, on ne tient pas compte des règles de sélection. Néanmoins, cette méthode a été aussi utilisée avec succès pour le calcul de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ du Fer [60] et de la fonction diélectrique du Silicium [61]. Elle a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux [62].

Bien que ces deux approximations (JDOS et Blount) puissent donner de bons résultats quand aux positions des structures expérimentales des spectres optiques, elles ne permettent pas de déterminer l'origine exacte des transitions correspondantes. L'utilisation des fonctions propres reste donc incontournable pour une analyse exacte et complète des propriétés optiques des matériaux.

2.7.5 Elargissement Lorentzien des raies des spectres calculés

Comme la durée de vie des états excités pendant les transitions n'est, en réalité, pas infinie, les réarrangements électroniques dans la bande de conductibilité et la retombée des électrons excités au niveau de Fermi, se traduit par un élargissement des spectres expérimentaux. Afin de tenir compte de ces excitations, on peut convoluer la contribution interbandes $\epsilon_2(\omega)$ obtenue théoriquement par une fonction de type Lorentzienne :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')\Gamma(\omega)}{(\omega' - \omega)^2 + \Gamma^2(\omega)} d(\omega'), \quad (2.79)$$

où Γ est soit une constante ($0.01 \leq \Gamma \leq 0.04$), soit une fonction de ω . Par ailleurs, les expérimentateurs mesurent assez souvent la conductivité optique $\sigma_1(\omega)$. Celle ci peut être déduite directement de $\epsilon_2(\omega)$ à partir de la relation suivante :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2(\omega). \quad (2.80)$$

Après avoir, en début de chapitre, situé le cadre théorique de la DFT puis, rappelé les méthodes de calcul des grandeurs d'intérêt en optique, nous allons maintenant présenter le code de calcul SIESTA basé sur des méthodes de pseudo-potentiels et utilisant des bases de représentation de type LCAO.

2.8 Code SIESTA

Au cours des deux dernières décennies, les calculs de premiers principes dans différents domaines de Physique, Chimie, Sciences des Matériaux, et récemment en Géologie et en Biologie, ont été élargis d'une façon spectaculaire. Ce succès est dû en même temps, à l'amélioration régulière de l'outil informatique et au développement continu des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Parmi ces méthodes, on cite la méthode SIESTA qui élargit de plus en plus ses domaines d'application. Pour mener à bien les travaux présentés dans cette thèse, nous avons utilisé cette dernière (SIESTA) qui repose sur la dynamique moléculaire. Elle a été développée par un groupe de chercheurs espagnols à partir de 1995 (P. Ordejón, J. M. Soler, E. Artacho et D. Sánchez-Portal auxquels se sont associés, par la suite, A. García et J. Junquera). Le code SIESTA partage de nombreuses caractéristiques avec les autres codes utilisant les pseudopotentiels (exemple : ABINIT), cependant, il y a quelques différences qui en font un code mieux adapté aux systèmes comprenant un très grand nombre d'atomes par maille, comme ses initiales l'indiquent bien. C'est un code basé sur le formalisme de la DFT, il peut utiliser pour le problème d'échange et corrélations entre électrons, l'approximation de la densité locale (LDA-LSDA) [63] ainsi

que l'approche du gradient généralisé (GGA) [64]. Les électrons de valence de chaque type d'atome sont décrits par des pseudopotentiels à norme conservée [38] qui se factorisent selon la méthode de Kleinman et Bylander [43]. De plus, ces pseudopotentiels tiennent compte des effets relativistes et des corrections de cœur (NLCC) [65]. Le problème à une particule est ainsi résolu en utilisant comme base une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Le calcul numérique ne permet aucune restriction dans le traitement de la partie radiale des fonctions d'onde. Celles-ci sont, cependant, annulées à partir d'un certain rayon de confinement r_c permettant un recouvrement orbital limité. Ceci conduit à l'obtention de matrices de recouvrement avec un maximum d'éléments non diagonaux nuls, facilitant ainsi la résolution numérique des équations correspondant aux différentes interactions. Il est également possible d'utiliser des bases d'orbitales multiples- ζ et polarisées.

La méthode SIESTA utilise aussi les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace, et ainsi, les amas (clusters), molécules, les chaînes, les défauts, les surfaces et interfaces, sont traités en utilisant la technique de la supercellule dont nous parlerons dans les chapitres suivants.

L'une de ses principales caractéristiques réside dans l'implémentation d'algorithmes basés sur la méthode d'ordre N [16, 17, 18, 19] qui permettent l'étude de systèmes pour lesquels le temps de calcul est proportionnel au nombre d'électrons N du système en question. Il faut noter que le temps de calcul par une méthode de premiers principes classique est proportionnel à une valeur qui oscille entre N^2 et N^3 . Une description détaillée de la méthode est rapportée dans la littérature [66, 67, 24, 68].

Avec l'implémentation de ces algorithmes utilisant la méthode d'ordre N afin d'étudier des systèmes constitués de milliers d'atomes, SIESTA a été utilisé par plusieurs groupes dans le monde, sur une grande variété de systèmes [69, 70]. Nous nous bornerons à donner quelques exemples illustratifs. SIESTA a été utilisé depuis son début en nanosciences [66] surtout pour le calcul de la structure électronique de fullerenes et de nanotubes de carbone [71, 72, 73, 74], surfaces de liquides et de solides [75, 76] ainsi que pour l'étude des propriétés magnétiques des clusters de Nickel et d'Aluminium [77]. L'oxygène est lié aux métaux de transition d'une manière très complexe due essentiellement au transfert de charges métal-oxygène. Un calcul de type LCAO permet de décrire correctement la liaison entre l'Oxygène et les métaux de transition [78]. Des détails de développements récents dans la méthode SIESTA ont été largement décrits dans la référence [79].

L'étude de différentes propriétés physiques (optiques, magnétiques et vibrationnelles) des matériaux avec SIESTA a été introduit récemment. En ce qui concerne notre travail, nous allons, utiliser ce code pour l'étude des effets de la torsion ainsi que de l'allongement de la chaîne des polymères coujugués (PPV et PPP) sur les propriétés électroniques et optiques.

Chapitre 3

Généralités sur les polymères

3.1 Introduction

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

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

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

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

L'idée d'utiliser les polymères comme conducteur électrique semblait absurde. Pour les propriétés optiques, certains polymères ont rapidement concurrencé le verre grâce à leur grande résistance mécanique. La découverte dans les années 1990 de l'électroluminescence par le PPV (poly-paraphénylène-vinylène) [1] ainsi que l'émission de lumière bleue par le PPP poly(para-phénylène) [2] a apporté un regain d'intérêt pour les polymères conjugués comme en témoignent plusieurs développements technologiques actuels.

3.2 Définitions

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

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

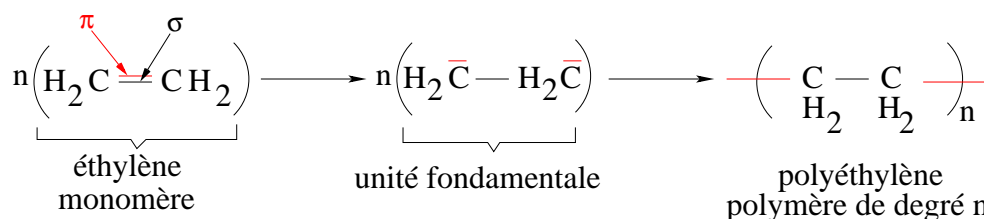


FIGURE 3.1 – Réaction simplifiée de la polymérisation de degré n du polyéthylène.

Dans le cas, par exemple, de la molécule d'éthylène (Figure 3.1) la liaison π s'ouvre pour permettre à une autre molécule de se lier à elle. La répétition à grande échelle, de cette réaction conduit au polymère polyéthylène.

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

Un co-oligomère est un oligomère présentant plus d'une espèce monomère.

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

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

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

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

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

3.3 Structures de base des polymères

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

3.3.1 Composition élémentaire

La grande majorité des polymères est formée à partir de seulement 9 éléments chimiques, répertoriés dans le tableau suivant (table 3.1) [80].

TABLE 3.1 – *Principaux éléments chimiques des polymères synthétiques.*

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

3.3.2 Configuration et Conformation

Configuration :

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

Conformation :

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

3.3.3 Types de structuration des polymères

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

– Les polymères à molécules linéaires

Lorsque chaque monomère est susceptible de se lier uniquement à deux autres monomères, la réaction de polymérisation produit une chaîne linéaire (Voir Figure 3.2). Quand les monomères sont identiques, on parle d'homopolymère linéaire (Voir Figure 3.2a). De plus ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du matériau polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons de type pont hydrogène¹ ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Ces liaisons secondaires peuvent être rompues progressivement si la température augmente. La facilité avec laquelle les segments moléculaires peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes, permet aux molécules linéaires d'être flexibles.

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

– le copolymère statistique ou à séquençement aléatoire

Un copolymère statistique ou aléatoire (voir Figure 3.2b) est constitué de macromolécules dans lesquelles la distribution des unités monomères obéit à des lois statistiques connues.

– le copolymère alterné

Un copolymère alterné (voir Figure 3.2.c) comporte deux unités constitutives distribuées de façon alternée le long de la chaîne.

– le copolymère séquencé

Les copolymères séquencés ou copolymères blocs (voir Figure 3.2d) sont constitués d'alternance de suites plus ou moins longues, ou blocs, de chaque unité constitutive.

– Les polymères à molécules ramifiées (branchées)

Des chaînes polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Un polymère ramifié (ou branché) (Voir Figure 3.3) est un polymère présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes terminaux. Un point de ramification étant un point d'une chaîne sur laquelle est fixée une chaîne latérale également appelée branche ou chaîne pendante. La chaîne latérale est dite greffon lorsque sa composition est différente de celle de la chaîne principale, terme choisi par analogie avec les greffes en botanique.

1. Pont hydrogène ou liaison hydrogène est une liaison de faible intensité (vingt fois plus faible qu'une liaison covalente) qui relie les molécules

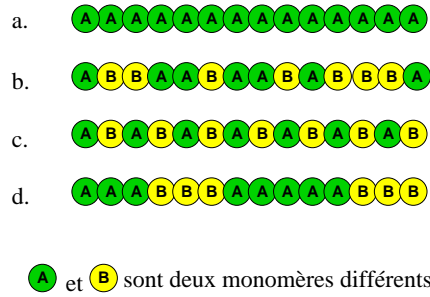


FIGURE 3.2 – (a) homopolymère linéaire (b) copolymère statistique (c) copolymère alterné et (d) copolymère séquencé (ou polymère bloc)

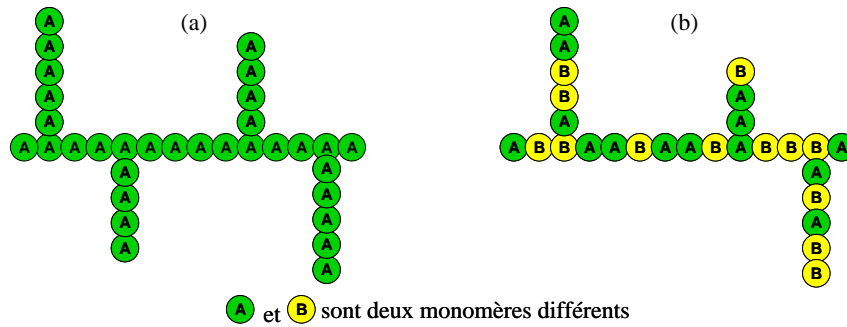


FIGURE 3.3 – (a) Homopolymère ramifié et (b) copolymère ramifié

– Les polymères à molécules réticulées

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles (Voir Figure 3.4). La jonction ou pontage entre chaînes principales peut se faire soit par le pontage chimique (un ou quelques atomes : S, O, C ...), soit par des brins de chaînes plus ou moins longs. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation.

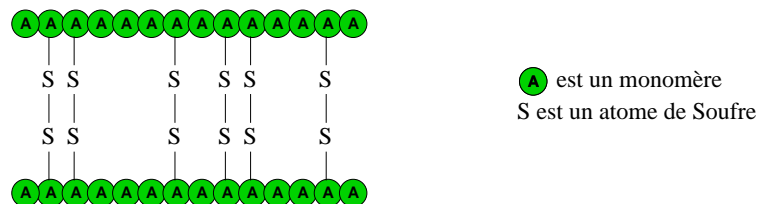


FIGURE 3.4 – Polymère réticulé

3.4 Polymères conjugués

À côté de ces polymères usuels, il existe une autre catégorie de polymères tout aussi prometteuse : les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la

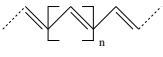




présence d'un squelette riche en doubles liaisons.

3.4.1 Structure chimique

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

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

TABLE 3.2 – Structures chimiques de quelques familles de polymères conjugués

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

3.4.2 Structure électronique

Les polymères conjugués sont constitués d'une alternance de simple et double liaisons. Un atome de carbone a une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Afin de former des liaisons avec d'autres atomes, ces orbitales atomiques se mélangent pour former des orbitales hybrides. Dans le cas, d'un polymère conjugué, le carbone est hybridé sp^2 (voir figure 3.5 [81]).

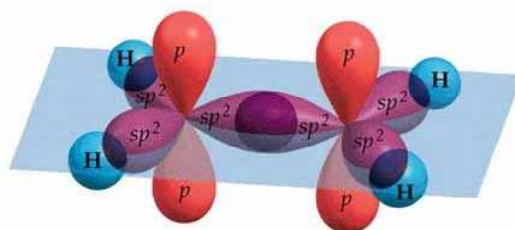


FIGURE 3.5 – Hybridation sp^2 du Carbone

Dans ce cas, l'hybridation a lieu entre l'orbitale $2s$ du carbone et seulement deux des trois orbitales $2p$ ($2p_x$ et $2p_y$). Cette hybridation donne lieu à trois orbitales hybrides sp^2 et une orbitale non hybridée $2p_z$. Les trois orbitales sp^2 se trouvent dans un plan et l'orbitale $2p_z$ restante est perpendiculaire à ce plan. Le recouvrement longitudinal des orbitales sp^2 forme des liaisons σ fortes. Ces dernières constituent le squelette de la macromolécule. L'orbitale non hybride $2p_z$, qui contient un électron, forme par recouvrement transverse un

nuage d'électrons π délocalisé sur toute la chaîne et lui donne un caractère uni-dimensionnel [82]. La délocalisation des électrons π sur toute la chaîne devrait faire de ces polymères de bons conducteurs, et pourtant, ils sont semi-conducteurs à l'état neutre. Ce phénomène, qui est une conséquence du caractère uni-dimensionnel de la chaîne polymérique, a été clarifié par Peierls en 1955 [83]. À basse température, les chaînes subissent une déformation [82]. Selon Peierls, cette déformation du réseau conduit à une ouverture d'une bande d'énergie interdite (en Anglais : *gap*) entre les niveaux d'énergie HOMO (de l'anglais : *Highest Occupied Molecular Orbital*) et le niveau LUMO (de l'anglais : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, les niveaux HOMO et LUMO correspondent respectivement aux bandes de valence (BV) (niveau électronique liant π) et bande de conduction (BC) anti-liant π^* . À température nulle, le niveau liant π est plein et le niveau anti-liant π^* est vide, conséquence de la dimérisation (alternance de doubles liaisons et simples liaisons). Les propriétés essentielles d'un système d'électrons délocalisés sont les suivantes :

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

3.4.3 Structure moléculaire

Styrène

Le styrène est un composé organique aromatique de formule chimique C_8H_8 (voir Figure 3.6). Il est composé d'un groupement phényle et d'un groupement vinyle reliés entre eux par des liaisons covalentes. Le Styrène est utilisé pour fabriquer des plastiques, en particulier le polystyrène.

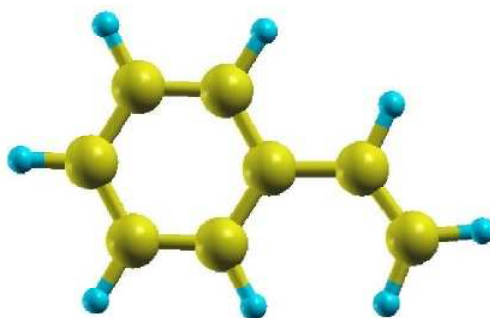


FIGURE 3.6 – *Molécule de Styrène. Les atomes d'Hydrogène sont représentés en bleu et les atomes de Carbone en jaune.*

Stilbène

Le stilbène est un composé organique de formule chimique $C_{14}H_{12}$ (voir figure 3.7). Il existe sous deux formes *trans* et *cis* (figure 3.7 à droite et à gauche respectivement). Cette dernière étant la moins stable et elle présente un point de fusion entre 5 °C et 6 °C, tandis que la forme *trans* a, elle, un point de fusion avoisinant les 125 °C. Dans la suite de ce travail,

nous allons utiliser le terme Stilbène pour désigner la forme *trans*-Stilbène qui est formée par deux phényles reliés entre eux par une liaison vinyle comme le montre la figure 3.7 à droite.



FIGURE 3.7 – Les différentes formes de la molécule de Stilbène. A gauche : *cis*-Stilbène ; à droite : *trans*-Stilbène. Les atomes d’Hydrogène sont représentés en bleu et les atomes de Carbone en jaune.

Poly(para-phénylène vinylène)

Le PPV est composé d’une suite de motifs comprenant un groupement phényle et un groupement vinyle, liés entre eux par des liaisons covalentes. L’unité fondamentale du PPV est représentée entre parenthèses sur la figure 3.8.

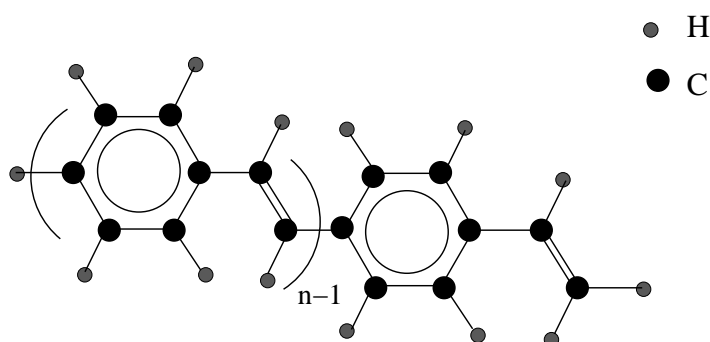


FIGURE 3.8 – Structure du poly(para-phénylène-vinylène); n est le degré de polymérisation.

Poly(para-phénylène)

Le poly (para-phénylène) (PPP) est composé d’une suite de groupements phényles liés entre eux par des liaisons covalentes. La structure du PPP est représentée sur la figure 3.9. L’unité fondamentale du PPP est représentée entre parenthèses.

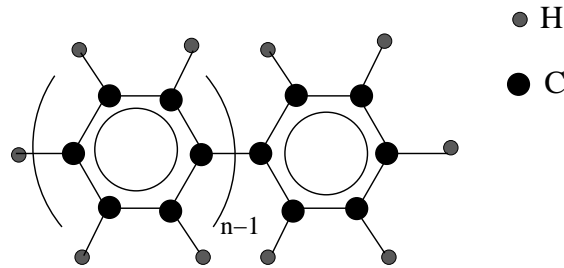


FIGURE 3.9 – Structure du poly(*para*-phénylène); n est le degré de polymérisation

3.4.4 Quelques applications

Diodes organiques électroluminescentes

L'électroluminescence est un phénomène optique et électrique durant lequel un matériau émet de la lumière en réponse à un champ électrique. Une diode électroluminescente organique (OLED) utilise une couche composée de semi-conducteurs organiques, capables d'émettre de la lumière lors du passage d'un courant électrique. On distingue deux types de diodes électroluminescentes suivant le type de la couche du matériau organique utilisé : les SM-OLEDs que l'on appelle aussi OLEDs qui utilisent des petites molécules (figure 3.10) et les PLEDs qui utilisent les polymères (exemple : PPV). La technologie des OLEDs est relativement récente. Au cours des années 50, le chercheur Français André Bernanose et son équipe [84] ont mené les premières recherches sur la production de lumière à partir de matière organique traversée par un courant électrique. En 1960, des chercheurs du laboratoire *Dow Chemical* (société américaine) ont développé des cellules électroluminescentes dopées à l'anthracène, alimentées par un courant alternatif. Une découverte importante a eu lieu en 1963 lorsque Pope et al. [85] ont mis en évidence l'électroluminescence dans des cristaux d'anthracène qui émettent de la lumière dans le bleu. Ce n'est qu'en 1987, que l'intérêt suscité par cette technologie a pris de l'ampleur, avec la découverte de l'émission de lumière dans le vert provenant de la molécule Tris(8-hydroxyquinolinato) Aluminium (Alq_3) [86]. En 1990, à l'université de Cambridge, pour la première fois, l'électroluminescence d'une diode à base d'un polymère π conjugué, le poly(*p*-phénylène vinylène) (PPV) [1] est reportée. Au vu des propriétés optiques intéressantes du poly(*para*-phénylène), il a été utilisé, tout comme ses dérivés, dans des OLEDs [87]. La commercialisation des OLEDs ne date que de 1997. En 2000, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa reçoivent le Prix Nobel de chimie pour la découverte et le développement de polymères conducteurs. La technologie des OLEDs a pour vocation de remplacer petit à petit les affichages à cristaux liquides (LCD), pour le moment dans les applications de petites dimensions telles les téléphones mobiles, les écrans d'appareils numériques, les baladeurs MP3, l'éclairage d'ambiance, les vêtements et stylos lumineux. Elle est développée principalement par la société Kodak. Cette technologie ne se limite pas aux petits appareils mais elle permet aussi la création d'afficheurs à écrans plats de plus grandes dimensions. Ces écrans possèdent de nombreux avantages : écrans moins lourds, flexibles, moins volumineux avec un bon niveau de brillance, un large angle de vision (jusqu'à 160°), une faible tension d'alimentation (entre 2 et 10 V) et une faible consommation. Contrairement aux écrans à cristaux liquides (LCD), les écrans OLEDs sont

auto-lumineux et ne nécessitent aucun rétro-éclairage. En 2008, un modèle de téléviseurs doté d'un système d'affichage OLED, de 11 pouces (27.94 cm) est commercialisé. Les couleurs de l'écran sont attractives et son épaisseur est de seulement 3 mm (voir figure 3.10 à gauche). Cette technologie offre un temps de réponse rapide et une reproduction naturelle d'images d'action comme on en retrouve par exemple dans le sport. La société électronique japonaise Sony a développé un prototype d'écran vidéo souple en couleurs, qui se roule autour d'un petit cylindre et peut se transporter dans une poche sans dégradation (voir figure 3.10 à droite).

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



FIGURE 3.10 – A gauche : Téléviseur numérique Sony OLED XEL-1 ; à droite : Un écran souple développé par Sony

Cellules solaires organiques

Une cellule solaire est un composant électronique convertissant l'énergie solaire en courant électrique. Jusqu'à présent les cellules solaires commercialisées sont composées de matériaux inorganiques, majoritairement à base de silicium. Ce n'est qu'à partir des années 90 que les chercheurs se sont intéressés aux cellules solaires organiques. Ces dernières n'entrent pas directement en concurrence avec les cellules solaires à base de Silicium à cause de leurs faibles rendements en courant électrique. À l'heure de la rédaction de cette thèse, c'est l'entreprise Mitsubishi Chemical qui détient le record avec un rendement de 11 % (voir figure 3.11). Malgré cet inconvénient, leur fabrication impliquant un faible coût les rend tout de même intéressantes. Un autre point intéressant de cette technologie tient au fait que les cellules solaires organiques ainsi réalisées sont flexibles, légères et offrent la possibilité de réaliser

de grandes surfaces. Des cellules flexibles à base de silicium ont aussi été réalisées depuis quelques années. Leur rendement est du même ordre que celui des cellules organiques mais avec un poids plus important. Les premières cellules souples ont été fabriquées par le groupe du professeur S. Sariciftci à l'université de Linz à l'aide de polymères dérivés du PPV et du fullerène [88, 82] (voir figure 3.11).



FIGURE 3.11 – *A gauche : Cellule solaire à base d'un dérivé de PPV et de fullerène conçue par l'équipe de S. Sariciftci ; à droite : Film photovoltaïque organique produit par Mitsubishi Chemical.*

Chapitre 4

Propriétés Structurales des polymères conjugués

4.1 Introduction

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

Ce dernier paramètre a un impact direct sur les propriétés électroniques et optiques des molécules conjuguées. Afin de donner une définition plus précise de cet angle, nous avons représenté sur la figure 4.1, une molécule non linéaire. L'angle dièdre est par définition l'angle entre le plan contenant les atomes 1, 2, 3 et le plan contenant les atomes 2, 3, 8. Cet angle aussi appelé angle de torsion peut varier entre 0° et 180° . Si la chaîne est vue le long de la ligne joignant les atomes 2 et 3, l'angle de torsion est positif si la liaison 1-2 est tournée dans le sens des aiguilles d'une montre (ϕ_1). Si la rotation de la liaison 1-2 se fait dans le sens contraire, l'angle de torsion est négatif (ϕ_2).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus concernant les propriétés structurales des différentes molécules étudiées (Styrène, Stilbène *cis* et *trans*, PPV et PPP). Les conformations d'énergie minimale de ces molécules sont obtenues à l'aide d'un processus de Dynamique Moléculaire (DM) intégré dans le code SIESTA.

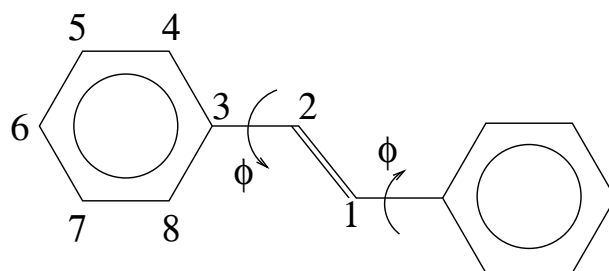


FIGURE 4.1 – Angle diédral ou angle de torsion

4.2 Propriétés structurales du Styène

Le styrène est un système conjugué ayant un groupement aromatique (Benzène) et un groupement vinyle non saturé (voir figure 4.2). Un nombre considérable d'études théoriques et expérimentales [89, 90, 91, 92, 93, 94, 95] ont été consacrées au styrène. Dans le tableau 4.1, nous avons présenté nos résultats concernant la géométrie optimisée du Styène avec la méthode SIESTA basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, en comparaison avec d'autres calculs. Sur la figure 4.2, nous avons représenté le squelette carboné seul pour illustrer la numérotation utilisée dans ce travail pour les atomes de Carbone de la molécule de Styène.

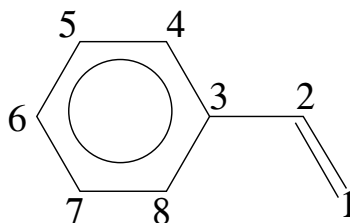


FIGURE 4.2 – Numérotation des atomes du Styène

La longueur de liaison que nous avons obtenue pour le groupement $C = C$ du vinyle est en bon accord avec les résultats de Choi et al. [89] qui utilisent les fonctionnelles BLYP (Becke's Lee Yang and Parr's) et B3LYP (Becke's Lee Yang and Parr's et les trois paramètres hybrides) avec les bases $6-31++G^{**}$ et $6-31G^*$ respectivement. On constate d'après le tableau 4.1 que les géométries optimisées avec les méthodes incluant la corrélation sont différentes de celles obtenues avec la méthode Hartree-Fock pour les différentes bases. Nos calculs donnent une valeur relativement faible (1.469 \AA) de la liaison simple (C2-C3), comparativement aux résultats obtenus par d'autres méthodes présentées dans ce tableau. On note aussi des différences remarquables concernant les angles de torsion (C1-C2-C3-C8).

Les calculs que nous avons effectués sur la géométrie du Styrène montrent que l'état fondamental correspond à une géométrie plane. Cette conformation plane a été aussi obtenue par Bock et al. [91] et par Choi et al. [89] qui ont utilisé une méthode basée sur la DFT. Contrairement à ces résultats, certaines méthodes HF [90] ont suggéré un angle de torsion d'environ 20° pour la conformation stable. De plus, la théorie de perturbation Møller–Plesset [89] conduit à un plus grand angle de torsion (27.2°). Carreira et al. [92] ont trouvé expérimentalement que la géométrie plane est la plus stable. En utilisant la spectroscopie de masse à temps de vol (en anglais : *Time of Flight Mass Spectrometry (TOF-MS)*), Grassian et al. [93] ont trouvé que l'état fondamental du styrène correspond à une géométrie plane, tandis que Cochran et al [94] ont obtenu une structure avec un angle de torsion de 27° en utilisant la méthode de diffraction d'électrons en phase gazeuse (en anglais : *gas-phase electron diffraction*). Les résultats expérimentaux de Ribblett et al. [95] montrent, eux aussi, que la molécule de Styrène possède une géométrie plane.

TABLE 4.1 – *Comparaison des résultats de nos calculs (SIESTA) sur une géométrie plane du Styrène avec ceux obtenus par d'autres auteurs. Les distances sont indiquées en Angström et les angles en degrés. Pour la numérotation des atomes, voir la figure 4.2.*

Paramètres	BLYP/ 6-31++G** [89]	B3LYP/ 6-31G* [89]	MP2/ 6-31G* [89]	HF/ 4-21G [90]	HF/ 6-31G* [90]	HF/ 6-31G [91]	SIESTA (Nos résultats)
C1-C2	1.353	1.339	1.343	1.316		1.327	1.354
C2-C3	1.480	1.472	1.472	1.483	1.480	1.477	1.469
C3-C4	1.418	1.405	1.404	1.391		1.395	1.413
C4-C5	1.406	1.395	1.395	1.383		1.387	1.403
C5-C6	1.407	1.395	1.396	1.383		1.386	1.404
C6-C7	1.411	1.399	1.397	1.385		1.390	1.408
C7-C8	1.403	1.391	1.394	1.381		1.384	1.399
C8-C3	1.420	1.407	1.405	1.392	1.394	1.397	1.415
C1-C2-C3	127.9	127.7	125.3	126.3	127.0	127.6	126.5
C1-C2-C3-C8	0.0	0.1	27.2	21.0	18.6	0.0	0.0

4.3 Propriétés structurales des deux conformations du Stilbène

4.3.1 Géométrie stable du Stilbène

Pour une comparaison entre les deux géométries *cis*-Stilbène et *trans*-Stilbène (voir figure 4.3) nous avons donné dans le tableau 4.3, les paramètres géométriques qui caractérisent ces deux structures. La numérotation des atomes est représentée sur la figure 4.4. Mis à part la longueur de la liaison double C1–C2 et la valeur de l'angle C1–C2–C3 qui sont plus grands pour le *cis*-Stilbène que pour le *trans*-Stilbène, les autres paramètres sont similaires. Nous avons noté dans le tableau 4.2, la différence d'énergie entre les deux géométries *cis* et *trans* du Stilbène. En comparant les deux isomères du Stilbène, Molina et al. [96] trouvent que la plupart des paramètres géométriques de ces deux molécules sont très proches. Les calculs que nous avons effectués sur les deux conformations du Stilbène (*cis*-Stilbène et *trans*-Stilbène (voir Figure 4.3)), montrent que le *trans*-Stilbène est plus stable que la géométrie *cis*-Stilbène, ce qui est en bon accord avec les résultats d'autres méthodes de calcul [96, 97, 98, 99, 89]. Nous avons trouvé une différence d'énergie de 38.6 kJmol^{-1} entre les deux configurations. Toutes les méthodes (Mécanique Moléculaire (MM3) Hartree-Fock (HF), Møller Plasset d'ordre 2 (MP2) et DFT-B3LYP) [97] donnent la structure *trans*-Stilbène comme étant la plus stable. Les résultats obtenus par Claes et al. [97], en utilisant la méthode MM3(92) et MM3(99), donnent une différence d'énergie de 13 kJmol^{-1} entre les deux conformations du Stilbène. Les valeurs calculées avec les méthodes B3LYP/6-31G** et MP2/6-31G** sont respectivement 21.0 kJmol^{-1} et 8.0 kJmol^{-1} [97]. Les calculs effectués par Chen et al. [98] en utilisant la méthode DFT/B3LYP donnent une différence d'énergie de 24.74 kJmol^{-1} entre les deux conformations *trans* et *cis*-Stilbène. Une analyse de la variation en température de la constante d'équilibre pour la réaction d'isomérisation dans un solvant, indique que la molécule *trans* est la plus stable avec une variation d'enthalpie $\Delta H = 19.32 \text{ kJmol}^{-1}$ [99]. En utilisant la méthode MP2/6-31G*, Choi et al. [89], ont trouvé que la stabilité relative des deux conformations est en faveur de la forme *trans* avec un écart de 9.37 kJmol^{-1} . Plusieurs études théoriques donnent une différence d'énergie dans un intervalle compris entre 17.32 et 20.2 kJmol^{-1} [96].



FIGURE 4.3 – Les deux conformations de la molécule de Stilbène. À gauche : Le *cis*-Stilbène ; à droite : Le *trans*-Stilbène. Les atomes d'Hydrogène sont représentés en bleu et les atomes de Carbone en jaune.



FIGURE 4.4 – Numérotation des atomes. A gauche : *cis*-Stilbène; à droite : *trans*-Stilbène.

TABLE 4.2 – Différence d'énergie entre le *cis*-Stilbène et le *trans*-Stilbène (ΔE (*cis-trans*))

	[89]	[96]	[97]	[98]	[99]	SIESTA
ΔE (<i>cis-trans</i>) (kJmol^{-1})	9.37	17.32–20.20	13.00	24.74	19.32	38.6

TABLE 4.3 – Résultats de nos calculs concernant les géométries planes, *cis*-Stilbène et *trans*-Stilbène. Les distances sont en Angström et les angles en degrés. La numérotation des atomes est donnée sur la figure 4.4

Paramètres	<i>cis</i> -Stilbène	<i>trans</i> -Stilbène
C1-C2	1.377	1.364
C2-C3	1.465	1.460
C3-C4	1.417	1.415
C4-C5	1.401	1.402
C5-C6	1.405	1.405
C6-C7	1.405	1.408
C7-C8	1.399	1.399
C8-C3	1.422	1.417
C3-C2-C1	139.4	126.3

4.3.2 Propriétés structurales du *trans*-Stilbène

Avant de présenter les résultats que nous avons obtenus concernant les propriétés structurales du *trans*-Stilbène (appelé Stilbène dans la suite de ce travail), nous allons expliciter la démarche suivie pour imposer un angle de torsion à la molécule de Stilbène (voir figure 4.5).

La technique que nous avons utilisée pour introduire un angle de torsion consiste en la rotation des deux phényles de part et d'autre du vinyle tout en laissant ce dernier fixe, comme le montre la figure 4.5. Pour illustrer cela, nous avons représenté sur la figure 4.6 les deux géométries du Stilbène, la première plane et la deuxième présentant un angle de torsion de 90° .

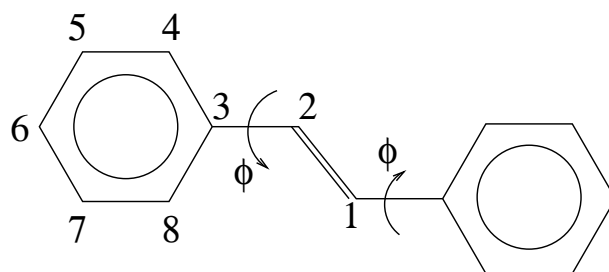


FIGURE 4.5 – Introduction d'un angle de torsion ϕ dans la molécule de Stilbène

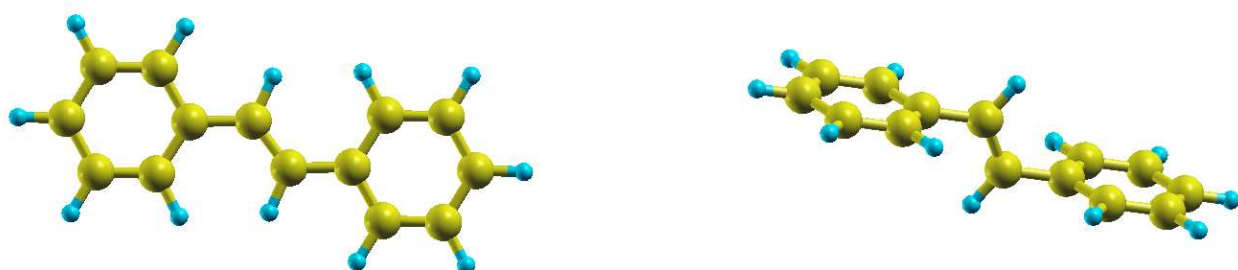


FIGURE 4.6 – Molécule de Stilbène : A gauche : géométrie plane ; à droite : géométrie présentant un angle de torsion de 90°

4.3.3 Détermination de la conformation fondamentale du Stilbène

Dans tous les calculs théoriques, la détermination de l'état fondamental est essentielle avant de passer à l'étude des propriétés physiques en général. Pour ce faire, nous avons optimisé, par dynamique moléculaire, la géométrie de la molécule de Stilbène soumise à un angle de torsion quelconque. Toutes les configurations proposées ont convergé vers une géométrie plane exceptée celle présentant un angle de torsion de 90° . Cette dernière est une structure métastable car le moindre écart à l'angle de 90° conduit cette structure à rejoindre la géométrie plane. Ces résultats montrent de manière claire que la géométrie plane correspond bien à l'état fondamental du Stilbène. Pour cela, nous avons présenté sur la figure 4.7, l'énergie totale du Stilbène en fonction de la distance moyenne Carbone–Carbone du phényle pour les deux seules structures que nous avons obtenues qui sont, la géométrie plane et celle qui présente un angle de torsion de 90° .

D'après nos résultats, on peut dire que la géométrie qui correspond à l'état fondamental est la géométrie plane. Dans le paragraphe suivant, nous allons discuter des résultats obtenus sur la géométrie plane du Stilbène, en comparaison avec les résultats de la littérature.

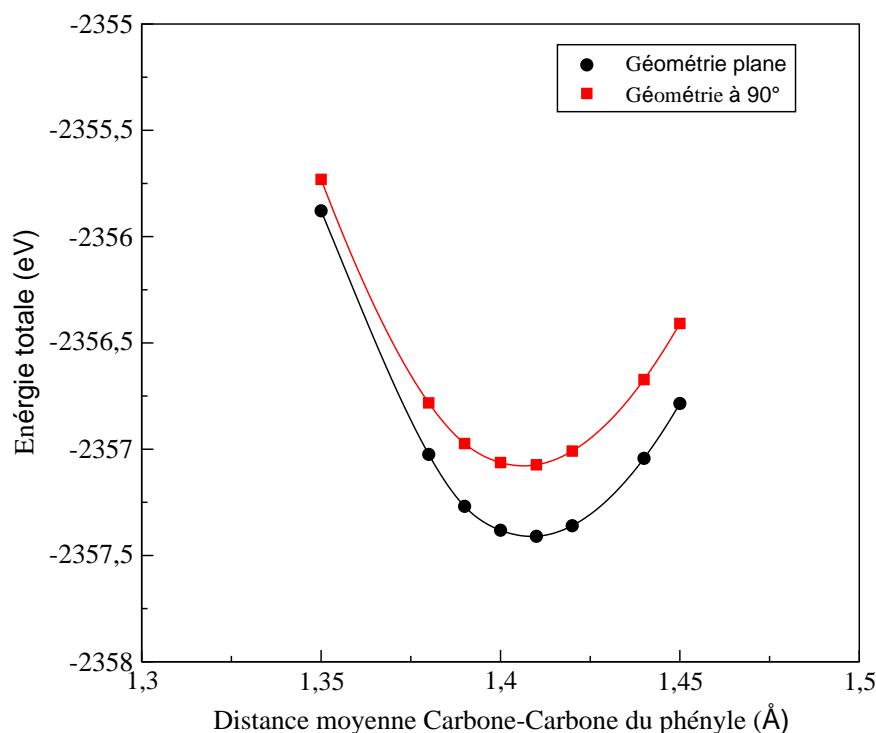


FIGURE 4.7 – *Energie totale de Stilbène en fonction de la distance moyenne Carbone-Carbone du phényle (les cercles correspondent à la géométrie plane et les carrés correspondent à la géométrie qui présente un angle de torsion 90°)*

4.3.4 Propriétés structurales du Stilbène en comparaison avec les résultats de la littérature

Les résultats théoriques [100, 97, 101] et expérimentaux [102, 103, 104, 105, 106] des différents paramètres géométriques (angles et distances) caractérisant la molécule de Stilbène sont récapitulés dans le tableau 4.4. Pour faciliter la comparaison de ces derniers avec nos résultats, nous les avons portés sur le même tableau (tableau 4.4). La numérotation des atomes est donnée sur la figure 4.8. Le calcul de la longueur de la double liaison C1–C2 a été le sujet de plusieurs études théoriques et expérimentales. Théoriquement, Claes et al. [97], Kwasniewski et al. [101] et Lhost et al. [100] ont utilisé la méthode Hartree-Fock avec les bases 6-31G, 6-31G**, avec comme contrainte la symétrie C_2 , et la base 3-21G respectivement. Ces auteurs ont trouvé les longueurs de double liaison suivantes : 1.332 Å [97], 1.327 Å [101] et 1.325 Å [100]. La mécanique moléculaire [107, 108] a déjà été utilisée avec succès pour déterminer le minimum d'énergie des structures de grandes chaînes conjuguées, telles le PPV [109]. Les résultats des calculs de Claes et al. [97] en utilisant la mécanique moléculaire basée sur le champ de force MM3(92) et MM3(99) donnent quand à eux une liaison double C1–C2 de longueur 1.355 Å qui est plus grande que celle trouvée avec la méthode HF. La même remarque peut être faite concernant les résultats obtenus en utilisant la méthode Austin Model 1 basée sur une approche Hartree-Fock semi-empirique (AM1) [107, 108]. La longueur de la liaison (C1–C2) calculée en utilisant la méthode B3LYP avec les bases 6-31G [109] et cc-pVDZ en imposant à la molécule la symétrie C_{2h} [101] et la méthode MP2 avec la base gaussienne 6-31G** avec comme contrainte la symétrie C_2 est comparable aux résultats trouvés par Claes et al. [97] en utilisant la méthode MM3. Dans tous les résultats théoriques et expérimentaux présentés dans le tableau 4.4, la liaison simple C2–C3 du vinyle est plus grande que la liaison double C1–C2. La longueur de la double liaison C1–C2 que nous avons calculée est de 1.364 Å. La valeur obtenue par Choi et al. [89] utilisant la fonctionnelle BLYP avec deux bases différentes 6-31G* et 6-311G est de 1.362 Å. Expérimentalement, la longueur de cette double liaison se situe entre 1.300 Å et 1.336 Å. Comparativement aux résultats expérimentaux, nos résultats surestiment cette valeur comme toutes les méthodes incluant une corrélation. La faible valeur expérimentale de la longueur de la double liaison C1–C2 est probablement due à un désordre dans le cristal [103, 102, 104, 106]. Contrairement à la double liaison du vinyle, la longueur de la liaison simple C2–C3 est sous-estimée par nos calculs quand on la compare aux résultats théoriques et expérimentaux. La seule valeur qui est inférieure à la notre, de 0.007 Å, est celle calculée par Lhost et al. [100]. L'angle C1–C2–C3 de 126.2° que nous avons calculé est en bon accord avec la mesure expérimentale de Hoekstra et al. [106] (126.0°) et celle de Finder et al. [103] (126.3°). Concernant l'angle de torsion ($\Phi = \text{C1–C2–C3–C8}$), les résultats trouvés avec différentes expériences, donnent des valeurs qui varient de 3.3 à 32.5° [106, 105, 104, 102, 103]. Cependant, des mesures des spectres d'excitation de fluorescence par un jet ultra froid ont clairement montré qu'à des températures très basses, le Stilbène a une forme strictement planaire. D'après nos calculs, l'état fondamental du Stilbène correspond à une géométrie plane. Tandis que la plupart des résultats théoriques basés sur la DFT montrent que la structure du Stilbène est plane ou presque plane, la théorie d'Hartree-Fock ainsi que la méthode de perturbation Møller Plesset de second ordre trouvent un grand angle de torsion en accord avec les résultats expérimentaux de Traetteberg et al. [105] obtenus par diffraction d'électrons en phase gazeuse.

TABLE 4.4 – Résultats théoriques et expérimentaux de la molécule de Stilbène. Les distances en Angström et les angles en degrés. La numérotation des atomes est donnée sur la figure 4.8

Paramètres	HF 3-21G [100]	HF 6-31G [97]	HF 6-31G** (C_2) [101]	MM3(92) [97]	MM3(99) [97]	AM1 [100]
C1-C2	1.325	1.332	1.327	1.355	1.355	1.344
C2-C3	1.477	1.474	1.478	1.475	1.475	1.453
C3-C4	1.392	1.398	1.393	1.407	1.408	1.405
C4-C5	1.382	1.384	1.384	1.396	1.397	1.392
C5-C6	1.383	1.386	1.384	1.395	1.396	1.395
C6-C7	1.385	1.389	1.387	1.394	1.394	1.394
C7-C8	1.381	1.387	1.383	1.394	1.394	1.394
C8-C3	1.393	1.396	1.395	1.406	1.409	1.403
C1-C2-C3	126.3	127.1	126.0	125.5	125.3	124.9
C1-C2-C3-C8	15.0	21.6	24.0	0.0	0.0	16.9

Paramètres	MP2 6-31G** (C_2) [101]	B3LYP 6-31G [97]	B3LYP cc-pVDZ (C_{2h}) [101]	BLYP 6-31G* [89]	BLYP 6-311G [89]	BLYP 6-311G* [89]
C1-C2	1.351	1.352	1.351	1.362	1.362	1.358
C2-C3	1.464	1.468	1.468	1.470	1.474	1.470
C3-C4	1.406	1.413	1.411	1.420	1.423	1.417
C4-C5	1.393	1.395	1.393	1.403	1.405	1.400
C5-C6	1.396	1.399	1.397	1.406	1.407	1.402
C6-C7	1.397	1.402	1.401	1.409	1.411	1.406
C7-C8	1.394	1.397	1.396	1.401	1.402	1.398
C8-C3	1.405	1.405	1.410	1.421	1.423	1.419
C1-C2-C3	124.9	127.1	127.1	127.4	127.4	127.5
C1-C2-C3-C8	26.8	0.03	0.0	0.1	0.0	0.0

Paramètres	Exp. [102]	Exp. [103]	Exp. [104]	Exp. [105]	Exp. [106]	SIESTA (Nos calculs)
C1-C2	1.300	1.306	1.326	1.329	1.336	1.364
C2-C3	1.478	1.477	1.471	1.481	1.472	1.460
C3-C4	1.379	1.391	1.392	1.398	1.401	1.415
C4-C5	1.375	1.376	1.384		1.390	1.402
C5-C6	1.369	1.373	1.381		1.391	1.405
C6-C7	1.376	1.380	1.383		1.394	1.408
C7-C8	1.382	1.384	1.381		1.393	1.399
C8-C3	1.391	1.392	1.397		1.406	1.417
C1-C2-C3	126.6	126.3	126.4	127.7	126.0	126.2
C1-C2-C3-C8		3.4–4.98	3.6–5.3	32.5	5.2	0.0

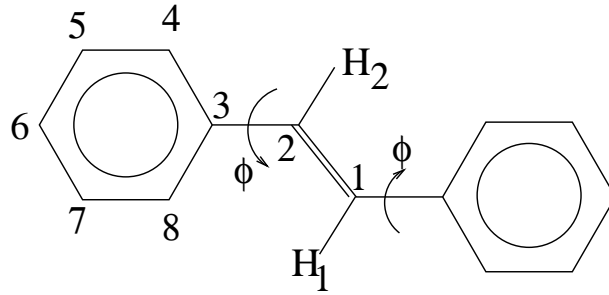


FIGURE 4.8 – Numérotation des atomes de la molécule de Stilbène

4.4 Propriétés structurales du PPV et du PPP

Avant d’entamer l’étude des propriétés structurales du poly(para phénylène vinylène) et du poly(para phénylène), nous allons introduire la technique que nous avons utilisée pour la construction d’une chaîne infinie du PPV et du PPP, montrer aussi comment introduire un angle de torsion dans ces dernières. Dans un deuxième temps, nous allons étudier le nombre de motifs monomères nécessaires pour simuler le comportement d’une chaîne infinie de PPV.

4.4.1 Détermination du paramètre de maille : Technique de la supercellule

L’approximation de la supercellule permet l’utilisation du théorème de Bloch pour les systèmes qui ne sont pas périodiques comme les molécules, les surfaces et les défauts dans les cristaux. Elle consiste à mettre le système dans une supercellule qui est répétée périodiquement dans les trois directions (voir figure 4.9). Pour les calculs impliquant des molécules ou des polymères, une région vide est incluse dans le but d’annuler les interactions entre la molécule et ses images qui se reproduisent périodiquement. L’expérience montre qu’un vide de 8 à 10 Å dans les trois directions est suffisant pour avoir une bonne isolation des molécules. Nous avons utilisé une supercellule orthorhombique de dimensions a , b et c pour les deux chaînes infinies isolées PPV et PPP. Les deux paramètres b et c de la supercellule sont fixés à 17 et 12 Å respectivement ce qui isole la molécule de ses répliques de 5 Å de chaque côté en Y et Z . Ces deux valeurs ont été obtenues par une minimisation indépendante. Le paramètre a , est lui, à ajuster dans le but de minimiser l’énergie totale de la chaîne. La cellule unitaire contient deux phényles (double motif) dans le cas du PPP et un phényle pour le PPV. La technique d’optimisation consiste à dilater et comprimer la supercellule et à calculer l’énergie totale du système. Il nous a paru plus parlant de représenter l’énergie de chaque configuration en fonction de la distance moyenne Carbone–Carbone du phényle, cette distance variant avec la taille de la supercellule. Sur les figures 4.10 et 4.11, nous avons représenté l’énergie totale en fonction de la distance moyenne Carbone–Carbone du phényle, pour le PPV (cellule unitaire) et le PPP (double cellule) respectivement. Une fois ces distances fixées, nous avons déterminé le paramètre de maille pour ces deux polymères. Nous donnons également, dans les tableaux 4.5 et 4.6, les paramètres de maille d’équilibre correspondant aux chaînes PPV et PPP, comparés à d’autres résultats *ab initio* de type pseudopotentiels [110, 111] ainsi que d’autres calculs *ab initio* ou semi-empiriques [112]. Les résultats obtenus montrent que la distance Carbone–Carbone qui donne une énergie minimale est de 1.427 Å pour le PPV et 1.435 Å pour le PPP. Les paramètres de maille correspondants à ces distances sont de 6.62 Å pour le PPV et de 8.61 Å pour le PPP. Pour le PPV, le résultat est en bon accord avec

les calculs *ab initio* [110, 111, 113] ainsi qu'avec le résultat expérimental disponible de Chen et al. [114]. Pour le PPP, le paramètre d'équilibre obtenu (8.610 Å) est proche de la mesure expérimentale (8.540 Å) et en bon accord avec les calculs *ab initio* de Capaz et al. [110, 111] ainsi que ceux de Carvalho et al. [112]. En utilisant la méthode de Hückel étendue (EH), que ce soit pour le PPV (6.335 Å) ou le PPP (8.41 Å), Carvalho et al. [112] ont obtenu des valeurs très faibles par rapport aux notres.

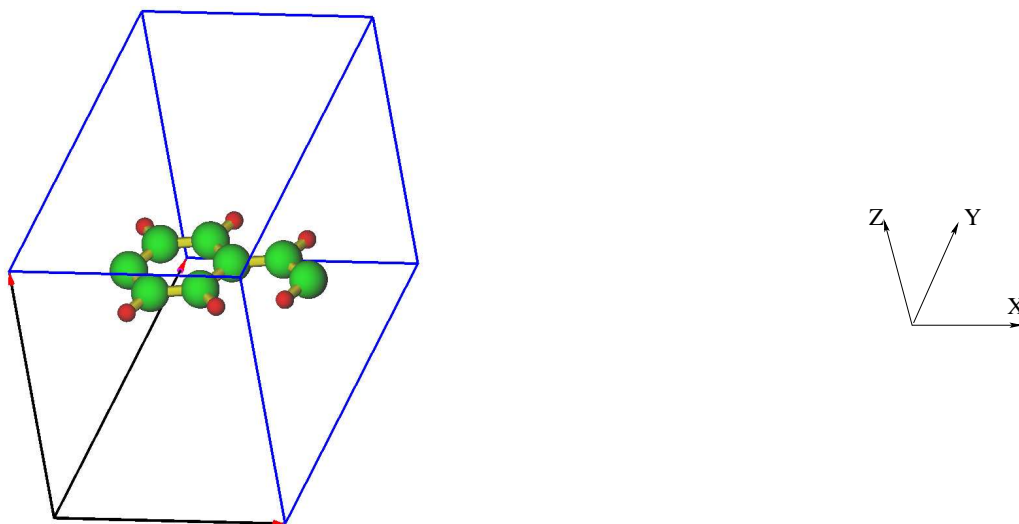


FIGURE 4.9 – *Supercellule pour une chaîne infinie. La chaîne est reproduite le long de l'axe X. Les axes X, Y et Z indiquent respectivement les directions des vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la supercellule*

TABLE 4.5 – Paramètre de maille d'équilibre du PPV, calculé avec le code SIESTA en comparaison avec d'autres calculs *ab initio*, semi-empiriques et mesures expérimentales.

	Exp. [114]	Capaz et al. [110, 111]	Zheng et al. [113]	Carvalho et al. [112]	Nos calculs SIESTA
paramètre de maille (Å)	6.540	6.650	6.540	6.355	6.620

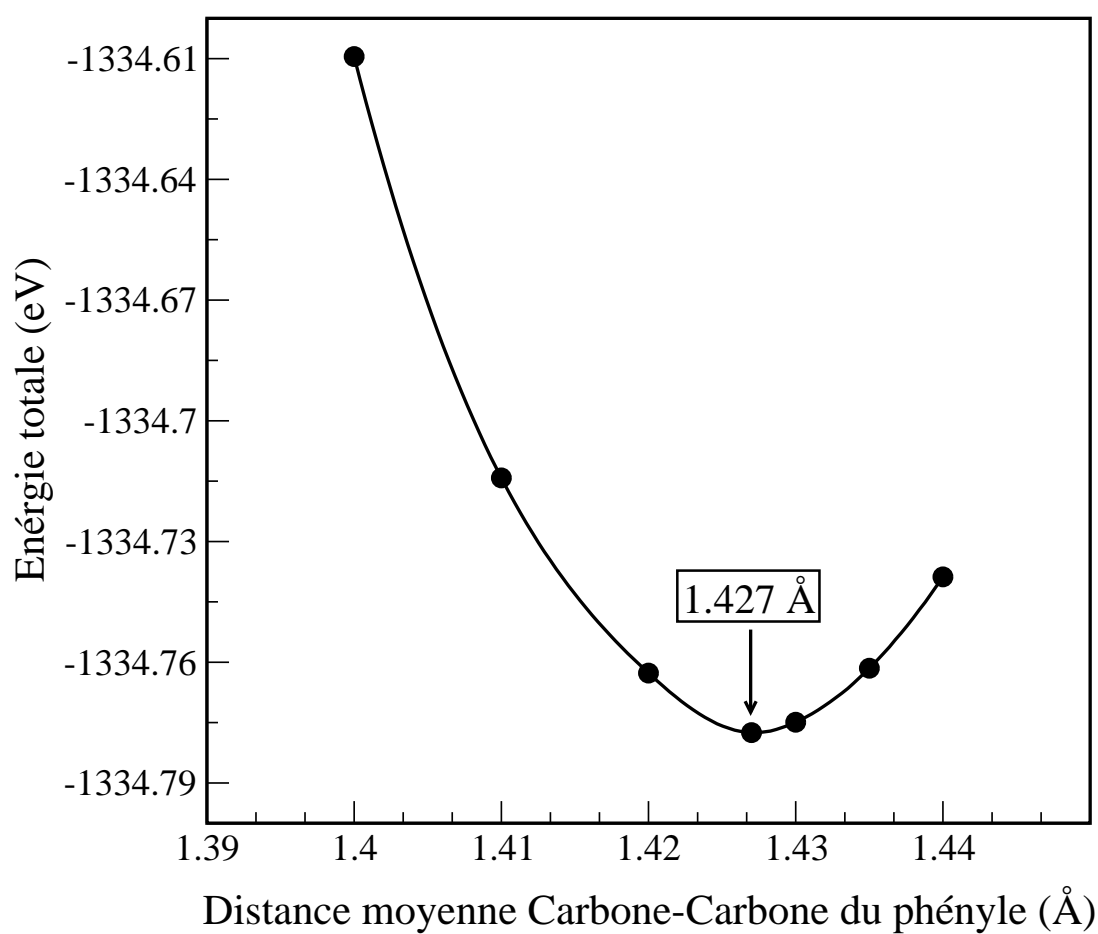


FIGURE 4.10 – Variation de l'énergie totale de la chaîne PPV en fonction de la distance moyenne Carbone-Carbone du phényle

TABLE 4.6 – Paramètre de maille d'équilibre du PPP, calculé avec le code SIESTA en comparaison avec d'autres calculs *ab initio*, semi-empiriques et mesures expérimentales.

	Exp. [115]	Capaz et al. [110, 111]	Carvalho et al. <i>Ab initio</i> [112]	Carvalho et al. Semi-empirique [112]	Nos calculs SIESTA
paramètre de maille (Å)	8.540	8.620	8.620	8.410	8.610

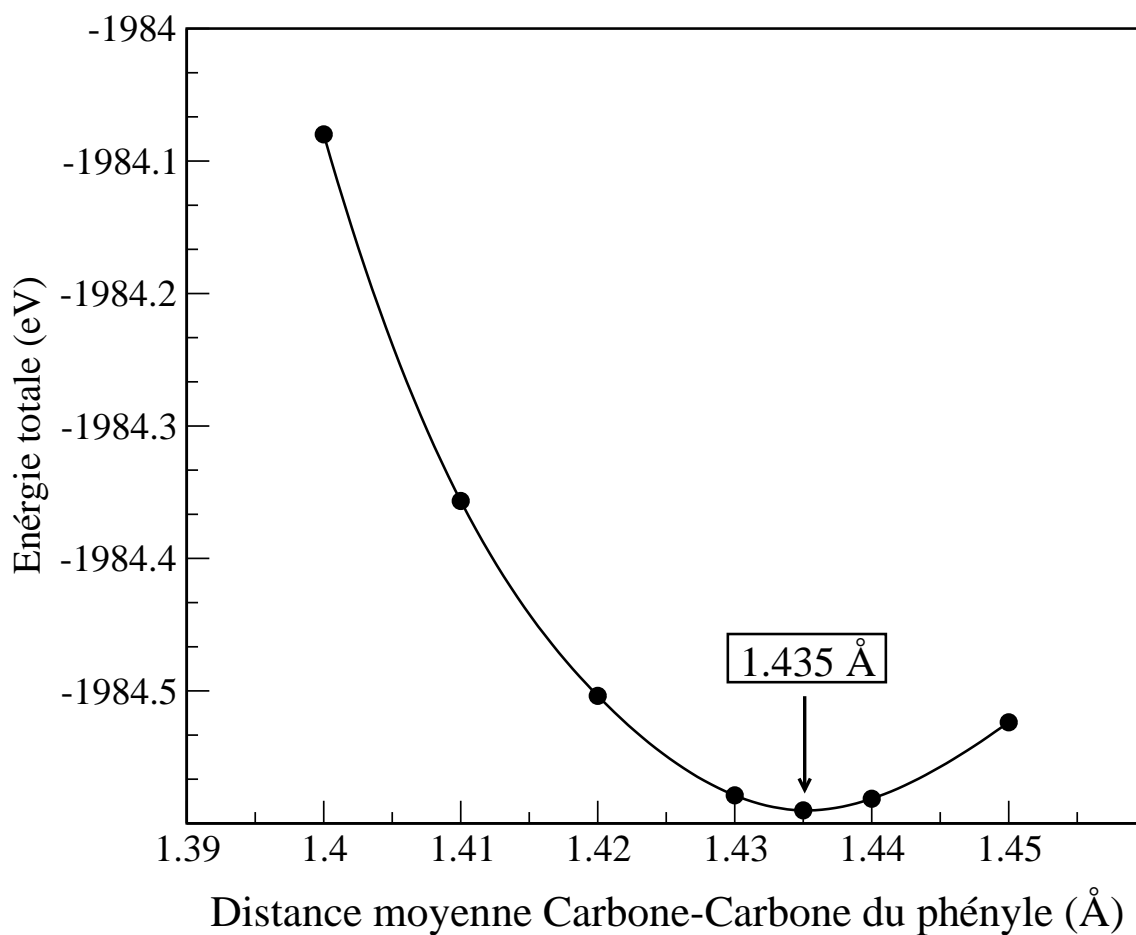


FIGURE 4.11 – Variation de l'énergie totale de la chaîne PPP en fonction de la distance moyenne Carbone-Carbone du phényle

4.4.2 Calcul de l'énergie des oligomères

Avant de décrire la technique utilisée pour le calcul de l'énergie des oligomères, nous allons donner, d'abord, quelques définitions des paramètres que nous utiliserons par la suite. On appelle un oligomère avec n motifs insérés de formule $P_{(n+2)}V_{(n+1)}$, un oligomère contenant $n+2$ phényles et $n+1$ vinyles. Sur la figure 4.12 (a), nous avons représenté un oligomère avec $n = 0$ (sans motif inséré) qui n'est autre que le Stilbène et que nous avons noté P_2V_1 . Pour $n = 1$ (oligomère avec un seul motif inséré), on le note P_3V_2 (voir figure 4.12 (b)). L'oligomère avec n motifs insérés est représenté sur la figure 4.12 (c).

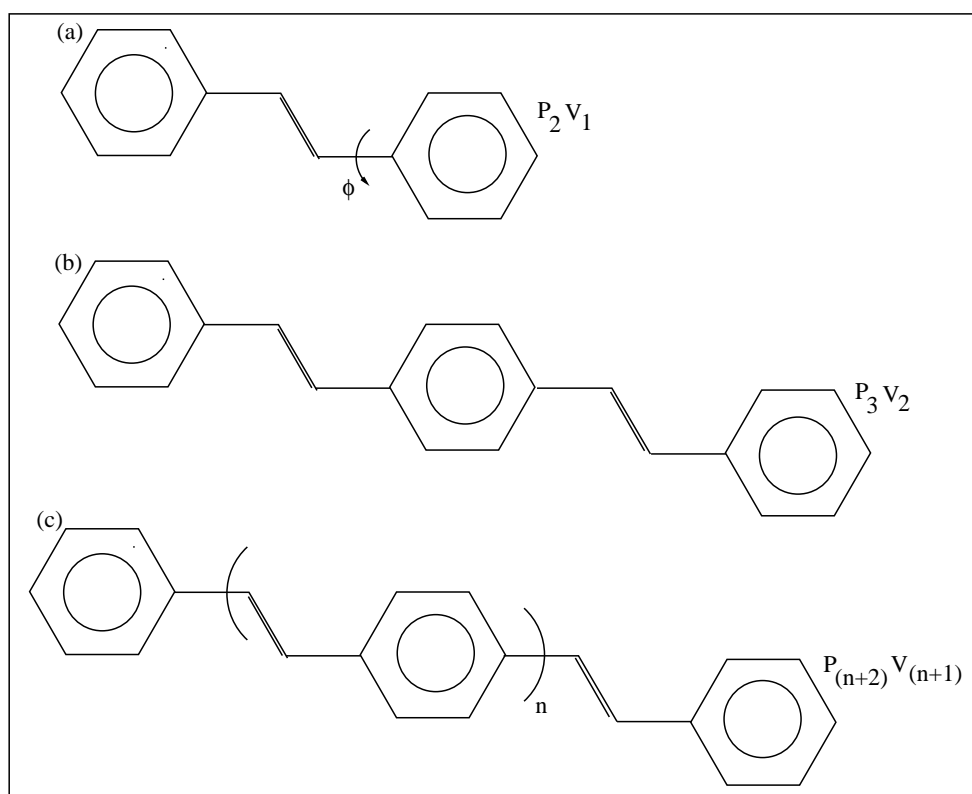


FIGURE 4.12 – (a) : Stilbène sans motif inséré, noté P_2V_1 (2 phényles et un vinyle). (b) $n=1$ noté P_3V_2 (3 phényles et 2 vinyles) et (c) un oligomère avec n motifs insérés noté $P_{n+2}V_{n+1}$ ($(n+2)$ phényles et $(n+1)$ vinyles)

Dans ce paragraphe, nous avons calculé l'énergie totale des oligomères de formule $(P_{(n+2)}V_{(n+1)})$ que nous noterons $E_{Tot}(n)$. L'énergie d'un motif PV appartenant à un oligomère de taille n (que nous noterons E_{motif}^n), est égale, en première approximation, à l'énergie $E_{Tot}(n)$ moins l'énergie des extrémités de la chaîne (qui n'est autre que l'énergie de l'oligomère d'ordre 0 : $E_{Tot}(0)$) le tout divisé par n . Soit :

$$E_{motif}^n = \frac{(E_{Tot}(n) - E_{Tot}(0))}{n}. \quad (4.1)$$

Afin de faire ressortir l'évolution de cette grandeur en fonction de n , nous retrancherons l'énergie du motif pour un oligomère d'ordre 1 (E_{motif}^1) et nous noterons cette grandeur ΔE^*

avec

$$\Delta E^* = E_{motif}^n - E_{motif}^1. \quad (4.2)$$

Nous représentons sur la figure 4.13 l'évolution de la différence d'énergie ΔE^* en fonction de n . Comme nous pouvons le constater ΔE^* décroît rapidement puis atteint un palier pour les valeurs de $n \geq 5$ (Convergence de E_{motif}^n vers une valeur moyenne avoisinant 1334 eV).

A l'aide des calculs que nous avons effectués, nous sommes en mesure de prédire l'énergie d'un oligomère possédant un nombre n quelconque de motifs insérés pour $n \geq 5$. Son énergie sera alors donnée par la formule :

$$E_{Tot}(n) = E_{Tot}(0) + nE_{(motif)}^n. \quad (4.3)$$

Cette approximation nous permet de retrouver l'énergie d'un oligomère avec une précision relative $\Delta E/E_{Tot} = 10^{-7}$.

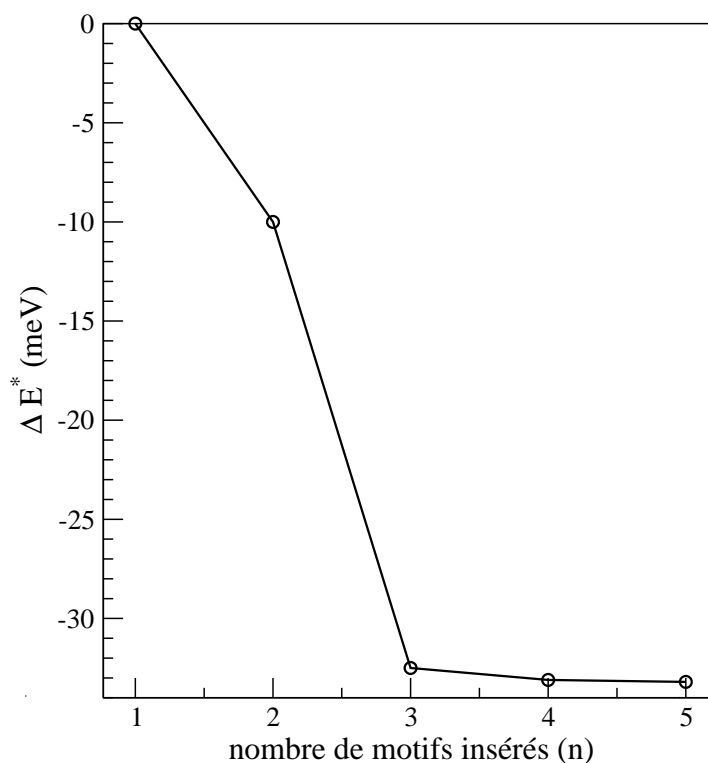


FIGURE 4.13 – Évolution de la différence d'énergie ΔE^* en fonction du nombre de motifs insérés n

4.4.3 Propriétés structurales du PPV

Nous avons présenté dans le tableau 4.7, les résultats de nos calculs pour la chaîne de PPV. Nous avons porté dans le même tableau les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. La numérotation des atomes est explicitée sur la figure 4.14. La longueur de la double liaison du vinyle C1–C2 est de ~ 0.02 Å inférieure à la valeur expérimentale de Bradley et al. [116] et supérieure de 0.06 Å aux mesures faites par Finder et al. [103] utilisant la diffraction des Rayons X pour la molécule de Stilbène à l'état cristallin. Zheng et al. [113] ont étudié les propriétés structurales d'une chaîne infinie de PPV isolée, en utilisant la DFT avec des ondes planes pour représenter les états électroniques et des pseudopotentiels pour décrire l'interaction électron–noyau. La longueur de la double liaison obtenue par ces auteurs est inférieure à notre valeur de ~ 0.03 Å. D'après le tableau 4.7, la valeur calculée par Capaz et al. [111] est en accord avec notre résultat. En utilisant la DFT basée sur une méthode utilisant les orbitales muffin-tin linéarisée (LMTO), Vaschetto et al. [117] trouvent une longueur de liaison double inférieure à la notre de 0.06 Å, et cela est dû probablement au fait que ces chercheurs ont utilisé un potentiel complet (en anglais : *full potential*) dans la zone interstitielle alors que nous avons utilisé un pseudopotentiel. Concernant l'angle C1–C2–C3, la valeur que nous avons obtenue est inférieure à la valeur expérimentale de Bradley et al. [116]. Elle est de 0.5° inférieure à celle mesurée par Finder et al. [103] concernant la molécule de Stilbène à l'état cristallin. On remarque le bon accord entre notre résultat et le calcul de Capaz et al. [111]. La planéité du polymère PPV est un sujet qui a déjà occupé plusieurs chercheurs. Les calculs que nous avons effectués sur une chaîne isolée infinie de PPV montrent que ce polymère a une géométrie plane. Les mesures par diffraction des rayons X [114] du PPV à l'état cristallin, suggèrent un angle de torsion non nul entre le groupement phényle et le groupement vinyle. La valeur de l'angle de torsion C1–C2–C3–C8 mesurée expérimentalement, augmente en fonction de la température, elle passe de 8° à 20°C à 13° à 400°C [114]. Théoriquement, il est difficile de confirmer l'existence d'un faible angle de torsion, puisque la différence d'énergie entre la géométrie plane et celle qui présente cet angle de torsion est très petite. Les résultats de Zheng et al. [113] suggèrent que l'état fondamental du PPV correspond à une géométrie plane ce que confirment nos calculs. L'encombrement stérique entre les atomes d'Hydrogène du groupement vinyle et ceux des positions ortho du phényle (liés aux Carbones : C4 et C8) favoriseraient un angle de torsion non nul [111]. Toutefois, cet effet est faible comparé aux effets liés à la conjugaison des liaisons π . Capaz et Caldas [111] en utilisant la DFT avec une approche d'ondes planes, obtiennent eux aussi une géométrie plane.

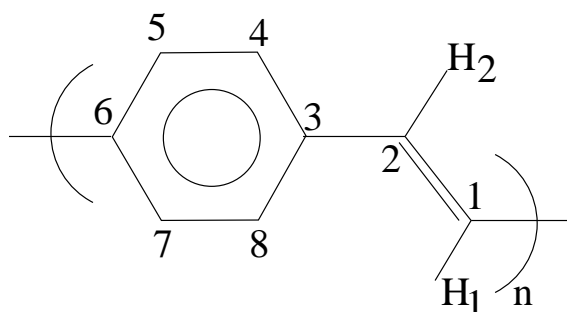


FIGURE 4.14 – Numérotation des atomes d'un monomère de la chaîne infinie de PPV

TABLE 4.7 – *Données théoriques et expérimentales de la géométrie du PPV. Les distances sont en Angström et les angles en degrés. La numérotation des atomes est donnée sur la figure 4.14*

Paramètres	Zheng et al. [113]	Capaz et al. [111]	Vaschetto et al. [117]	Exp. [103]	Exp. [116]	Nos calculs
C1-C2	1.349	1.361	1.318	1.318	1.396	1.377
C2-C3	1.451	1.443	1.469	1.469	1.446	1.420
C3-C4	–	–	1.394	–	–	1.420
C4-C5	1.375	1.383	1.387	1.387	1.396	1.377
C5-C6	1.401	1.411	1.384	1.397	1.408	1.420
C6-C7	1.403	1.414	1.373	1.394	1.408	1.420
C7-C8	–	–	1.336	–	–	1.378
C8-C3	–	–	1.397	–	–	1.420
C1-C2-C3	127.0	126.3		126.7	~ 130.0	126.2

4.4.4 Propriétés structurales du PPP

Nous présentons ici les résultats structuraux obtenus pour le PPP. Le tableau 4.8 regroupe nos résultats ainsi que ceux tirés de la littérature, qu'ils soient théoriques ou expérimentaux. La numérotation des atomes est donnée sur la figure 4.15. La longueur de la liaison C1–C2 qui est de 1.377 Å est en bon accord avec la mesure expérimentale de Baudour et al. [118] (1.356–1.406 Å) et supérieure à celle calculée par Ambrosch-Draxl et al. [119]. L'angle C2–C1–C6 (120.0°) ainsi que l'angle C1–C6–C5 (118.0°) sont en bon accord avec les mesures de Baudour et al. (120.6–123.1° et 115.0–118.3°) respectivement [118]. L'angle de torsion que nous avons calculé pour la chaîne PPP est l'angle C2–C3–C7–C8 comme le montre la figure 4.15. Il n'y a pas de mesures expérimentales pour cet angle de torsion sur une chaîne isolée du PPP, mais nos calculs donnent une valeur comprise entre les valeurs mesurées pour une structure cristalline du quaterphényle (22.7°) [120] et celle de la phase gazeuse du biphényle (44.4°) [121, 122]. Ces mêmes auteurs mettent en évidence la planéité du PPP. Il existe deux barrières d'énergie entre les deux configurations métastables à 0° et 90° et la configuration d'équilibre (état stable). Elles ont comme valeurs respectives, 84 meV et 336 meV par cellule unitaire. Comme chaque cellule unitaire contient trois groupements phényles, et donc deux angles de torsion, les barrières d'énergie par angle sont donc de 42 meV et 168 meV. Les calculs que nous avons effectués avec le code SIESTA, utilisant la dynamique moléculaire, montrent que le PPP possède trois géométries, deux instables correspondants à 0° et 90° et une troisième stable avec un angle de torsion de 31.4° correspondant à l'état fondamental. Nous avons trouvé des barrières d'énergie par angle de torsion et par cellule unitaire, correspondant à 0° et 90°, de 114 meV et 309 meV, respectivement. La valeur de l'angle de torsion que nous avons calculée est supérieure à celle obtenue per Ambrosch-Draxl et al. (27.4°) [119] qui ont utilisé FP-LAPW. Il est à noter que les calculs utilisant la méthode Hartree-Fock sur le quaterphényle. donnent un angle de torsion plus grand (37.8°) [123].

TABLE 4.8 – *Données théoriques et expérimentales de la géométrie du PPP. Les distances sont en Angström et les angles en degrés. La numérotation des atomes est donnée sur la figure 4.15*

Paramètres	Capaz et al. [111]	Vaschetto et al. [117]	Carvalho et al. [112]	Nos calculs
C1-C2	1.389	1.411	1.401	1.377
C2-C3	–	1.413	1.379	1.420
C3-C4	–	1.411	–	1.420
C4-C5	–	1.413	–	1.377
C5-C6	–	1.411	–	1.420
C6-C1	1.405	1.413	–	1.420
C3-C7	1.469	–	1.485	1.420
C2-C1-C6	121.1	–	–	120.0
C1-C6-C5	117.8	–	–	118.0

Paramètres	Exp. [124]	Exp. [125]	Exp. [118]	Ambrosch-Draxl et al. [119]
C1-C2	1.407	1.397–1.409	1.356–1.406	1.414
C2-C3	–	–	–	1.382
C3-C4	–	–	–	–
C4-C5	–	–	–	–
C5-C6	–	–	–	–
C6-C1	1.377	1.403–1.409	1.395–1.425	–
C3-C7	1.496	1.502	1.469–1.505	1.499
C2-C1-C6	121.5	121.3–121.7	120.6–123.1	–
C1-C6-C5	116.9	117.1	115.0–118.3	–

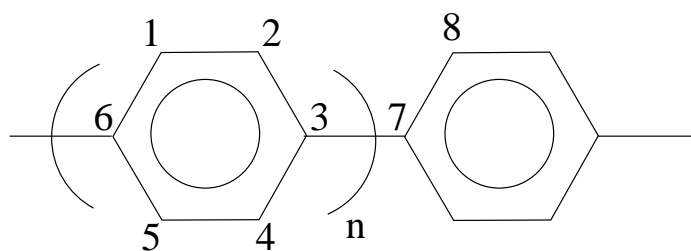


FIGURE 4.15 – Numérotation des atomes d’un monomère du PPP

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales du Styrène, du Stilbène, de la chaîne infinie isolée du poly(para-phénylène vinylène) (PPV) ainsi que celle de la chaîne infinie isolée du poly(para-phénylène) (PPP). Cette étude nous a permis de calculer les paramètres géométriques qui caractérisent l’état fondamental des différentes structures.

Le styrène est composé d’un groupement phényle et d’un groupement vinyle. D’après nos calculs, cette molécule a un minimum d’énergie qui correspond à une géométrie plane. Nos résultats sont en bon accord avec certaines données disponibles dans la littérature. La planéité du Styrene reste un sujet controversé.

Le Stilbène contient deux groupements phényles, séparés par un groupement vinyle. La comparaison entre les deux conformations du Stilbène montre que le *trans*-Stilbène est plus stable que la forme *cis*-Stilbène. Nous avons trouvé que l’état fondamental du Stilbène correspond à une géométrie plane. Nos résultats sont en bon accord avec des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi qu’avec les mesures expérimentales des spectres de fluorescence à basses températures.

Nous avons proposé une technique permettant la prédiction de l’énergie d’un oligomère possédant un nombre n de motifs insérés avec $n \geq 5$. Cette prédiction mène à une précision relative de 10^{-7} .

Les paramètres de maille d’équilibre du poly(para-phénylène vinylène) et du poly(para-phénylène) que nous avons obtenus sont de 6.62 Å et 8.61 Å respectivement, ce qui correspond à une longueur de motif dans une chaîne linéaire de 6.62 Å et 4.305 Å pour le poly(para-phénylène vinylène) et le poly(para-phénylène) respectivement.

L’étude des propriétés structurales des deux polymères, poly(para-phénylène vinylène) et le poly(para-phénylène), montrent que l’état fondamental correspond à une géométrie plane et une géométrie présentant un angle de torsion de 31.4° respectivement.

Chapitre 5

Propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués

5.1 Introduction

La découverte de l'électroluminescence dans le PPV [1] et l'émission de lumière bleue à partir du PPP en 1990 [2], a suscité un regain d'intérêt pour les polymères semi-conducteurs conjugués notamment pour leurs applications en électronique et optoélectronique. Ces polymères conjugués sont des matériaux qui se présentent sous une forme moléculaire simple, unidimensionnelle qui peut être arrangée dans les trois directions de l'espace pour former une structure cristalline. Cette disposition permet d'étudier leurs différentes propriétés (structurales, électroniques et optiques) à la fois, dans le cas d'une chaîne isolée et à l'état cristallin. Les propriétés intéressantes de ces polymères proviennent essentiellement de la présence des liaisons doubles conjuguées ainsi que de la délocalisation des électrons π le long de la chaîne. Aussi, un effort considérable a été consacré à la compréhension des propriétés fondamentales de cette classe de matériaux ainsi que le développement de dispositifs efficaces basés sur ce type de polymères. Théoriquement, il est difficile d'étudier les propriétés électroniques de ces systèmes et leurs propriétés ne sont pas entièrement comprises. Ce sont essentiellement des matériaux complexes où le désordre structural joue un rôle majeur dans la détermination de leurs propriétés physiques. Les connaissances limitées des mécanismes microscopiques de transport de charges et de recombinaison rendent en général, les démarches insatisfaisantes pour améliorer les performances des dispositifs à base des polymères conjugués. De point de vue théorique, plusieurs approches ont été utilisées pour étudier les propriétés électroniques et optiques du poly(para-phénylène vinylène) (PPV) et du Poly(para-phénylène) (PPP) [112, 111, 113, 126]. Nous allons exposer par la suite les résultats obtenus avec chacune de ces méthodes en comparaison avec les résultats obtenus lors de notre modélisation basée sur une approche DFT. Récemment, les films du PPV et des matériaux nanocomposites à base du PPV et des nanotubes de carbone ont été étudiés expérimentalement à l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes [127, 128, 129, 130, 131]. Les résultats obtenus expérimentalement par F. Massuyeau et al. [128, 127] nous ont motivé pour étudier théoriquement les propriétés électroniques et optiques du PPV pour une bonne compréhension de l'origine microscopique des intéressantes propriétés électroniques et optiques, de ces matériaux organiques. Dans ce dernier chapitre du manuscrit, nous allons étudier l'influence des modifications structurales sur le gap ainsi que sur les propriétés optiques de ces polymères.

5.2 Structure électronique des polymères conjugués semi-conducteurs

Les polymères conjugués sont constitués d'une alternance régulière de liaisons simples σ et de doubles liaisons π . La délocalisation des électrons π le long de la chaîne polymérique assure le transport de charges électriques et constitue une caractéristique intéressante. Cette particularité confère à ces polymères conjugués des propriétés importantes relativement aux systèmes saturés où les atomes de Carbone sont liés avec des liaisons simples. Le recouvrement des orbitales π conduisant à la délocalisation électronique, est largement influencé par la géométrie du système. Ce recouvrement est maximal lorsque le système π conjugué est plan et tout écart de planéité entraîne une diminution de la conjugaison.

La structure électronique de ces systèmes dépend des différents niveaux de leurs orbitales moléculaires et particulièrement des deux orbitales HOMO et LUMO. On utilise les termes HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) pour désigner, respectivement, l'ensemble des niveaux électroniques de plus haute énergie occupés (π liants) et l'ensemble des niveaux de plus basse énergie inoccupés (π^* -antiliants). Les propriétés électroniques d'un polymère conjugué dépendent de son degré de conjugaison, c'est-à-dire du nombre de monomères répétés. Lorsqu'on augmente le nombre n de monomères, la longueur de conjugaison devient assez grande (limite de la chaîne conjuguée infinie), on obtient alors une structure à deux bandes : une bande de valence, BV (qui regroupe les états HOMO) et une bande de conduction, BC (qui regroupe les états LUMO). L'énergie nécessaire pour amener un électron de la bande de valence vers la bande de conduction est appelé largeur de la bande interdite (communément appelée gap). La plupart des semi-conducteurs organiques présentent un gap relativement faible, de quelques eV , ce qui correspond à des excitations électroniques de faibles énergies.

5.3 Poly(para phénylène vinylène) (PPV)

5.3.1 Propriétés électroniques du PPV

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

Dans la figure 5.1, nous avons représenté les densités d'états partielles (s , p et d) (figure 5.1 à droite) ainsi que la structure de bandes (figure 5.1 à gauche) d'une géométrie plane d'une chaîne infinie et isolée du PPV. Comme le montre cette figure (figure 5.1), les états majoritaires sont de symétrie p dans la bande de valence ainsi que dans la bande de conduction. Nos calculs concernant la densité d'états locale (LDOS) ainsi que les densités d'états partielles montrent que les contributions majoritaires aux états p proviennent essentiellement du groupement phényle, alors nous nous attendions à ce que les changements de conforma-

tions dans le groupement phényle de la chaîne PPV entraîne une variation dans la largeur de la bande interdite (gap). Le calcul du gap d'énergie pour différents angles de torsion donne 1.05 eV pour une géométrie plane et 4.5 eV pour une géométrie présentant un angle de torsion de 90° . Ceci montre que le gap augmente avec l'angle de torsion. La structure de bandes d'une chaîne plane infinie et isolée (figure 5.1 à gauche), présente une bande interdite de 1.05 eV . Cette valeur est plus petite que celles mesurées expérimentalement par Voss et al. [132] et par Eckhardt et al. [133]. Cette différence entre les mesures expérimentales et les valeurs calculées n'est pas surprenante car l'approximation LDA dans l'approche DFT sous-estime le gap, souvent de 50% ou plus [113]. Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus avec d'autres méthodes, nous allons donner quelques valeurs calculées du gap. Zheng et al. [113], ont utilisé des méthodes de calculs de premiers principes basées sur la DFT avec une représentation d'ondes planes utilisant des pseudopotentiels pour décrire les interactions électron-ion. Ces auteurs ont trouvé un gap de 1.3 eV . La différence avec notre résultat peut être due au fait que nous avons utilisé une base minimale. Vaschetto et al. [117] en utilisant le formalisme de la DFT avec comme fonctions de base les orbitales Muffin-tin linéarisées (LMTO), présentent une bande interdite de 2.0 eV pour le PPV. Par ailleurs, les méthodes *ab initio* de Hartree-Fock montrent une valeur du gap de 5.0 eV [134] qui est plus grande que la valeur calculée avec la DFT. Entre ces deux extrémités, certaines méthodes hybrides ont été développées pour améliorer les résultats et donner des valeurs comparables à celles mesurées expérimentalement, comme dans le cas des fonctionnelles hybrides (PBE) [135] et B3LYP [136]. En utilisant la méthode de Hückel étendue (EH) [112], le gap d'énergie trouvé est de 2.23 eV .

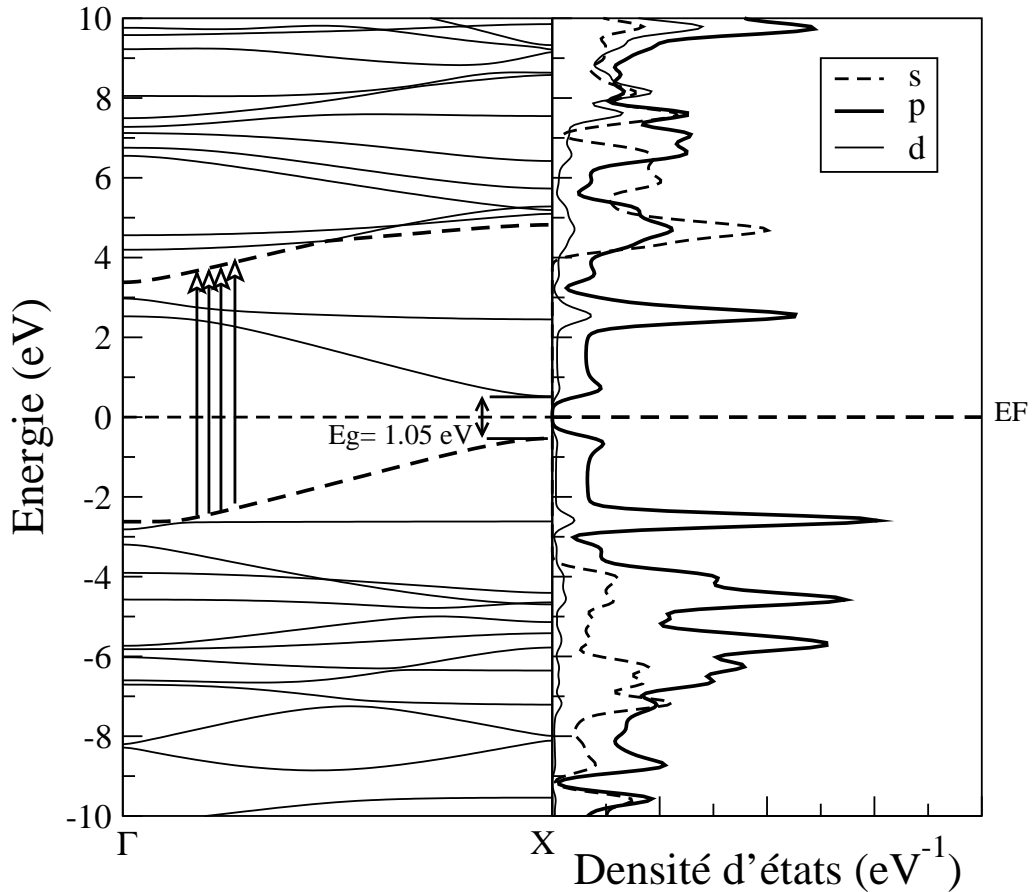


FIGURE 5.1 – Structure de bandes (à gauche) avec les densités d'états partielles (à droite) d'une structure planaire d'une chaîne infinie isolé du PPV [*s* (ligne discontinue), *p* (trait épais) et *d* (trait fin)]. La ligne horizontale discontinue représente le niveau de Fermi (origine des énergies).

5.3.2 Propriétés optiques du PPV

Le spectre d'absorption optique calculé pour une chaîne infinie de PPV pour différents angles de torsion est représenté sur la figure 5.2. Dans le cas d'une chaîne infinie plane du PPV, la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ présente trois pics : A_0 , B_0 et C_0 situés à 2.0 eV, 4.1 eV et 6.0 eV respectivement. Le tableau 5.1, montre les énergies des différentes excitations optiques dans le spectre d'absorption du PPV en comparaison avec des énergies d'absorption mesurées [82, 137] et d'autres calculées [112, 138, 139]. La transition située à 2.0 eV est en très bon accord avec la valeur 2.2 eV calculée par Carvalho et al. [112] et avec celle mesurée par Massuyeau et al. [82]. Elle est de 0.5 eV plus petite que celle mesurée par Halliday et al. [137] (2.5 eV). Le deuxième pic d'absorption que nous avons trouvé à 4.1 eV, est comparable au résultat expérimental obtenu avec une énergie d'absorption de 3.7 eV [137] ainsi qu'à la valeur calculée qui est de 4.0 eV [112]. Le spectre de photoluminescence du poly(para-phénylène vinylène), converti à 300°C [82] présente trois bandes situées à 2.10 eV, 2.23 eV et 2.36 eV. D'après nos dernières analyses, la structure la plus probable localisée à 2.0 eV ne peut pas provenir d'une transition impliquant les états localisés, mais elle est due aux états π délocalisés. En outre, cette structure est très

sensible aux changements de conformations ce qui est caractéristique des électrons π dans le PPV. Pour un petit angle de torsion de 5° (voir figure 5.2 en ligne discontinue), ce pic est légèrement décalé vers les hautes énergies, mais pour des angles de torsion importants, cette structure optique s'atténue jusqu'à ce qu'elle disparaisse complètement (voir figure 5.2 en ligne pointillée discontinue avec $\phi = 90^\circ$). En plus, nos calculs montrent que les deux pics d'absorption A_0 et B_0 situés à 2.0 eV et 4.0 eV sont dûs à la polarisation de la lumière le long du plan phényle et que la plus grande contribution à ces pics provient du Benzène. La structure C_0 située autour de 6 eV est présente pour tous les changements de conformations et, elle a deux origines :

- elle est attribuée à des transitions $p \rightarrow s$ entre des états localisés au point de haute symétrie X dans la zone de Brillouin,
- on trouve aussi une contribution à cette structure qui est due aux bandes parallèles dans la zone de Brillouin (montré sur la figure 5.1, entre deux bandes présentées en lignes discontinues).

Il convient de noter également que dans le cas d'une chaîne planaire du PPV $\phi = 0^\circ$, les spectres d'absorption que nous avons calculés ont été obtenus avec une lumière incidente perpendiculaire au plan du phényle. Les pics A_0 et B_0 situés à des énergies basses, se déplacent de quelques eV vers les hautes énergies en augmentant l'angle de torsion, puis disparaissent complètement pour un angle $\phi = 90^\circ$. En outre, nos calculs montrent que la structure A_0 n'est obtenue qu'avec une lumière polarisée parallèlement à l'axe de la chaîne (axe des X). Pour une polarisation perpendiculaire au plan du phényle, nous avons constaté la présence d'absorption optique seulement pour des énergies supérieures à 12 eV et nous les avons attribuées à des transitions autres qu'entre des électrons π délocalisés.

Le décalage vers le bleu observé dans les énergies de photoluminescence n'est pas dû uniquement aux effets de la torsion, mais il dépend aussi de la longueur de la chaîne. En effet, nos calculs montrent que les excitations optiques dépendent fortement du nombre de monomères dans une chaîne finie du PPV. La détermination expérimentale du seuil d'absorption optique constitue l'une des méthodes les plus simples pour la mesure de la largeur de la bande interdite. Nous avons représenté sur la figure 5.3, la variation du seuil d'absorption optique en fonction de la taille des oligomères du PPV, de $n = 1$ (styrène) à $n = 8$. Un nombre de monomères $n = 8$ reproduit une chaîne infinie. À partir de la figure 5.3, on constate que la diminution de la longueur de la chaîne, entraîne une augmentation du gap d'énergie qui s'accroît pour des chaînes de plus en plus courtes. La largeur de la bande interdite qui se réduit avec l'augmentation du nombre de groupement phényle dans une chaîne finie du PPV, est mesurée expérimentalement par Cornil et al. [140]. Cette conclusion peut être également être déduite à partir des courbes des densités d'états. Les figures, 5.4 (a) et 5.4 (b), montrent respectivement, les densités d'états partielles dans le cas du PPV avec $n = 2$ et $n = 4$. Plus la longueur de la chaîne augmente, plus il y a création de nouveaux états de part et d'autre du niveau de Fermi (à la partie supérieure de la bande de valence et à la partie inférieure de la bande de conduction), qui conduisent à la réduction de la largeur de la bande interdite. En effet, le doublement de la longueur de la chaîne quand on passe de $n = 2$ (figure 5.4 (a)) à $n = 4$ (figure 5.4 (b)), semble être suivi d'une levée de dégénérescence des bandes particulièrement proches et se trouvant à côté du niveau de Fermi.

TABLE 5.1 – Energies (en eV) des excitations optiques d'une chaîne de PPV infinie et isolée, comparées aux résultats obtenus par d'autres méthodes de calcul [112, 138, 139] et aux mesures expérimentales [82, 137].

[112]	[82]	[137]	[138]	[139]	Nos resultats
2.2	2.2	2.5	2.8	2.4	2.0
2.7	2.35	3.7	3.3	4.0	4.1
	2.55	4.8	4.5	4.9	6.0

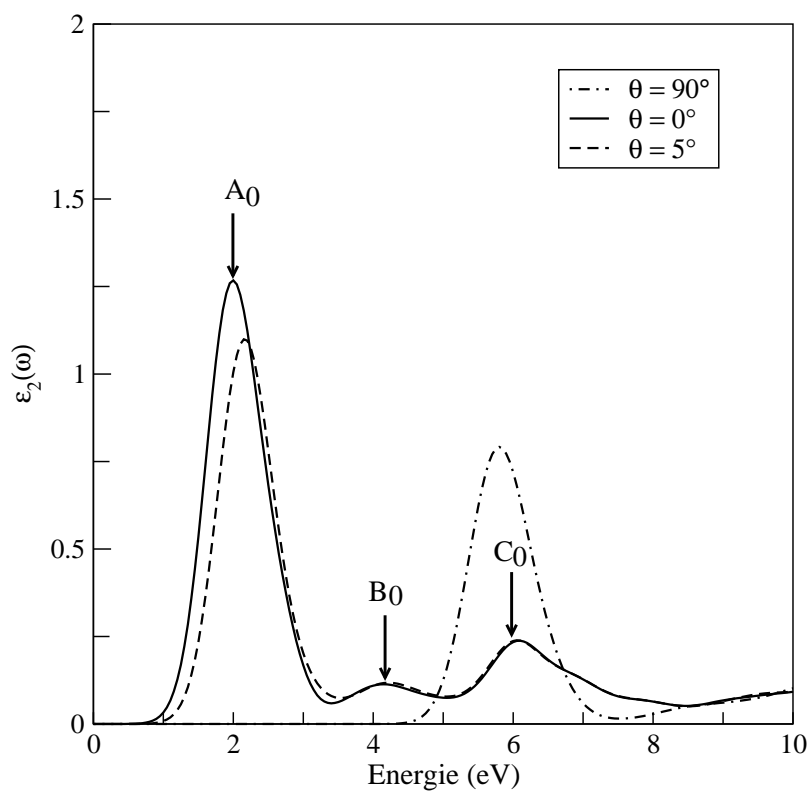


FIGURE 5.2 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour : chaîne planaire du PPV (ligne épaisse), avec un angle de torsion $\theta = 5^\circ$ (ligne discontinue) et pour $\theta = 90^\circ$ (ligne pointillée discontinue)

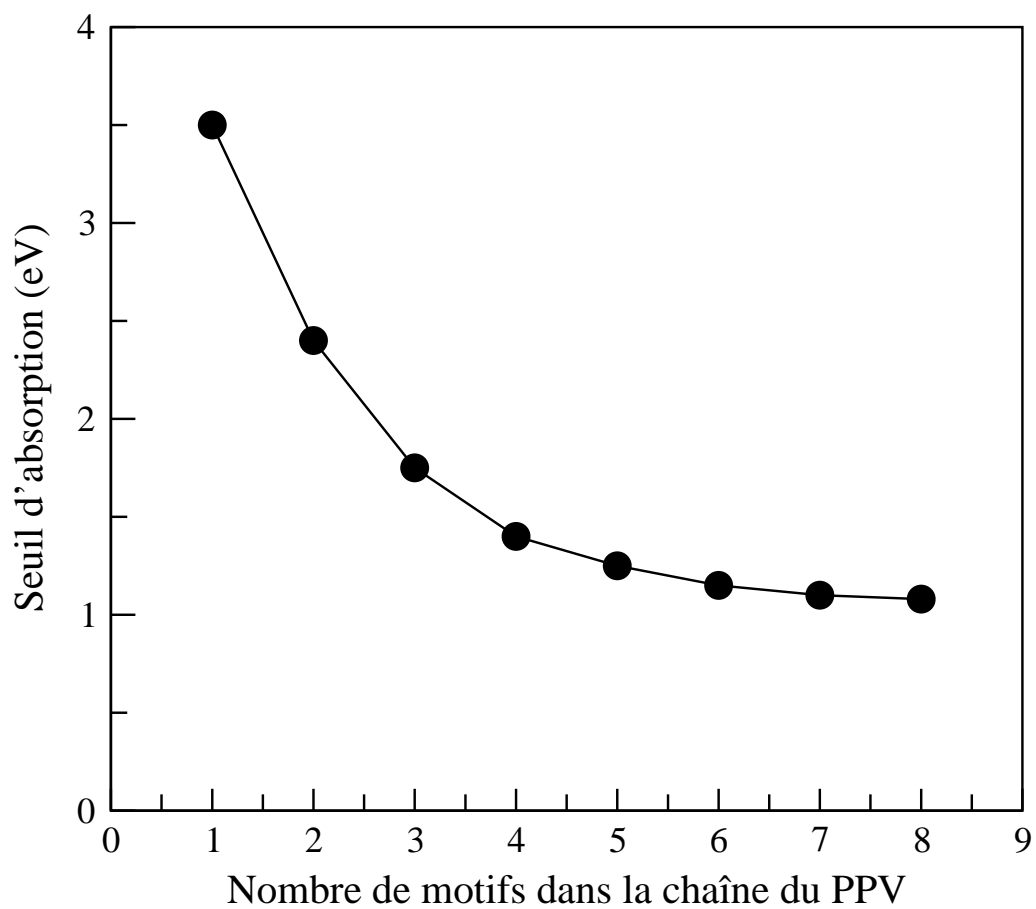


FIGURE 5.3 – *Seuil d'absorption optique, pour des chaînes de PPV, de longueur variable : 1 à 8 monomères par chaîne. À partir de $n = 8$ on reproduit une chaîne infinie.*

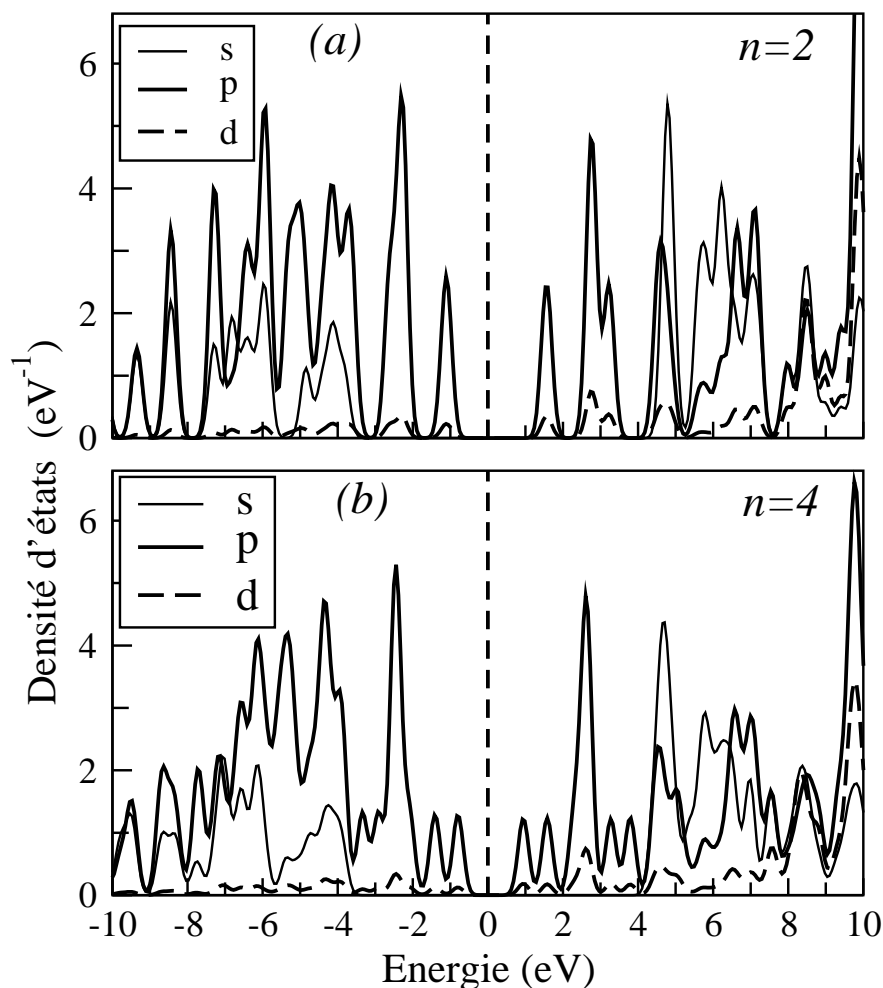


FIGURE 5.4 – Densités d'états partielles d'une structure planaire d'une chaîne infinie isolée de PPV [*s* (trait fin), *p* (trait épais) et *d* (ligne discontinue)]. (a) et (b) correspondent à une chaîne avec deux monomères et quatre monomères respectivement. La ligne verticale discontinue représente le niveau de Fermi.

5.4 Poly (para phénylène) (PPP)

5.4.1 Propriétés électroniques du PPP

Dans le cas d'une chaîne infinie et isolée du polymère conjugué PPP, la situation ne diffère pas de beaucoup de celle du PPV discutée précédemment. Les éventuelles différences peuvent être attribuées aux différences d'architectures des deux polymères. En effet, comme dans le PPP, les électrons π se trouvent uniquement sur les groupements phényles, la mobilité de ces électrons se trouve réduite et les propriétés liées à ce type d'électrons peuvent être modifiées. La figure 5.5, présente à droite, nos résultats concernant les densités d'états partielles pour une chaîne infinie et isolée du PPP. La majorité des états localisés sont de type *s* et *p*. Les états *s* sont principalement des états profonds de la bande de valence et des états avec des énergies élevées dans la bande de conduction. Sur la figure 5.5 à gauche, nous avons représenté la structure de bandes d'une chaîne infinie et isolée le long de la direction de haute

symétrie $X\Gamma$. Dans ce cas, la largeur de la bande interdite (gap) est de 2.0 eV au point Γ . Comme on peut le remarquer sur cette figure, il y a des bandes plates correspondant aux états localisés (représentés par des pics de haute densité dans la densité d'états), et quelques bandes parallèles qui peuvent aussi contribuer aux transitions optiques. Le calcul du gap d'énergie pour différents angles de torsion : 2.0 eV (géométrie plane), 2.3 eV (pour un angle de torsion de 31.4°) et 4.3 eV (90°) montre que le gap augmente en augmentant l'angle de torsion entre deux groupements phényles adjacents. Nos calculs montrent que l'énergie du gap de 2.0 eV pour une géométrie plane du PPP (angle de torsion $\phi = 0^\circ$), est plus petite que celle obtenue expérimentalement par Eckhardt et al. [133] (2.8 eV). Comme nous l'avons mentionné dans le cas du PPV, cette différence est due au fait que l'approximation de la densité locale dans l'approche DFT sous-estime le gap. Des résultats antérieurs à partir des calculs de premiers principes de la structure de bandes d'une chaîne infinie périodique, en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, montrent une valeur de bande interdite de 2.8 eV pour le PPP [117]. Des calculs *ab initio* avec la méthode Hartree-Fock donne une valeur de bande interdite d'environ 4.5 eV [141] qui est beaucoup plus grande que la valeur calculée avec la DFT. Les calculs de Carvalho et al. [112] en utilisant deux méthodes différentes, à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) et la méthode de Hückel étendue (EH), montrent que les énergies du gap sont de 2.25 eV (PPP-FP-LAPW) et 3.14 eV (PPP-EH) respectivement. Ces dernières sont plus grandes que la valeur que nous avons obtenue avec le code SIESTA (2.0 eV). Pour mettre en évidence l'effet de la torsion sur la largeur de la bande interdite (gap), nous avons représenté sur la figure 5.6, les densités d'états partielles correspondant aux deux angles de torsion différents pour une chaîne infinie et isolée du PPP : $\phi = 31.4^\circ$ 5.6(a) et $\phi = 90^\circ$ 5.6(b). À partir des courbes des densités d'états données dans les figures 5.5 (à droite), 5.6 (a) et 5.6 (b), il est clair que la densité d'états est très sensible aux angles de torsion introduits entre les groupements phényles adjacents du PPP. On note un rétrécissement des bandes suivi d'un décalage vers les basses énergies. Ce décalage est plus important pour les bandes occupées que pour les états vides, ce qui conduit à un élargissement du gap.

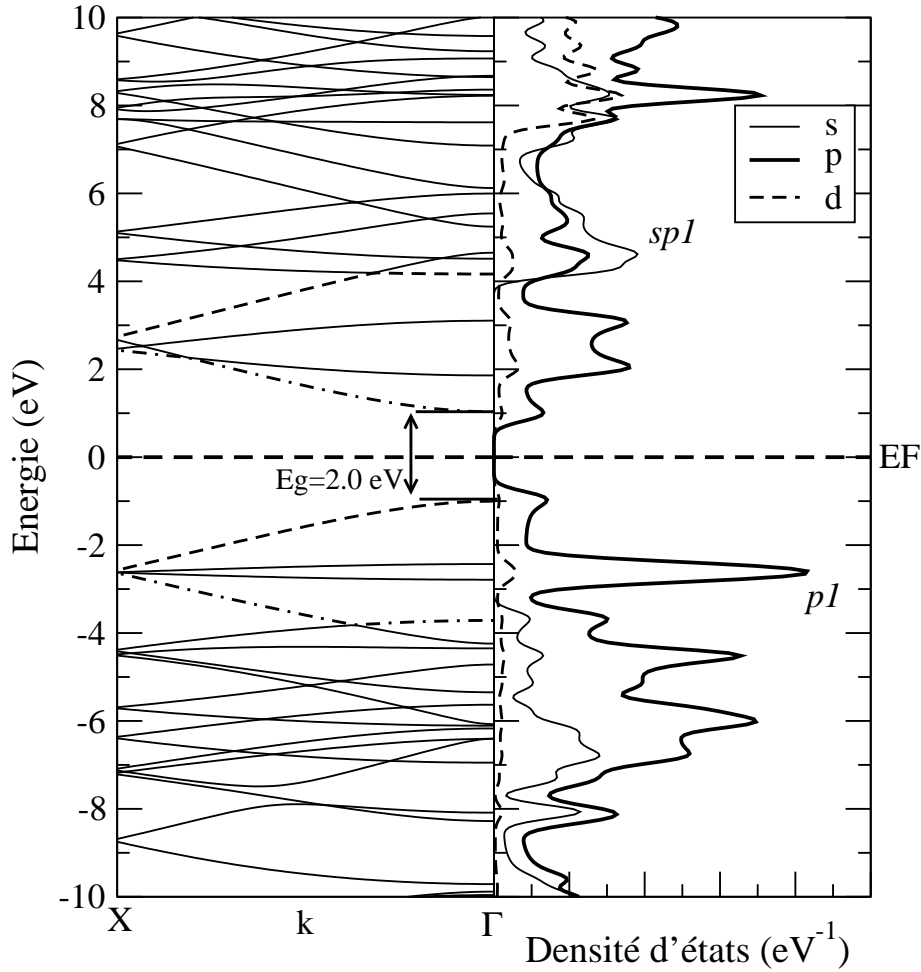


FIGURE 5.5 – Structure de bandes (à gauche) avec les densités d'états (à droite) d'une structure planaire d'une chaîne infinie isolée du PPP [*s* (trait fin), *p* (trait épais) et *d* (ligne discontinue)]. La ligne horizontale discontinue représente le niveau de Fermi.

5.4.2 Propriétés optiques du PPP

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

Sur la figure 5.7, nous avons représenté la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du polymère conjugué poly(para-phénylène) (PPP). Le spectre optique calculé pour une chaîne planaire du PPP, présente trois structures a_0 , b_0 et c_0 situées à 3.8 eV, 6.7 eV et 15.6 eV respectivement. Avant d'aborder la discussion sur l'origine de ces transitions, nous notons que nos résultats sont comparables aux résultats obtenus par d'autres auteurs [112, 142]. Le spectre d'absorption calculé par Carvalho et al. [112], utilisant la méthode de Hückel étendue (EH), montre des transitions situées à 3.1 eV et 3.8 eV. Expérimentalement, le spectre d'absorption mesuré donne des transitions situées à 4.1 eV et 5.9 eV [142]. Le premier pic que nous avons calculé, situé à 3.8 eV est sensible aux changements de conformations. Il est associé aux transitions entre deux états π délocalisés. Il est décalé vers les hautes énergies quand on passe d'un angle de torsion $\phi = 0^\circ$ à $\phi = 31.4^\circ$, pour disparaître complètement

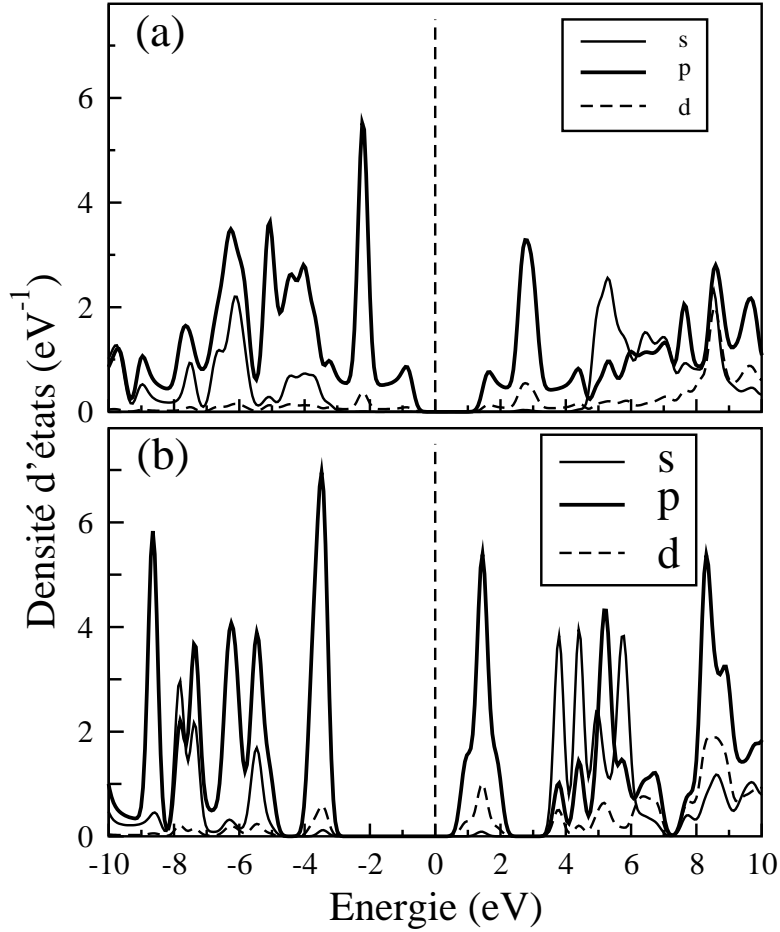


FIGURE 5.6 – Densités d'états partielles s , p et d pour une chaîne infinie et isolée du polymère PPP avec différents angles de torsion : (a) $\phi = 31.4^\circ$, (b) $\phi = 90^\circ$. La ligne verticale discontinue indique le niveau de Fermi.

pour $\phi = 90^\circ$. En outre, nos calculs montrent que ce pic est dû entièrement à une polarisation de la lumière dans le plan des groupements phényles et parallèle à l'axe des x (le long de la chaîne). Ceci explique pourquoi cette structure est tellement sensible à l'introduction d'un angle de torsion et pourquoi il disparaît complètement pour $\phi = 90^\circ$. Les deuxième et troisième structures sont dues plutôt aux transitions impliquant des bandes plus profondes car ces pics restent inchangés avec l'augmentation de l'angle de torsion. Le deuxième pic b_0 à 6.7 eV est affecté à une transition, d'une bande occupée de symétrie p vers une bande inoccupée de symétrie sp ($p \rightarrow sp$), impliquant des états $p1$ et $sp1$ comme le montre la figure 5.5 à droite. Contrairement à la structure a_0 , l'incidence de la lumière suivant les trois directions, contribue à la réponse optique b_0 . Les figures 5.7 (ligne discontinue) et (ligne pointillée discontinue), correspondent à des angles de torsion de 31.4° et 90° respectivement. Nos calculs montrent que jusqu'à un angle de torsion de 45° , la première structure apparaît dans une gamme de 0.8 eV aux alentours de 3.8 eV , et se décale de quelques eV vers les hautes énergies. Pour des angles de torsion supérieurs à 45° cette structure disparaît complètement. La seconde structure b_0 située à 6.7 eV est, elle, exaltée par l'augmentation de l'angle de torsion comme on peut le voir sur la figure 5.7 (ligne pointillée discontinue). En restant

dans le même contexte, on constate sur la figure 5.7, que le troisième pic c_0 situé à 15.6 eV est pratiquement insensible aux effets de la torsion. Il est donc attribué aux transitions impliquant des bandes d'énergies profondes qui ne sont pas modifiées par la torsion. Ces valeurs sont, de toutes façons, en dehors du domaine expérimental. Enfin, il convient de noter, comme dans le cas du PPV, que le spectre d'absorption calculé dans le cas d'une chaîne infinie du PPP plan ($\phi = 0^\circ$) est obtenu avec une lumière incidente normale au plan du phényle. Dans le cas du PPP, le pic d'absorption situé à la plus basse énergie (a_0) est déplacé de quelques eV seulement vers les hautes énergies pour les petits angles de torsion, pour disparaître complètement pour un angle $\phi = 90^\circ$. Par ailleurs, nos calculs montrent que la structure optique a_0 est présente uniquement quand la lumière est polarisée parallèlement à l'axe de la chaîne polymérique, direction où les électrons π sont fortement polarisables. Pour un vecteur champ électrique perpendiculaire au plan du phényle, nous avons constaté la présence d'absorptions optiques situées à des énergies supérieures à 12 eV. Elles ne sont pas dues à des transitions entre électrons π délocalisés.

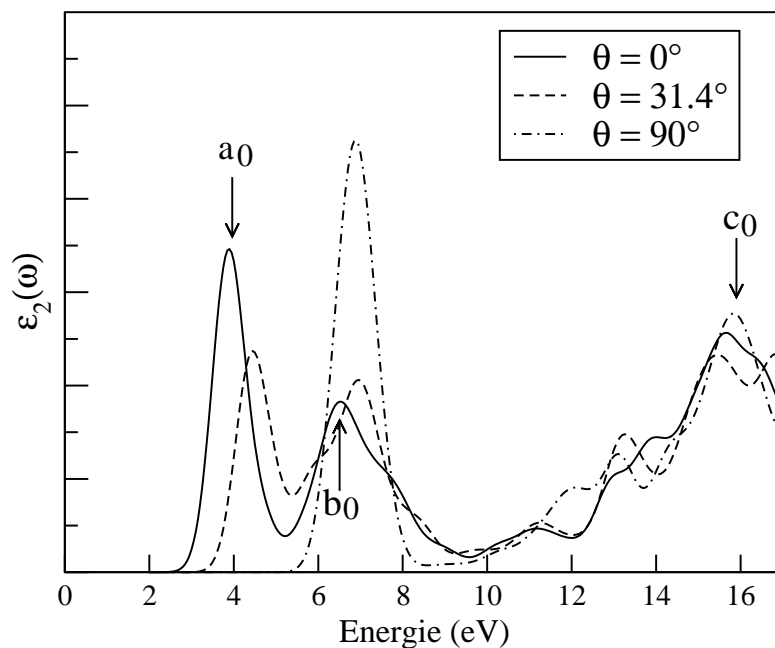


FIGURE 5.7 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour une chaîne infinie et isolée du PPP, calculée pour différents angles de torsion : $\phi = 0^\circ$ (ligne épaisse), $\phi = 31.4^\circ$ (ligne discontinue), and $\phi = 90^\circ$ (ligne pointillée discontinue)

5.5 Conclusion

L'étude théorique des propriétés électronique et optique des chaînes infinies isolées du poly (para-phénylène vinylène) et du poly (para-phénylène) a été effectuée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une base constituée de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) et un pseudopotentiel à norme conservée avec l'approximation de la densité locale pour les interactions d'échange-correlation. Dans ce chapitre, nous avons examiné l'effet de la longueur de la chaîne ainsi que l'angle de torsion entre le groupement phényle et le groupement vinyle sur les propriétés électronique et optiques du PPV. Concernant le PPP, nous avons étudié l'effet de l'angle de torsion sur les propriétés électroniques et optiques du PPP. Les résultats obtenus concernant la fonction diélectrique sont en accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature. Dans le cas du poly (para-phénylène vinylène), le gap optique diminue quand on augmente la taille des oligomères, en faisant varier le nombre de monomères de 1 à 8 monomères. Nos calculs montrent également que la largeur de la bande interdite pour les chaînes infinies et isolées du PPV et du PPP est fortement modifiée par l'augmentation de l'angle de torsion entre les groupements phényle et vinyle. Dans cette étude, les résultats obtenus donnent une idée sur l'importance de tenir compte de tous les changements conformationnels et ce pour mieux comprendre les propriétés optiques des polymères conjugués uni-dimensionnels PPV et PPP.

Chapitre 6

Conclusion Générale

Le travail décrit dans cette thèse porte sur le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des deux types de polymères conjugués : le poly(para-phénylène) (PPP) et le poly(para-phénylène vinylène) (PPV). Il a été réalisé en utilisant le code *ab initio* SIESTA basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans cette méthode de calcul, les électrons de coeur sont traités par des pseudo-potentiels non-locaux à norme conservée et les électrons de valence sont décrits par des bases de fonctions localisées de type LCAO. L'énergie d'échange-corrélation a été traitée par l'approximation de la densité locale (LDA). Les propriétés optiques de ces polymères sont déterminées à partir du calcul de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique qui est directement proportionnelle à l'absorption optique. Cette méthode de simulation permet une analyse très détaillée du spectre optique calculé. En effet, chaque pic de la fonction diélectrique situé à une énergie E_a et qui correspond à une absorption optique d'un photon de même énergie, peut être complètement identifié par : *i*) l'atome où a lieu la transition, *ii*) les symétries des états initiaux et finaux impliqués dans la transition, *iii*) la direction d'incidence de la lumière et aussi par *iv*) la direction de la polarisation du photon absorbé. Ce détail sur l'origine et sur le type des transitions nous permet donc de bien expliquer les mesures expérimentales et de mieux comprendre le phénomène mis en jeu dans certaines observations mal interprétées.

Dans le cas des PPV, la présence du vinyle fait que la chaîne de ce polymère peut être reproduite et représentée par deux différents oligomères : le Styrène et du Stilbène. Nous avons donc commencé par le calcul des énergies de configuration du Styrène et du Stilbène en choisissant une taille de cellule de calcul compatible avec des molécules isolées. Nos résultats montrent que pour le Styrène le minimum d'énergie est atteint pour une géométrie plane, ce qui est en accord avec les données théoriques et expérimentales. Pour le cas du Stilbène, qui comporte deux structures isomères (*cis*- et *trans*-Stilbène), nous trouvons que les chaînes de PPV sont plus stables sous la forme *trans*-Stilbène, ce qui est en accord avec les calculs *ab initio* publiés précédemment et aussi avec les mesures de fluorescence à basse température. L'étude des propriétés structurales du *Trans*-Stilbène montre que l'état fondamental correspond à une géométrie plane.

Nous avons ensuite appliqué la technique de la super-cellule aux calculs des propriétés structurales des deux polymères. Cette méthode permet d'effectuer les calculs sur des systèmes qui ne sont pas périodiques comme les molécules. Pour les calculs impliquant des molécules ou des polymères comme dans le cas de notre travail, une région vide est incluse dans le but d'annuler les interactions entre la molécule et ses images qui se reproduisent périodiquement.

Nous avons utilisé une super-cellule orthorhombique de dimensions a , b et c pour les deux chaînes infinies isolées PPV et PPP. Les deux paramètres b et c de la super-cellule sont fixés à 17 et 12 Å respectivement, alors que le paramètre a le long de la chaîne est ajusté dans le but de minimiser l'énergie totale de la chaîne. Les paramètres de maille d'équilibre obtenus pour chaque monomère sont de 6.62 Å pour le PPV et 8.61 Å pour le PPP. Les résultats de l'étude de l'énergie des polymères en fonction de l'angle de torsion, montrent que l'état fondamental du PPV correspond à une géométrie plane tandis que celui du PPP est atteint pour un angle de torsion de 31.4°.

Par la suite, nous avons calculé les énergies de systèmes contenant un nombre variable de monomères afin de déduire la taille optimale permettant de mimer les propriétés de chaînes infinies. La comparaison des résultats de calculs utilisant une cellule contenant de 1 à 8 monomères montre que l'on peut reproduire les résultats des chaînes infinies à partir de quelques monomères ($n \geq 5$). La précision relative obtenue avoisine alors les 10^{-7} .

Les paramètres géométriques ainsi optimisés nous ont permis d'aborder le calcul des propriétés électroniques et optiques de ces polymères. L'étude des propriétés électroniques d'une chaîne infinie et isolée du PPV montre que la largeur de la bande interdite (gap) est de 1.05 eV ce qui est bien inférieur à la valeur expérimentale (2.4 eV). Cette différence est due au modèle utilisé pour représenter l'énergie d'échange-correlation qui sous-estime le gap.

Nous avons ensuite étudié l'effet de l'angle de torsion ainsi que celui de la longueur de la chaîne sur les propriétés électroniques et optiques du PPV. Le spectre d'absorption optique calculé présente trois structures A_0 , B_0 et C_0 situés à 2.0 eV, 4.1 eV et 6.0 eV respectivement. La première structure A_0 attribuée aux électrons π délocalisés, est très sensible aux changements conformationnels. Pour un angle de torsion de 5°, les pics A_0 et B_0 dûs à la polarisation de la lumière le long du plan phényle, sont décalés vers les hautes énergies, mais pour de grands angles de torsion, ils s'atténuent pour disparaître complètement pour un angle de torsion de 90°. Contrairement à ces dernières, la structure C_0 est présente pour tous les changements de conformation et nous l'avons attribuée à des transitions de bandes de symétries $p \rightarrow s$. Ces transitions ont lieu entre des états localisés au point de haute symétrie X dans la zone de Brillouin. Nous avons aussi trouvé une contribution à ce pic due aux bandes parallèles dans la zone de Brillouin. Le décalage vers le bleu observé dans les spectres optiques, n'est pas dû seulement aux effets de l'angle de torsion mais dépend aussi de la longueur de la chaîne. Nous avons montré à partir de la variation du seuil d'absorption optique en fonction de la taille des oligomères du PPV, que la diminution de la longueur de la chaîne entraîne une augmentation du gap d'énergie. Nous sommes arrivés à la même conclusion en comparant les densités d'états partielles dans le cas du PPV avec $n = 2$ et $n = 4$: en passant de $n = 2$ à $n = 4$, il y a création de nouveaux états de part et d'autre du niveau de Fermi.

Contrairement au PPV, les propriétés liées aux électrons π du PPP se trouvent modifiées car ces derniers se trouvent uniquement sur les groupements phényles. La largeur de la bande interdite (gap) pour une chaîne infinie et isolée du PPP est de 2.0 eV ce qui est plus faible que celle mesurée expérimentalement (2.8 eV) pour les mêmes raisons que celles citées dans le cas du PPV. Quand on augmente l'angle de torsion entre deux groupements phényles adjacents, nous avons montré que le gap augmente.

L'effet de l'angle de torsion sur les propriétés optiques du PPP a été également étudié. Le spectre d'absorption optique du PPP présente trois structures a_0 , b_0 et c_0 situées à 3.8 eV, 6.7 eV et 15.6 eV respectivement. Quand on passe d'un angle de torsion $\phi = 0$ à un angle $\phi = 31.4^\circ$, le premier pic est décalé vers les hautes énergies pour disparaître complètement pour $\phi = 90^\circ$. Cette structure est associée à une transition entre deux états π délocalisés et elle est due à la polarisation de la lumière le long de la chaîne. Le second et troisième pics ne sont pas affectés par l'introduction d'un angle de torsion, nous les avons attribués aux transitions impliquant des bandes d'énergies profondes. Le deuxième pic b_0 est dû à une transition d'une bande occupée de symétrie p vers une bande inoccupée de symétrie sp .

En résumé, dans ce manuscrit, nous avons non seulement obtenu des résultats qui sont en accord avec les données disponibles dans la littérature que ce soit dans le cas du PPV ou le PPP, mais nous avons montré l'origine des transitions optiques qui ont eu lieu en se basant sur la structure de bandes d'énergies ainsi que sur les densités d'états partielles. Nous avons aussi montré l'influence des changements conformationnels sur les propriétés électroniques et optiques des deux polymères conjugués PPV et PPP.

Les résultats obtenus montrent la fiabilité de la méthode de calcul utilisée. Cette méthode est bien adaptée à ces systèmes, elle nous encourage à explorer l'effet de l'insertion de petits atomes comme le lithium dans les PPP et PPV sur leur propriétés physiques.

Bibliographie

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347 :539–541, 1990.
- [2] G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, and G. Leising. Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene). *Adv. Mater.*, 4 :36–37, 1992.
- [3] D. V. Porezag, M. R. Pederson, and A. Y. Liu. Importance of nonlinear core corrections for density-functional based pseudopotential calculations. *Phys. Rev. B*, 60 :14132–14139, 1999.
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Ann. Phys.*, 84 :457–488, 1927.
- [5] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part I – theory and methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 :89–110, 1928.
- [6] V. Fock. Näherungsmethode zur losung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme. *Z. Phys.*, 61 :126–148, 1930.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 136 :864–871, 1964.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [9] L. Hedin and B. I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 4 :2064–2083, 1971.
- [10] D. M. Ceperley, G. V. Chester, and M. H. Kalos. Exact calculations of the ground state of model neutron mater. *Phys. Rev. D*, 13 :3208–3213, 1976.
- [11] U. Von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 5 :1629–1642, 1972.
- [12] N.W. Aschroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Hold Saunder, Philadelphia, 1976.
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, 1976.
- [14] P. Ghosez. *First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate*. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, Belgique, 1997.
- [15] D. Sánchez-Portal, B. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. *Int. J. Quan. Chem.*, 65 :453–461, 1997.
- [16] P. Ordejón, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin. Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales lineary with system size. *Phys. Rev. B*, 48 :14646–16649, 1993.

- [17] P. Ordejón, D. A. Drabold, R. M. Martin, and M. P. Grambach. Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 51 :1456–1474, 1995.
- [18] P. Ordejón. Order-n tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics. *Comp. Mat. Science*, 12 :157–191, 1998.
- [19] S. Goedecker. Linear scaling electronic structure methods. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1085–1123, 1999.
- [20] G. Poulet. *Phénomènes d'hydratation des aluminophosphates : étude couplée expérience - théorie*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Lyon, France, 2003.
- [21] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40 :3979–3995, 1989.
- [22] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler. Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results. *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :3859–3880, 1996.
- [23] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :2745–2779, 2002.
- [24] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 215 :809–817, 1999.
- [25] S. Huzinaga et al. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Elsevier : Berlin, 1984.
- [26] K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. V. Porezag, Z. Hajnal, and Th. Frauenheim. Density-functional-based predictions of raman and ir spectra for small si clusters. *Phys. Rev. B*, 55 :2549–2555, 1997.
- [27] A. Briley, M. R. Pederson, K. A. Jackson, D. C. Patton, and D. V. Porezag. Vibrational frequencies and intensities of small molecules : All-electron, pseudopotential, and mixed-potential methodologies. *Phys. Rev. B*, 58 :1786–1793, 1998.
- [28] J. R. Chelikowsky and S. G. Louie. First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids : Application to diamond. *Phys. Rev. B*, 1984 :3470–3481, 29.
- [29] R. W. Jansen and O. F. Sankey. Ab initio linear combination of pseudo-atomic-orbital scheme for the electronic properties of semiconductors : Results for ten materials. *Phys. Rev. B*, 36 :6520–6531, 1987.
- [30] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad. Finite-difference-pseudopotential method : Electronic structure calculations without a basis. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :1240–1243, 1994.
- [31] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad. Higher-order finite-difference pseudopotential method : An application to diatomic molecules. *Phys. Rev. B*, 50 :11355–11364, 1994.
- [32] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, X. Jing, K. Wu, and Y. Saad. Molecular dynamics with quantum forces : Vibrational spectra of localized systems. *Phys. Rev. B*, 53 :12071–12079, 1996.

- [33] <http://www.abinit.org>.
- [34] <http://www.fysik.dtu.dk/dacapo.html>.
- [35] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, 1990.
- [36] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54 :1703–1710, 1996.
- [37] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Phys. Rev. B*, 58 :3541–3662, 1998.
- [38] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [39] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work : From h to pu. *Phys. Rev. B*, 26 :4199–4228, 1982.
- [40] D. R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 40 :2980–2987, 1989.
- [41] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494–1497, 1979.
- [42] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 13 :L189–94, 1980.
- [43] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48 :1425–1428, 1982.
- [44] P. E. Blöchl. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 41 :5414–5416, 1990.
- [45] N. J. Ramer and A. M. Rappe. Designed nonlocal pseudopotentials for enhanced transferability. *Phys. Rev. B*, 59 :12471–12478, 1999.
- [46] S. Le Roux. *Étude par dynamique moléculaire ab-initio des verres de chalcogénures GeS_2 et $(M_2S)_{0.33}(GeS_2)_{0.66}$ $M = Na, Ag$* . PhD thesis, Université de Montpellier II, 2008.
- [47] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe. *Computational Materials Science : From ab initio to Monte Carlo Methods*. Springer-Verlag : Berlin Heidelberg, 1999.
- [48] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471–2474, 1985.
- [49] L. Verlet. Computer "Experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159 :98–103, 1967.
- [50] H. Ehrenreich and M. H. Cohen. Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.*, 115 :786–790, 1959.
- [51] A. H. Ziane. *Propriétés électroniques et optiques des surfaces (100), (110) et (111) des métaux nobles Cu, Ag et Au*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2004.
- [52] R. Hulthén. Kramers-kronig relations generalized : on dispersion relations for finite frequency intervals. a spectrum-restoring filter. *J. Opt. Soc. Am.*, 72 :794–803, 1982.
- [53] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall. Optical properties of aluminum. *Phys. Rev.*, 132 :1918–1928, 1963.

- [54] C. Y. Fong. Pseudopotential calculations on the optical properties of palladium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 4 :775–77, 1974.
- [55] J. Callaway and C. S. Wang. Energy bands in ferromagnetic iron. *Phys. Rev. B*, 16 :2095–2105, 1977.
- [56] R. A. Tawil and J. Callaway. Energy bands in ferromagnetic iron. *Phys. Rev. B*, 7 :4242–4252, 1973.
- [57] T. Nautiyal and S. Auluck. Fermi surface and optical properties of a ag-au alloy. *Phys. Rev. B*, 30 :6165–6167, 1984.
- [58] D. Beaglehole and E. Erlbach. Electronic structure of noble-metal-noble-metal alloys. *Phys. Rev. B*, 6 :1209–1225, 1972.
- [59] E. I. Bount. Formalisms of band theory. *Solid State Phys.*, 13 :305–373, 1962.
- [60] T. Nautiyal and S. Auluck. Electronic structure of ferromagnetic iron : Band structure and optical properties. *Phys. Rev. B*, 34 :2299–2305, 1986.
- [61] R. Riedinger and M. A. Khan. A direct computation of dielectric absorption application to si and pd. *Phil. Mag. B*, 44 :547–555, 1981.
- [62] B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of transition metals : Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd. *Phys. Rev. B*, 9 :5056–50, 1974.
- [63] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23 :5048–5079, 1981.
- [64] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [65] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 26 :1738–1742, 1982.
- [66] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Self-consistent order-n density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B*, 53 :R10441–R10444, 1996.
- [67] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. *Int. J. Quantum Chem.*, 65 :453–461, 1997.
- [68] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Mixed approach to incorporate self-consistency into order-n lcao methods. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 408 :85–90, 1996.
- [69] <http://www.uam.es/siesta>.
- [70] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, and E. Canadell. Computing the properties of materials from first principles with siesta. *Struct. Bond.*, 113 :103–170, 2004.
- [71] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, and P. Ordejón. Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 59 :12678–12688, 1999.
- [72] A. Rubio, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejón, and J. M. Soler. Electronic states in a finite carbon nanotube : A one-dimensional quantum box. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :3520–3523, 1999.
- [73] M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, J. M. Soler, and E. Artacho. Energetics of the oxidation and opening of a carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 60 :R2208–R2211, 1999.
- [74] P. Ordejón. Linear scaling ab initio calculations in nanoscale materials with siesta. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 217 :335–356, 2000.

- [75] G. Fabricius, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, D. A. Drabold, and J. M. Soler. Atomic layering at the liquid silicon surface : A first-principles simulation. *Phys. Rev. B*, 60 :R16283–R16286, 1999.
- [76] J. Wang, J. Hallmark, D. S. Marshall, W. J. Ooms, P. Ordejón, J. Junquera, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler. Bonding and diffusion of ba on a si(001) reconstructed surface. *Phys. Rev. B*, 60 :9468–9471, 1999.
- [77] M. Calleja, C. Rey, M. M. G. Alemany, L. J. Gallego, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler. Self-consistent density-functional calculations of the geometries, electronic structures, and magnetic moments of ni-al clusters. *Phys. Rev. B*, 60 :2020–2024, 1999.
- [78] H. Zenia. *Propriétés magnétiques des multicouches hexagonales de Fe/Re (0001) et effet de l’oxygène sur le couplage magnétiques Fe-Mn dans les films ultraminces Fe/Mn (001)*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2003.
- [79] E. Artacho, E. Anglada, O. Diéguez, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, J. M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler. The siesta method ; developments and applicability. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 :064208–064213, 2008.
- [80] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, and P. Decroly. *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques. Traité des matériaux*, volume 14. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001.
- [81] <http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3311/3391094/blb0906.html>.
- [82] F. Massuyeau. *Etudes Photophysiques d’un polymère conjugué nanostructuré : du film nanocomposite à la nanofibre*. PhD thesis, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, 2008.
- [83] R. E. Peierls. *Quantum theory of solids*. Oxforg Clarendon Press, 1955.
- [84] A. Bernanose and P. Vouaux. *J. Chem. Phys.*, 50 :261, 1953.
- [85] M. Pope, H. P. Kallmann, , and P. Magnante. Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.*, 38 :2042–2043, 1963.
- [86] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 51 :913–915, 1987.
- [87] G. Grem, V. Martin, F. Meghdadi, C. Paar, J. Stampfl, J. Sturm, S. Tasch, and G. Leising. Stable poly(para-phenylene)s and their application in organic light emitting devices. *Synth. Met.*, 71 :2193–2194, 1995.
- [88] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. Plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11 :15–26, 2001.
- [89] C. H. Choi and M. Kertesz. Conformational information from vibrational spectra of styrene, *trans*-stilbene, and *cis*-stilbene. *J. Phys. Chem. A*, 101 :3823–3831, 1997.
- [90] R. Hargitai, P. G. Szalay, G. Pongor, and G. Fogarasi. Scaled quantum mechanical (sqm) force field and vibrational assignment for styrene. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 306 :293–311, 1994.
- [91] C. W. Bock, M. Trachtman, and P. George. A molecular orbital study of the rotation about the c-c bond in styrene. *Chem. Phys.*, 1985 :431–443, 93.
- [92] L. A. Carreira and T. G. Towns. Determination of the torsional potential function for styrene. *J. Chem. Phys.*, 63 :5283–5286, 1975.

- [93] V. H. Grassian, E. R. Bernstein, H. V. Secor, and J. I. Seeman. Conformational study of jet-cooled styrene derivatives : demonstration of the planarity of nonsterically hindered styrenes. *J. Phys. Chem.*, 93 :3470–3474, 1989.
- [94] J. C. Cochran, K. Hagen, G. Paulen, Q. Shen, S. Tom, M. Traettebergi, and C. Wells. On the planarity of styrene and its derivatives : the molecular structures of styrene and (z)- β -bromostyrene as determined by ab initio calculations and gas-phase electron diffraction. *J. Mol. Struct.*, 413 :313–326, 1997.
- [95] J.W. Ribblett, D.R. Borst, and D.W. Pratt. Styrene and phenylacetylene : Electronic effects of conjugating substituents "off" and "on" the axis of a benzene ring. *J. Chem. Phys.*, 111 :8454–8461, 1999.
- [96] V. Molina, M. Merchan, and B. O. Roos. A theoretical study of the electronic spectrum of cis-stilbene. *Spectrochimica Acta Part A*, 55 :433–446, 1999.
- [97] L. Claes, S. Kwasniewski, M. S. Deleuze, and J.-P. François. Comparative study of the molecular structure of stilbene using molecular mechanics, hartree-fock and density functional theories. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 549 :63–67, 2001.
- [98] P. C. Chen and Y. C. Chieh. Azobenzene and stilbene : a comparative study. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 624 :191–200, 2003.
- [99] J. Saltiel, S. Ganapathy, and C. Werking. The Δh for thermal *trans*-stilbene/*cis*-stilbene isomerization. Do S_0 and T_1 potential energy curves cross ?. *J. Phys. Chem.*, 91 :2755–2758, 1987.
- [100] O. Lhost and J. L. Brédas. Theoretical study of torsion potentials in *trans*-stilbene and substituted *trans*-stilbene : Modeling torsions in poly(paraphenylene vinylene) and derivatives. *J. Chem. Phys.*, 96 :5279–5288, 1992.
- [101] S. P. Kwasniewski, L. Claes, J.-P. François, and M. S. Deleuze. High level theoretical study of the structure and rotational barriers of *trans*-stilbene. *J. Chem. Phys.*, 118 :7823–7836, 2003.
- [102] J. Bernstein. Refinement of *trans*-stilbene : a comparison of two crystallographic studies. *Acta Cryst. B*, 31 :1268–1271, 1975.
- [103] C. J. Finder and M. G. Newton et N. L. Alligner. An improved structure of *trans*-stilbene. *Acta Cryst. B*, 30 :411–415, 1974.
- [104] J. A. Bouwstra, A. Schouten, and J. Kroon. Structural studies of the system *trans*-azobenzene/*trans*-stilbene. ii. a reinvestigation of the disorder in the crystal structure of *trans*-stilbene, $c_{14}h_{12}$. *Acta Cryst. C*, 40 :428–431, 1984.
- [105] M. Traetteberg, E. B. Frantsen, and F. C. Mijlhoff et A. Hoekstra. A gas electron diffraction study of the molecular structure of *trans*-stilbene. *J. Mol. Struct.*, 26 :57–68, 1975.
- [106] A. Hoekstra, P. Meetens, and A. Vos. Refinement of the crystal structure of *trans*-stilbene (tsb). the molecular structure in the crystalline and gaseous phases. *Acta Cryst. B*, 31 :2813–2817, 1975.
- [107] N. L. Alligner, Y. H. Yuh, and J.-H. Lii. Molecular mechanics. the mm3 force field for hydrocarbon 3.1. *J. Am. Chem. SOC*, 111 :8551–8566, 1989.
- [108] J.-H. Lii and N. L. Alligner. Molecular mechanics. the mm3 force field for hydrocarbons. 3. the van der waals potentials and crystal data for aliphatic and aromatic hydrocarbons. *J. Am. Chem. SOC*, 111 :8576–8582, 1989.

- [109] M.S. Deleuze L. Claes, J.-P. Francois. Molecular packing of oligomer chains of poly(p-phenylene vinylene). *Chem. Phys. Lett.*, 339 :216–222, 2001.
- [110] R. B. Capaz and M. J. Caldas. Density-functional and plane-wave approach to structural properties of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene). *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 464 :31–38, 1999.
- [111] R. B. Capaz and M. J. Caldas. Ab initio calculations of structural and dynamical properties of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene). *Phys. Rev. B*, 67 :205205–205213, 2003.
- [112] L. C. De Carvalho, C. N. Dos Santos, H. W. L. Alves, and J. L. A. Alves. Theoretical studies of poly(para-phenylene vinylene) (ppv) and poly(para-phenylene) (ppp). *J. Microelect.*, 34 :623–625, 2003.
- [113] G. Zheng, S. J. Clark, S. Brand, and R. A. Abram. First-principles studies of the structural and electronic properties of poly-para-phenylene vinylene. *J. Phys. Condens. Matter*, 16 :8609–8620, 2004.
- [114] D. Chen, M. J. Winokur, M. A. Masse, and F. E. Karasz. Structural phases of sodium polyparaphenylene vinylene. *Phys. Rev. B*, 41 :6759–6767, 1990.
- [115] M. Stamm, J. Fink, and B. Tieke. Crystal structure of undoped and lithium-doped polyparaphenylene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 118 :281–286, 1985.
- [116] D. D. C. Bradley. Precursor-route poly(p-phenylenevinylene) : polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 20 :1389–1410, 1987.
- [117] M. E. Vaschetto, A. P. Monkman, and M. Springborg. First-principles studies of some conducting polymers : Ppp, ppy, ppv, ppyv, and pani. *J. Mol. Struct (Theochem)*, 468 :181–191, 1999.
- [118] J. L. Baudour, H. Cailleau, and W. B. Yelon. Structural phase transition in polyphenyls. iv. double-well potential in the disordered phase of *p*-terphenyl from neutron (200k) and x-ray (room-temperature) diffraction data. *Acta Cryst. B : Struct. Cryst. Chem.*, 33 :1773–1780, 1977.
- [119] C. Ambrosch-Draxl, J. A. Majewski, P. Vogl, and G. Leising. First-principles studies of the structural and optical properties of crystalline poly(para-phenylene). *Phys. Rev. B*, 51 :9668–9676, 1995.
- [120] J. L. Baudour, Y. Delugeard, and P. Rivet. Structural phase transition in polyphenyls. vi. crystal structure of the low-temperature ordered phase of *p*-quaterphenyl at 110 k. *Acta Cryst. B : Struct. Cryst. Chem.*, 34 :625–628, 1978.
- [121] A. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, and S. Samdal. Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state part 1. the molecular structure and normal coordinate analysis of normal biphenyl and perdeuterated biphenyl. *J. Mol. Struct.*, 128 :59–76, 1985.
- [122] O. Bastiansen and S. Samdal. Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state : Part 4. barrier of internal rotation in biphenyl, perdeuterated biphenyl and seven non-ortho-substituted halogen derivatives. *J. Mol. Struct.*, 128 :115–125, 1985.
- [123] J. L. Brédas, B. Thémans, J.G. Fripiat, J. M. Andre, and R. R. Chance. Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains : An *ab initio* study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping. *Phys. Rev. B*, 29 :6761–6773, 1984.

- [124] H. M. Rietveld, E. N. Maslen, and C. J. B. Clews. An x-ray and neutron diffraction refinement of the structure of p-terphenyl. *Acta Cryst. B : Struct. Cryst. Chem.*, 26 :693–706, 1970.
- [125] Y. Delugeard, J. Desuche, and J. L. Baudour. Structural transition in polyphenyls. ii. the crystal structure of the high-temperature phase of quaterphenyl. *Acta Cryst. B : Struct. Cryst. Chem.*, 32 :702–705, 1976.
- [126] R. Giro, M. J. Caldas, and D. S. Galvão. Band gap engineering for poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene) copolymers using the tight-binding approach. *Int. J. Quantum Chem.*, 103 :588–596, 2005.
- [127] F. Massuyeau, H. Aarab, L. Mihut, S. Lefrant, E. Faulques, and J. Wéry. Optical properties of poly(para-phenylene vinylene) and single-walled carbon nanotube composite films : Effects of conversion temperature, precursor dilution, and nanotube concentrations. *J. Phys. Chem.*, 111 :15111–15118, 2007.
- [128] F. Massuyeau. *Étude photophysique d'un polymère conjugué nanostructuré*. PhD thesis, Université de Nantes, France, 2007.
- [129] F. Massuyeau, E. Faulques, H. Athalin, S. Lefrant, J. L. Duvail, J. Wéry, E. Mulazzi, and R. Perego. Steady state and transient photoluminescence in poly-p-phenylene vinylene films and nanofibers. *J. Chem. Phys.*, 130 :124706–124711, 2009.
- [130] F. Massuyeau, J. L. Duvail, H. Athalin, J. M. Lorcy, S. Lefrant, J. Wéry, and E. Faulques. Elaboration of conjugated polymer nanowires and nanotubes for tunable photoluminescence properties. *Nanotechnology*, 20 :155701–155708, 2009.
- [131] J. M. Lorcy, F. Massuyeau, P. Moreau, O. Chauvet, E. Faulques, J. Wéry, and J. L. Duvail. Coaxial nickel/poly(p-phenylene vinylene) nanowires as luminescent building blocks manipulated magnetically. *Nanotechnology*, 20 :405601–405607, 2009.
- [132] K. F. Voss, C. M. Foster, L. Smilowitz, D. Mihailovic, S. Askari, G. Srdanov, Z. Ni, S. Shi, A. J. Heeger, and F. Wuld. Substitution effects on bipolarons in alkoxy derivatives of poly(1,4-phenylene-vinylene). *Phys. Rev. B*, 43 :5109–5118, 1991.
- [133] H. Eckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen, and R. L. Elsenbaumer. The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes) : An experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.*, 91 :1303–1315, 1989.
- [134] R. Knab W. Förner, F. Bogár. Energy bands and bond alternation potential in poly(para-phenylene vinylene) : a comparative ab initio quantum chemical and density functional theory study. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 430 :73–84, 1998.
- [135] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The pbe0 model. *J. Chem. Phys.*, 110 :6158–6170, 1999.
- [136] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98 :5648–5652, 1993.
- [137] D. A. Halliday, P. L. Burn, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, A. B. Holmes, and A. Kraft. Extended pi-conjugation in poly(p-phenylenevinylene) from a chemically-modified precursor polymer. *Synth. Met.*, 55 :954–959, 1993.
- [138] S. Mukamel, S. Tretiak, T. Wagersreiter, and V. Chernyak. Electronic coherence and collective optical excitations of conjugated molecules. *Science*, 277 :781–787, 1997.
- [139] M. Rohlfiing and S. G. Louie. Optical excitations in conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1959–1962, 1999.

- [140] J. Cornil, D. Beljonne, Z. Shuai, T. Hagler, I. Campbell, D. D. C. Bradley, J. L. Brédas, C. W. Spangler, and K. Müllen. Vibronic structure in the optical absorption spectra of phenylene vinylene oligomers : A joint experimental and theoretical study. *Chem. Phys. Lett.*, 247 :425–432, 1995.
- [141] F. Bogár, W. Förner, E. Kapuy, and J. Ladik. Correlation-corrected energy bands of polymers with large unit cell : poly(para-phenylene) and poly(peri-naphthalene). *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 391 :193–199, 1997.
- [142] Experimental results obtained by room temperature measurements at the laboratories of the Department of Physics–UFMG–Belo Horizonte Brazil.



Torsional effects on the optical properties of PPV and PPP



D. Ammi^{a,b}, A. Ziane^b, A. Mokrani^{a,*}

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel, BP 32229, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes cedex, France

^b Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, Faculté des Sciences, Université Mouloud Mammeri, 15000 Tizi-Ouzou, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 June 2012

Received in revised form 16 November 2012

Accepted 17 November 2012

Keywords:

Poly(para-phenylene vinylene)

Poly(para-phenylene)

SIESTA

Optical properties

ABSTRACT

The optical properties of infinite and isolated chains of poly(para-phenylene vinylene) (PPV) and poly(para-phenylene) (PPP) are studied using Density Functional Theory (DFT) in the Local Density Approximation (LDA) with norm-conserving pseudopotentials to replace the core electrons. We investigate theoretically the influence of several structural modifications of conjugated polymers on the band gap and the optical properties. Our results show that the band gap for isolated chains of PPV depends on the chain length. We also find that for both PPV and PPP one-dimensional chain polymers, the optical properties are strongly affected by the torsion angles.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the first detection of electroluminescence from poly(para-phenylene vinylene) (PPV) [1] and the first fabrication of a blue light-emitting device using poly(para-phenylene) (PPP) [2], the semiconducting conjugated polymers have emerged as a highly promising class of materials for electronic and optoelectronic applications. These two polymers are attractive materials for the theoretical study of the properties of conjugated polymers, since they take the form of relatively simple quasi-one-dimensional molecules arranged in a three-dimensional crystal structure. This arrangement makes it possible to study structural, electronic and optical properties in both the isolated chain and the crystalline phase. The interesting properties of these compounds come from the large conjugation and π -electron delocalization along the chain length. As a result, there is a considerable worldwide effort devoted to understanding the basic properties of these promising materials, and to developing efficient devices based on them. *Ab initio* or first principles approaches of the structural and electronic properties of polymers are very difficult, many aspects of the basic physics of these polymers are not well established and their properties are not fully understood. They are essentially complex materials where structural disorder is expected to play a major role in determining the physical properties.

However, attempts to enhance the performance of such devices have generally been frustrated by a limited knowledge of the

microscopic mechanisms of charge transport, relaxation and recombination in these materials. Using a Hückel tight-binding Hamiltonian coupled to the negative factor counting (NFC) technique, Giro et al. [3] find that it is possible to obtain co-polymers of PPV and PPP with intermediate gap values of their parent structures. The band structure calculations for the PPV in the isolated and crystalline states were performed using the CASTEP plane wave code [4], and the results agree well with the other available theoretical data. De Carvalho et al. [5] use the large cell approach, in connection with the semi-empirical quantum method Extended Hückel (BICON-CEDiT code) and the Density Functional Theory (DFT) within the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) as implemented in the computational code WIEN2K. Their results compare well with other calculations and optical measurements. Recently, films of PPV and nanocomposite materials based on PPV and carbon nanotubes have been studied experimentally and theoretically by Massuyeau et al. [6–10]. These experimental results give the motivation to investigate theoretically the electronic and optical properties of PPV for a good understanding of the microscopic origin of the very interesting electrical and optical properties of these compounds.

In this context, we perform *ab initio* calculations of infinite, isolated PPV and PPP chains focusing on electronic and optical properties. We use a formalism based on the Density Functional Theory (DFT) within the Local Density Approximation (LDA) for the exchange and correlation effects. We use pseudopotentials to describe the effects of core electrons which are not of interest in this work. We briefly describe in the next section the calculations details for the *ab initio* method used, and then in Section 3 we discuss the electronic and optical properties in relation with the

* Corresponding author.

E-mail address: Arezki.Mokrani@cncrs-immn.fr (A. Mokrani).

geometry of the corresponding polymers. Finally, we summarize our work in conclusion.

2. Calculation method

We have investigated the optical properties of PPV and PPP polymers by using the SIESTAs (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) simulation package described in details elsewhere [11,12]. It consists in DFT calculations using numerical atomic orbitals as basis sets to solve the single-particle Kohn–Sham equations.

In these calculations, we have used a double- ζ basis with single- ζ polarization functions. The core electrons were represented by nonlocal, norm conserving Troullier–Martins pseudopotentials [13]. To define the finite real space grid for numerical integration [11,12] we used a 150 Ry cutoff. Our calculations were performed within the Local Density Approximation (LDA) for exchange and correlations effects, using the supercell approximation which simply consists of embedding the system on a sufficiently large supercell which is periodically repeated in all three directions. For calculations involving molecules or polymers, this implies that a "vacuum region" has to be included in order to avoid spurious interaction between the molecule and its periodic images. Experience shows that a vacuum region of typically 810 Å in all directions is enough to provide a good isolation for molecules [14].

For both PPV and PPP, self-consistent calculations of the electronic structure and *ab initio* molecular dynamics have been performed. For the structural relaxation, the atoms are moved to minimize the forces. To model the lattice structure, we have used orthorhombic supercells with dimensions $c \times 17 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$ unit cell. The cell dimension along the chain axis is the lattice constant c , which is adjusted in order to minimize total energy. The unit cells contain one phenyl ring for PPV (single-cell) and two phenyl rings for PPP (double-cell). Our calculated equilibrium values c_0 of the lattice constant c are: $c_0 = 6.64 \text{ \AA}$ for PPV and $c_0 = 8.61 \text{ \AA}$ for PPP which are in agreement with those of Capaz and Caldas [15,14]. The experimental values of c_0 are 6.54 Å for PPV [16] and 8.54 Å for PPP [17]. Owing to a compromise between chain conjugation and crystalline packing (which tend to make the molecule planar) and steric repulsions between ortho hydrogens (which tend to do

the opposite), adjacent rings in PPP are tilted with respect to each other by a torsion angle θ in an alternating pattern (Fig. 1). The torsion angle is an important structural parameter, not only because it reveals the strength of chain conjugation and crystalline packing, but also because it can strongly influence optical parameters such as the band gap [18]. Our calculations give a torsion angle $\theta = 31.4^\circ$ for the PPP and suggest a planar configuration for the ground state of the PPV.

The optical properties have been studied through interband transitions based on energy bands calculations using the SIESTA *ab initio* method. The optical response is directly related to the imaginary part $\epsilon_2(q, \omega)$ of the dielectric function $\epsilon(q, \omega)$ with $q = 0$ in the optical range. The imaginary part of the dielectric function is calculated with the simplest approach based on the dipolar transition matrix elements between different eigenfunctions of the self-consistent Hamiltonian, including the corrections due to the non-locality of the pseudopotential.

According to the microscopic theory of optical properties in the limit of infinite lifetime of the excitations and at $T = 0 \text{ K}$, $\epsilon_2(\omega)$ is given by the expression (1) of Ref. [19].

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4}{\pi\omega^2} \sum_{n,n'} \int_{\text{BZ}} \frac{|\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})|^2}{|\vec{\nabla} \omega_{nn'}(\vec{k})|} d\vec{S}_k. \quad (1)$$

$\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})$ is the component of the dipole matrix element between the initial and final states $|n\vec{k}\rangle$ and $|n'\vec{k}\rangle$ having the eigenvalues $E_n(\vec{k})$ and $E_{n'}(\vec{k})$ respectively and $\omega_{nn'}(\vec{k}) = E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k})$. The function $\epsilon_2(\omega)$ involves a transition probability by means of the dipole matrix elements which obey the selection rules concerning the interband transitions. The structures in the optical absorption spectrum, correspond to the singularities of $\epsilon_2(\omega)$ function. These singularities are obtained by two different ways leading to two different kinds of transitions: the first kind occurs when $\vec{\nabla} E_{n'}(\vec{k}) = \vec{\nabla} E_n(\vec{k}) = 0$. States that have contributed to this kind of transition are well defined and they are represented by peaks in the density of states curves (DOS). In the Brillouin zone (BZ) these transitions are localized at high symmetry points, whereas the second ones may occur anywhere in the BZ between parallel bands ($\vec{\nabla} E_{n'}(\vec{k}) = \vec{\nabla} E_n(\vec{k}) \neq 0$) if the transition is allowed.

Every pair of atoms in the chain is connected at least by a σ -bond from s and p orbitals in the planar chain. In addition some pairs of carbon atoms are connected by π -bond made up of p orbitals. According to earlier calculations [20], the uppermost valence band (HOMO) and the lowest conduction band (LUMO) are expected to be pure π and π^* states respectively. So one can expect that the observed peaks at low energy in the optical absorption spectrum originate mostly from $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions. Moses et al. [21], by photoconductivity excitation profile spectroscopy with light polarized parallel and perpendicular to the PPV chain, show that the peak observed at about 2.3 eV is due mainly to parallel polarization. The peak measured with light polarized perpendicular is found higher in energy. These observations can be explained by the p -character of the transitions. For perpendicular polarization, the cancellation of the peak is due to the symmetry of the p orbitals.

3. Results and discussion

There are two kinds of π -electrons in PPV chains: the first kind is distributed over all carbon atoms, forming an uninterrupted π -electron system over the interchain. In the second one π -states are delocalized only on the phenyl ring. The interesting properties of the conjugated polymers come essentially from π -electrons delocalization along the chain length. The mobility of these kind of electrons is very sensitive to all conformational changes in the chain: the conjugation and mobility of the π -electrons will

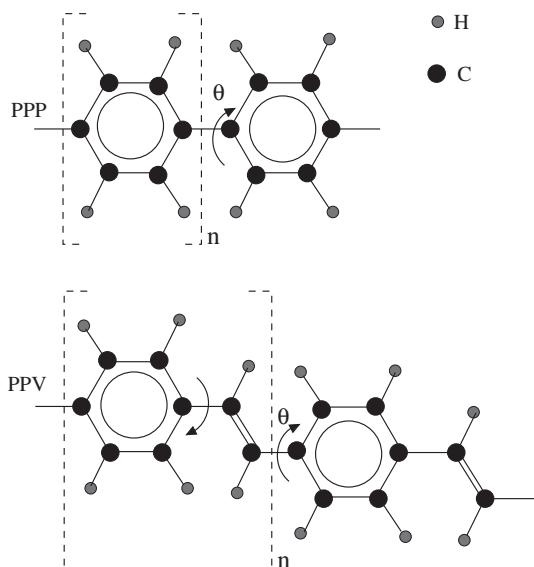


Fig. 1. Atomic configuration of the PPP and PPV. Dashed brackets denote the unit cell. In PPP the torsion angle θ is defined as the angle between adjacent rings, and for PPV, θ is the angle between phenyl rings and vinyl backbone.

undoubtedly decrease when the torsional angles increase and leads to a widening of the energy gap.

In Fig. 2, we have plotted the projected density of states (PDOSs) along with the band structure of the planar infinite isolated PPV chain. As shown in the PDOS curve the calculated states are mostly of *p*-type in the valence as well as in the conduction bands. Our calculation of the local (LDOS) and projected density of states show that the major contributions to the *p*-states around Fermi level come from the phenyl rings, then we expect that all conformation changes on the phenyl molecule in the PPV chain may induce a variation on the energy gap. The electronic band structure (Fig. 2 left panel) exhibits an energy band gap of 1.05 eV. This value is smaller than the experimental one of 2.4 eV measured by Voss et al. [22] and Eckhardt et al. [23]. This difference between experimental and calculated values is expected and not surprising, because the LDA approximation in the DFT approach does underestimate band gaps, often by 50% or more [4]. In order to compare our results with those obtained by other methods we present some calculated values of the gap. Zheng et al. [4], using first-principles calculations based on the DFT with a plane wave representation and a pseudo-potential description of interaction, found an energy gap of 1.3 eV. The difference between our result may be due to the small basis sets we have used. Vaschetto et al. using the formalism of DFT with Linear mlfuffin-tin orbitals as basis functions show band gap values of 2.0 eV for PPV [24]. On the other hand calculations using *ab initio* Hartree–Fock method show band gap value of about 5.0 eV [25] larger than the value calculated within DFT. Between these two extremes, some hybrid methods have been developed to improve the results and give values close to experimental values, as in the case of the hybrid functional (PBE0 [26] and B3LYP [27]). Using the semiempirical crystalline Extended Hückel (EH) method [5], the energy gap found is of 2.23 eV. Here, in our calculation, we are concerned about the relative energy values, thus the underestimation of the DFT must be compensated.

In Fig. 3 we show the calculated optical absorption spectrum for infinite PPV chain for different torsion angles. In the case of a planar PPV, $\epsilon_2(\omega)$ presents three peaks: A0, B0 and C0 at 2.0 eV, 4.1 eV and 6.0 eV respectively. The Table 1 shows the calculated optical excitation energies in PPV, compared with measured absorption

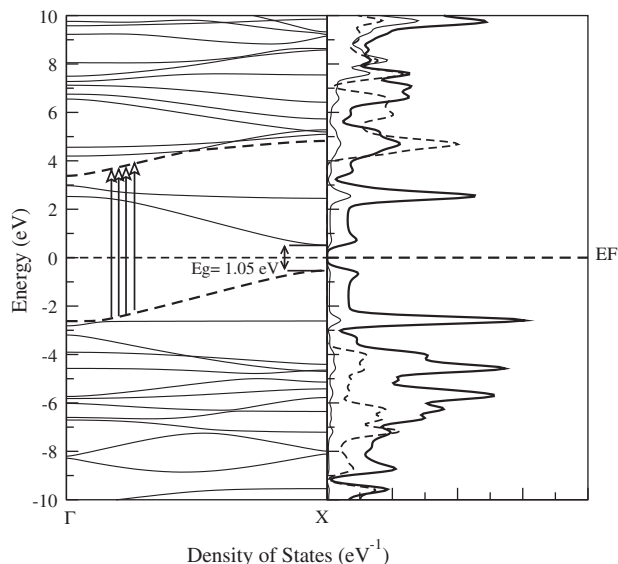


Fig. 2. Band structure (left panel) and in (right panel) the Projected Density of States *s* (dashed line), *p* (thick line) and *d* (thin line) of a planar PPV isolated infinite chain. The horizontal dashed line indicates the position of the Fermi level, the binned energies have been Gaussian broadened.

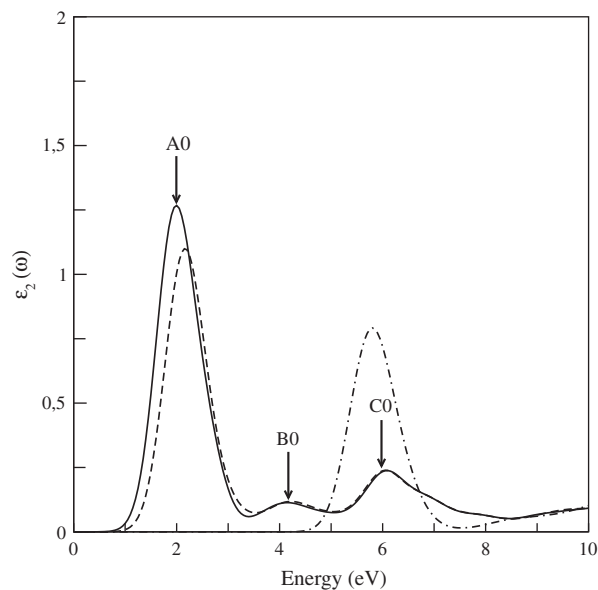


Fig. 3. Imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ of: planar PPV chain (thick line), with torsional angle $\theta = 5^\circ$ (dashed line) and for $\theta = 90^\circ$ (dashed-dotted line).

Table 1

Calculated optical excitation energies in infinite, isolated chain of PPV (in eV), compared with calculated transition energies [5,29,30] and measured absorption energies [6,28].

[5]	[6]	[28]	[29]	[30]	Our results
2.2	2.2	2.5	2.8	2.4	2.0
2.7	2.35	3.7	3.3	4.0	4.1
	2.55	4.8	4.5	4.9	6.0

energies [28,6] and with calculated transition energies [5,29,30]. The lowest transition located at 2.0 eV, is in excellent agreement with the 2.2 eV value calculated by De Carvalho et al. [5] and measured by Massuyeau [6] and it is also 0.5 eV lower than the measured absorption energy (2.5 eV) [28]. We find absorption at 4.1 eV, compared with the experimental results of 3.7 eV [28] and the calculated value of 4.0 eV [5].

The photoluminescence spectrum of poly(para-phenylene vinylene) converted at 300 °C [6] presents three bands at 2.10 eV, 2.23 eV and 2.36 eV. According to our previous analysis, the mostly probable structure located at 2.0 eV could not originate from a transition involving localized states, but it is due to a delocalized π -states. Furthermore, this structure is very sensitive to conformational changes which is characteristic of π -electrons in PPV. When the chain undergoes a small torsional angle (Fig. 3 dashed-line for $\theta = 5^\circ$) this peak is slightly shifted to high energies, but for too large twist angles this optical structure is attenuated and disappears completely (Fig. 3 dashed-dotted-line for $\theta = 90^\circ$). Furthermore, our calculations show that the two optical absorption peaks A0 and B0 at 2.0 and 4.0 eV are due to a light polarization in the phenyl plane and the large contribution to these peaks come from benzene ring. The structure C0 around 6.0 eV is present for all conformation change and it has two origins: (i) it is assigned to *p* → *s* transitions between localized states at the high-symmetry point X in the Brillouin Zone, (ii) we find also a contribution to this structure from parallel bands in the Brillouin zone (Fig. 2 between dashed bands).

The blue-shift observed in photoluminescence energies is not only due to the torsional displacements away from planarity, but it is also oligomer length dependent. Indeed our calculations show that the optical excitations depend strongly on the number of monomers in the PPV finite chain. In Fig. 4, we have plotted the

variation of the optical energy absorption threshold for different PPV finite chain length, from $n = 1$ (styrene) to $n = 7$. n is number of monomers (styrene) constituting a supercell representing an isolated finite PPV chain. The eighth value represents the infinite chain. In previous calculations (not published yet) we have shown that a PPV infinite chain is well modeled by a seven monomers. From this figure it is clear that the decrease of the chain length, increases the energy gap and it is more pronounced for shorter chains. This energy gap reducing with the increase of the phenyl rings number in the finite PPV chain was also measured experimentally by Cornil et al. [31]. This conclusion can also be deduced from the curves of the density of states. Fig. 5a and b shows, respectively the calculated projected densities of states in case of PPV with $n = 2$ and $n = 4$. As the chain length increases new states are created at the top of the valence band and at the bottom of the conduction band, and therefore reduces the band gap. In fact the doubling of the chain length, when going from $n = 2$ (Fig. 5a) to $n = 4$ (Fig. 5b), seems to be followed by a splitting of the bands especially near and on both sides of the Fermi level.

In the case of conjugated PPP polymers chain the situation is not very far from that of PPV discussed below, and the possible differences can be assigned to the difference in their backbones. Indeed in the PPP polymers the π -electrons are only in the phenyl rings, so the π -electron mobility is reduced and the attached properties to this kind of electrons may be modified. Fig. 6 (right panel) depicts the projected density of states for an isolated PPP chain. The majority of localized states are p - and s -type, the s ones are mainly in the deeper valence band and also in the higher conduction bands. In the left panel of Fig. 6, we have plotted the band structure along $X\Gamma$ high-symmetry direction. In this case the energy gap found at Γ point is about 2.0 eV. As we can see from this figure there are flat bands corresponding to the localized states, and some parallel bands which can also contribute to the optical transitions. The calculated energy gaps for different torsion angles: 2.0 eV (planar geometry), 2.3 eV (31.4°) and 4.3 eV (90°) show that the band gap increases with increasing twist angle. This originates in the inter-ring coupling between the carbon π orbitals which becomes weaker with increasing torsional angle θ . Our calculated gap (2.0 eV) for a planar isolated chain of PPP (torsion angle $\theta = 0^\circ$), is slightly smaller than experimental measurement of Eckhardt et al. [23] (2.8 eV). This difference, as we have mentioned earlier, is due to the well-established fact that the LDA approximation in the DFT approach underestimate band gaps. Previous results from

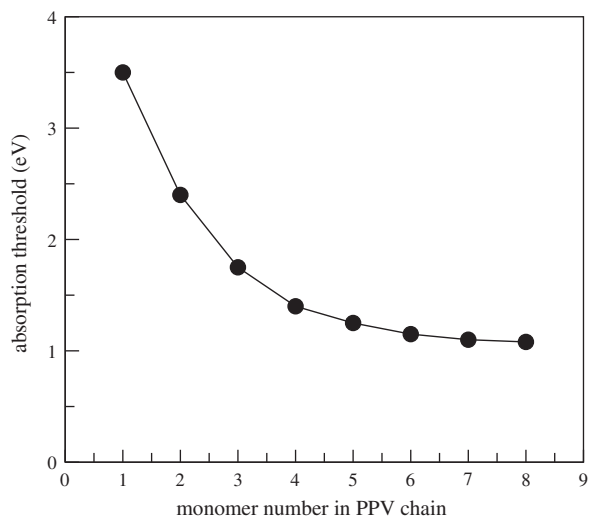


Fig. 4. Optical absorption threshold, for different lengths of finite PPV chains: from 1 to 7 monomers per chain. $n = 8$ stand for infinite chain.

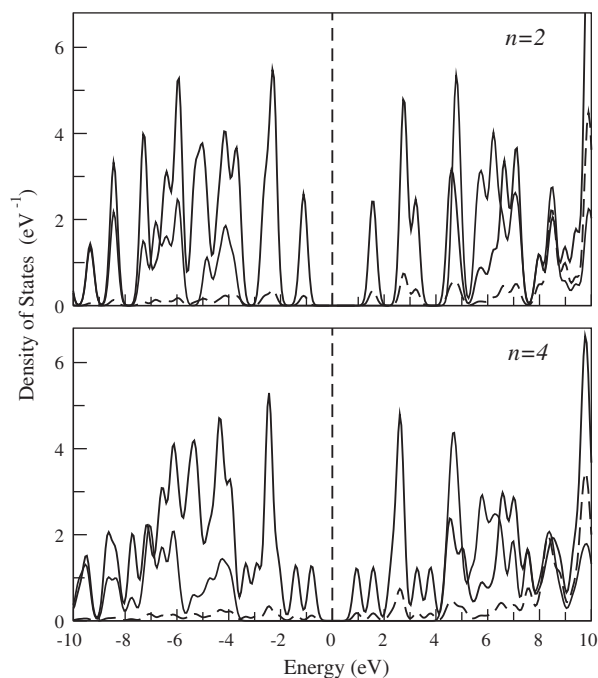


Fig. 5. Projected Density of States s (dashed line), p (thick line) and d (thin line) of: (a) finite PPV 2-monomer chain, and (b) the corresponding PDOS of the finite PPV 4-monomer chain. The vertical dashed line indicates the Fermi level.

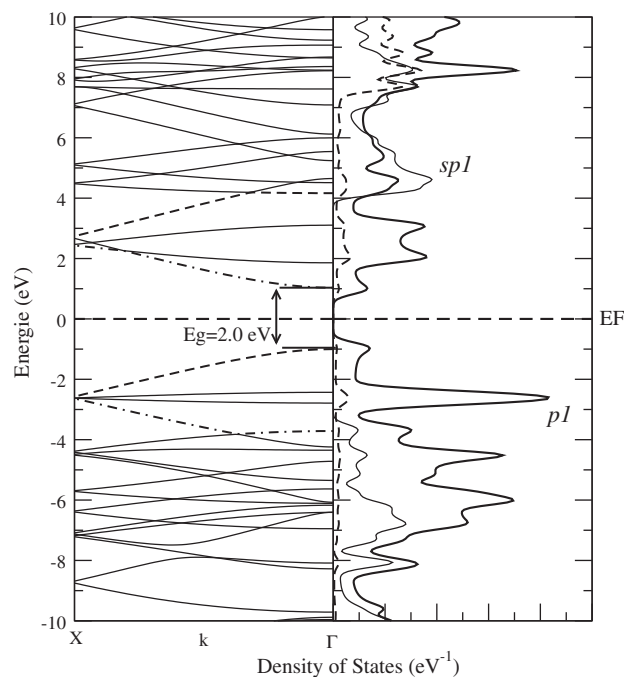


Fig. 6. Band Structure (left panel) along with Projected Density of States (right panel) of planar infinite isolated PPP chain [s (dashed line), p (thick line) and d (thin line)]. The horizontal dashed line shows the Fermi level.

first principles band structure calculations for infinite periodic chains, using the formalism of Density Functional Theory, show a band gap value of 2.8 eV for PPP [24]. Calculations from *ab initio* Hartree-Fock show a band gap value of about 4.5 eV [32] larger than the one calculated within DFT. The calculations of Carvalho et al. [5] using two different methods, namely the *ab initio* full potential linearized augmented-plane-wave (FPLAPW) method and the semiempirical crystalline Extended Hückel (EH), show that

the energy gaps are 3.14 eV (PPP-EH) and 2.25 eV (PPP-FPLAPW) which are larger than our calculated band gap (2.0 eV).

The imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ is plotted in Fig. 7. The calculated optical spectrum for a planar PPP (thin line), presents three structures a_0 , b_0 and c_0 situated at 3.8, 6.7 and at 15.6 eV respectively. Before discussing these peaks, we note that our results are almost similar to some results obtained by other authors [5,33]. The absorption spectra calculated by De Carvalho et al. [5] show transitions at 3.1 and 3.8 eV. The measured absorption spectrum shows transitions at 4.1 and 5.9 eV [33]. The first one sensitive to the conformation change is assigned to transitions between delocalized π -states. It is shifted toward high energies with increasing twist angle and disappears completely for $\theta = 90^\circ$. In addition, our calculations show that this peak is entirely due to a light polarization in the benzene ring plane and parallel to the x -axis. This explains why this structure is so much sensitive to twisting and why it is completely attenuated for $\theta = 90^\circ$. The second and third ones are rather due to the transitions involving deeper bands, because these peaks remain unchanged with the increase of the torsional angles. The peak b_0 at 6.7 eV is assigned to a $p \rightarrow sp$ transition involving the two states p_1 and sp_1 as shown in Fig. 6 (right panel). Unlike the peak a_0 , all incidence directions of light contributes to the optical response b_0 . Fig. 7 (dashed line) and (dashed-dotted line) correspond to a 31.4 and 90° twist angles, respectively. Our calculations show that, up to 45° torsional angle, the first structure occurring within an energy range of 0.8 eV around 3.8 eV, is only shifted about a few eV toward higher energies, but for larger twist angles it is totally attenuated, and the second peak b_0 around 6.7 eV is enhanced as we can see in Fig. 7 (dashed-dotted line). In the same way the optical structure c situated at 15.6 eV is almost insensitive to torsional effects, so it is assigned to transitions involving deeper bands which are not modified by the twisting. To highlight the effect of torsional angle on the widening of the energy gap, we have plotted in Fig. 8 the corresponding projected density of states for two different twist angles of a PPP chain: $\theta = 31.4^\circ$ Fig. 8a and $\theta = 90^\circ$ Fig. 8b. It is clear from the DOS curves in Figs. 5 (right panel), 7a and b that the PPP density of states is very sensitive to torsional angle. The occupied bands near the Fermi level become narrower and they are pushed to lower energies, leading to a widening of the gap.

Finally, it should be noted that for both polymers PPV and PPP, the calculated absorption spectra in the case of the planar polymer chain ($\theta = 0^\circ$) have been obtained with light direction perpendicular to phenyl plane. In both cases (PPV and PPP), the calculated optical

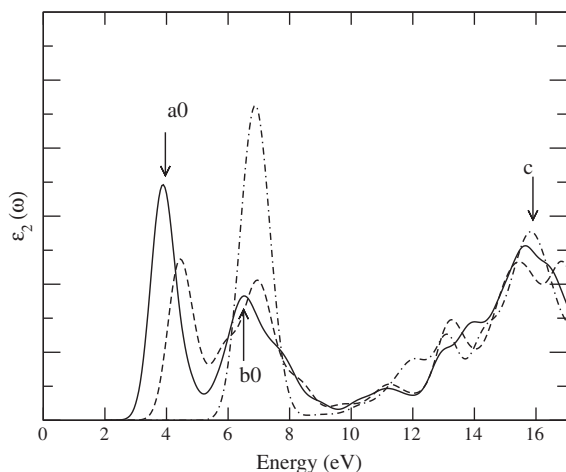


Fig. 7. Imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ of infinite isolated PPP chain, calculated for different torsion angles: $\theta = 0^\circ$ (thin line), $\theta = 31.4^\circ$ (dashed line), and $\theta = 90^\circ$ (dashed-dotted line).

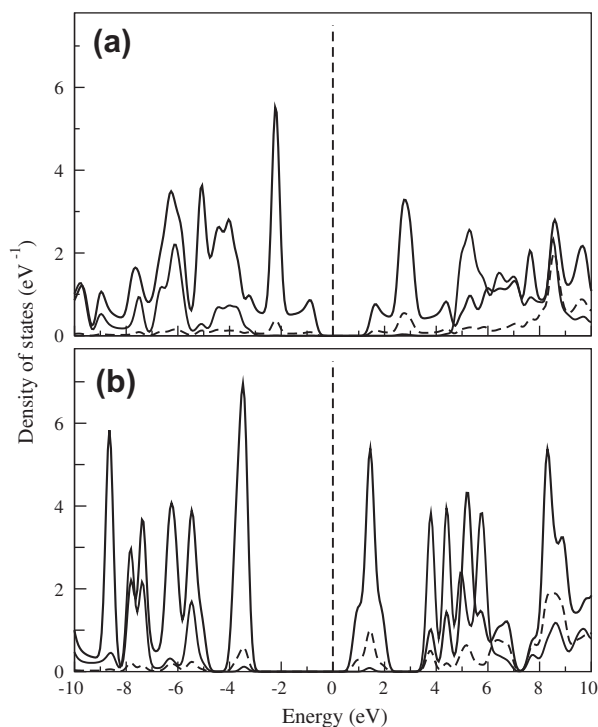


Fig. 8. Projected Density of States s , p , and d of an isolated PPP polymer chain for two different torsion angles: (a) $\theta = 31.4^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$. The vertical dashed line indicates the Fermi level.

absorption corresponding to the lowest energy (A_0 and B_0 in PPV) and (a_0 in PPP) are only shifted about a few eV toward high energies for small twist angles, then disappear completely for $\theta = 90^\circ$. Moreover, our calculations show that the peaks A_0 and a_0 are caused only by light with polarization parallel to the polymer chain axis, in which direction the π -electrons are highly polarizable. For an electric field polarization vector perpendicular to phenyl plane, we found optical absorptions only above 12 eV, and resulting from transitions other than between delocalized π -electrons.

4. Conclusion

The theoretical study of the electronic and optical properties of infinite, isolated chain of poly(para-phenylene) and poly(para-phenylene vinylene) has been performed using the Density Functional Theory that employs linear combination of orbitals as basis set, norm-conserving pseudopotential and the Local Density Approximation (LDA) for exchange correlation. In particular, we have examined the effect of length chains and torsional angles on the optical properties of PPV and PPP polymers. An agreement is found between our results and the experimental data regarding the dielectric function. In the case of poly(para-phenylene vinylene), the optical gap decrease when the number of rings increases from one to seven monomers. We have shown also that the band gap for isolated infinite chain is strongly altered by increasing the torsional angle for both PPV and PPP chains. The results obtained from this study provide insights on the relevance of taking into account all the conformational changes to better understand the optical properties of the conjugated quasi-one-dimensional polymers PPP and PPV.

Acknowledgement

The authors acknowledge the numerical support of the Centre de Calcul Intensif des Pays de la Loire (Nantes).

References

- [1] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Holmes, *Nature* 347 (1990) 539.
- [2] G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, G. Leising, *Adv. Mater* 4 (1992) 36.
- [3] R. Giro, M.J. Caldas, D.S. Galvão, *Int. J. Quantum Chem.* 103 (2005) 588.
- [4] G. Zheng, S.J. Clark, S. Brand, R.A. Abram, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 8609.
- [5] L.C. De Carvalho, C.N. Dos Santos, H.W.L. Alves, J.L.A. Alves, *J. Microelect.* 34 (2003) 623.
- [6] Florian Massuyeau, Etude photophysique d'un polymère conjugué nanostructuré. Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, 2007.
- [7] F. Massuyeau, E. Faulques, H. Athalin, S. Lefrant, J.L. Duvail, J. Wéry, E. Mulazzi, R. Perego, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 124706.
- [8] J.M. Lorcy, F. Massuyeau, P. Moreau, O. Chauvet, E. Faulques, J. Wéry, J.L. Duvail, *Nonotechnology* 20 (2009) 405601.
- [9] F. Massuyeau, J.L. Duvail, H. Athalin, J.M. Lorcy, S. Lefrant, J. Wéry, E. Faulques, *Nonotechnology* 20 (2009) 155701.
- [10] E. Faulques, V.G. Ivanov, G. Jonusauskas, H. Athalin, O. Pyshkin, J. Wéry, F. Massuyeau, S. Lefrant, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 075202.
- [11] P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, *Phys. Rev. B* 53 (1996) R10441.
- [12] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* 65 (1997) 453.
- [13] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [14] R.B. Capaz, M.J. Caldas, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 205205.
- [15] R.B. Capaz, M.J. Caldas, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 464 (1999) 31.
- [16] D. Chen, M.J. Winokur, M. Masse, F.E. Karasz, *Phys. Rev.* 41 (1990) 6759.
- [17] P. Kovacic, M.B. Feldman, J.P. Kovacic, J.B. Lando, *J. Appl. Polym. Sci.* 12 (1968) 1735;
- M. Stamm, J. Hocker, *J. Phys. (Paris) Colloq.* 44 (1983) C3-667;
- M. Stamm, J. Fink, B. Tieke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 281.
- [18] C. Ambrosch-Draxl, J.A. Majewski, P. Vogl, G. Leising, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 9668.
- [19] A. Ziane, D. Ammi, S. Bouarab, M. Zemirli, M. Benakki, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 777 (2006) 35.
- [20] P. Gomes Dacosta, R.G. Dandrea, E.M. Conwell, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 1800.
- [21] D. Moses, J. Wang, A.J. Heeger, N. Kirova, S. Brazovskii, *Synth. Met.* 93 (2002) 125.
- [22] K.F. Voss, C.M. Foster, L. Smilowitz, D. Mihailovic, S. Askari, G. Srdanov, Z. Ni, S. Shi, A.J. Heeger, F. Wuld, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 5109.
- [23] H. Eckhardt, L.W. Shacklette, K.Y. Jen, R.L. Elsenbaumer, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 1303.
- [24] M.E. Vaschetto, A.P. Monkman, M. Springborg, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 468 (1999) 181.
- [25] W. Förner, F. Bogár, R. Knab, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 430 (1998) 73.
- [26] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [27] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [28] D.A. Halladay et al., *Synth. Met.* 954 (1993) 55.
- [29] S. Mukamel, S. Tretiak, T. Wagersreiter, V. Chernyak, *Science* 277 (1997) 781.
- [30] M. Rohlfing, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1959.
- [31] J. Cornil, D. Beljonne, Z. Shuai, T. Hagler, I. Campbell, D.D.C. Bradley, J.L. Brédas, C.W. Spangler, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* 247 (1995).
- [32] F. Bogár, W. Förner, E. Kapuy, J. Ladik, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 391 (1997) 193.
- [33] Experimental results obtained by room temperature measurements at the laboratories of the Department of Physics—UFMG—Belo Horizonte Brazil.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des chaînes infinies et isolées du poly (para-phénylène vinylène) (PPV) et le poly (para-phénylène) (PPP) sont étudiés en utilisant la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) et les pseudopotentiels à norme conservée pour décrire les électrons de cœur. Nous avons étudié théoriquement l'influence de différentes modifications structurales des polymères conjugués sur la largeur de bande interdite ainsi que sur les propriétés optiques. Concernant les propriétés structurales, nos résultats montrent que l'état fondamental correspond à une géométrie plane pour le PPV et à une géométrie présentant un angle de torsion de 31.4° pour le PPP. En ce qui concerne les propriétés électroniques, nous avons trouvé que la bande interdite pour les chaînes isolées de PPV dépend de la longueur de la chaîne. Nous avons trouvé également que pour les deux chaînes unidimensionnelles des polymères PPV et PPP, les propriétés optiques sont fortement affectées par l'introduction des angles de torsion.

Abstract

The structural, electronic and optical properties of infinite and isolated chains of poly(para-phenylene vinylene) (PPV) and poly(para-phenylene) (PPP) are studied using the Density Functional Theory (DFT) with the local density approximation (LDA) and norm-conserving pseudopotentials to replace the core electrons. We investigate theoretically the influence of several structural modifications of conjugated polymers on electronic band gap and optical properties. Our results show that the ground state corresponds to a planar geometry for the PPV and a geometry twisted by an angle of 31.4° for the PPP. Regarding the electronic properties, we found that the band gap for isolated chains of PPV depends on the chain length. We also find that for both PPV and PPP one-dimensional chain polymers, the optical properties are strongly affected by the torsion angle.