

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCE

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORALE EN PHYSIQUE ET
APPLICATION

B.P 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

POSTGRADUATED SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGIE AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT FOR PHYSICS
AND APPLICATIONS

P.O BOX 812 Yaoundé

Email: crfd_stg@uy1.uninet.cm

Site web: www.uy1researchstg.cm

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE MECANIQUE, MATERIAUX ET STRUCTURES

THEME: MODELLING AND DESIGNING OF π - CONJUGATED POLYMERS FOR ORGANIC ELECTRONICS

Mémoire rédigé et présenté en vue de l'obtention du Master en Physique

Option : Sciences des Matériaux

Par

NEGUE KAMGA Esauï Ludovic

Matricule : 1702687

Licence en physique

Sous la Direction de :

GEH Wilson Ejuhq

Maître de conférences

Université de Dschang

Et

NDOP Joseph

Maître de conférences

Université de Yaoundé I



Année académique 2022/2023

DEDICACE

À mes chers parents

PAPA KAMGA ET MAMAN MAKUATE Salomene

REMERCIEMENTS

Avant tout propos, je tiens à rendre grâce à Dieu qui m'a guidé sur la bonne voie et m'a donné la sagesse et l'intelligence nécessaire pour mieux aborder ce travail. Ce travail étant est une expérience nouvelle et unique, j'aimerais à travers ces quelques lignes, adresser mes remerciements à des personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire. Ainsi, mes remerciements vont :

- Au professeur GEH Wilson Ejuh, enseignant de physique à l'école Nationale Supérieure Polytechnique de Bamenda pour m'avoir encadré tout au long de ces travaux, pour son soutien et les orientations très pertinentes ; merci Professeur pour vos nombreuses critiques constructives, votre rigueur, votre sens de la compréhension et d'écoute ; merci également pour le logiciel GAUSSIAN 09W avec lequel nous avons mené nos études.
- Au professeur NDOP Joseph, enseignant de physique à l'Université de Yaoundé I pour m'avoir co-encadré tout au long de ces travaux, qui m'a transmis le goût de l'effort et de la persévérance face aux difficultés de la recherche scientifique.
- Aux membres du jury, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie du jury d'examen de ce mémoire et pour leurs jugements de qualité. Permettez-moi de vous exprimer ma profonde gratitude.
- Au Dr FONKEM CLAUDE Charly, vous avez accepté de suivre ce travail avec délicatesse et pédagogie. Je suis infiniment reconnaissant. Puisse DIEU unique être attentif à vos demandes et qu'il vous accorde tout ce que votre cœur désire.
- Au Dr OTTOU ABE Martin Thierry, Directeur de l'Unité de Production des Réactifs et des Kits de Diagnostic au MINRESI et Chargé de cours à l'université de Yaoundé 1, vous avez également accepté de suivre ce travail avec délicatesse et pédagogie. Je suis infiniment reconnaissant. Puisse DIEU unique être attentif à vos demandes et qu'il vous accorde tout ce que votre cœur désire.
- Dr TEYOU N. ARIEL, merci docteur. Vous avez plusieurs fois été obligé de prolonger vos heures de travail pour nous permettre d'avoir un endroit calme pour travailler.
- Dr ABOMO pour votre disponibilité au laboratoire,

- À tous les enseignants du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, particulièrement le Pr BEN-BOLIE Germain, Pr NJANDJOCK NOUCK Philippe, Pr DJUIDJE Germaine, Pr KOFANE TIMOLEON Crépin, Pr HONA Jacques, Pr PEMHA Elkana, Pr TCHAWOUA Clément, Pr WOAFO Paul, Pr NANA ENGO, Pr SAIDOU. Aux enseignants du laboratoire de Sciences des Matériaux, notamment les Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu, Pr ZEKENG Serge, Pr NDOP Joseph, Pr WAKATA Annie, Pr SIMO Elie, Dr TCHOFFO Fidèle, Dr EDONGUE Hervais, Dr FOUEJIO, Dr TEYOU Ariel, Dr OTTOU ABE, pour avoir contribué énormément à toutes les formations via les enseignements pratiques et théoriques reçues ; et au Dr ETINDELE Anne de l'école Normale Supérieure de Yaoundé I. Professeurs et Docteurs, mes sincères remerciements.
- À mes frères et sœurs pour leur soutien moral et financier
- À tous mes aînés académiques du laboratoire pour votre soutien et vos accompagnements.
- À tous mes amis et camarades de promotions pour leurs accompagnements.

RESUME

Dans ce travail, nous avons mené une étude sur la détermination de la structure électronique, les propriétés électroniques, d'optique non linéaires, optoélectroniques et thermodynamiques des molécules de l' α -sexithiophène (α -6T) et de l' α -quinquthiophène (α -5T) en utilisant les méthodes Ab-initio (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP et HSE1HPBE) à l'aide du logiciel simulation Gaussian 09W en utilisant la base 6-31+G**. Il en ressort qu'en utilisant la méthode DFT, nos composés ont des énergies de gap inférieur à 3 eV ce qui rend les propriétés électroniques plus intéressantes à ce niveau et indique qu'il existe une bonne voie semi-conductrice pour le transport des électrons entre la partie donneur et accepteur via un pont isolant et ayant des applications possibles dans les diodes organiques et le photovoltaïque. De plus, les paramètres de descripteur de réactivité obtenu montrent que nos molécules sont plus souples. Nous avons déterminé les propriétés d'optique non linéaire (le moment dipolaire, la polarisabilité moyenne, l'anisotropie et l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre) et seule la molécule de α -quinquthiophène (α -5T) possède de telles propriétés à cause de la valeur de hyperpolarisabilité qui est supérieure à celle de l'urée. Par ailleurs, les paramètres optoélectroniques tels que l'indice de réfraction (n), la constante diélectrique (ϵ) et la susceptibilité électrique (χ_e) augmentent lorsqu'on passe de l' α -quinquthiophène (α -5T) à l' α -sexithiophène (α -6T), ce qui prédispose ces molécules à des applications en optique et photonique.

ABSTRACT

In this work, we conducted a study on the determination of the electronic structure, electronic properties, nonlinear optical, optoelectronic and thermodynamic properties of α -sexithiophène (α -6T) and α -quinquethiophene (α -5T) molecules. using Ab-initio (HF) methods and Density Functional Theory DFT (B3LYP and HSE1HPBE) using Gaussian 09W simulation software using 6-31+G** basis. It appears that using the DFT method, our compounds have gap energies lower than 3 eV which makes the electronic properties more interesting at this level and indicates that there is a good semiconductor pathway for the transport of electrons. between the donor and acceptor part via an insulating bridge, and having possible applications in organic diodes and photovoltaics. Moreover, the reactivity descriptor parameters obtained show that our molecules are more flexible. We have determined the nonlinear optical properties (the dipole moment, the average polarizability, the anisotropy and the first-order molecular hyper-polarizability) and only the molecule of α -quinquethiophene (α -5T) has such properties. because of the hyperpolarizability value which is higher than that of urea. On the other hand, optoelectronic parameters such as refractive index (n), dielectric constant (ϵ) and electrical susceptibility (χ_e) increase when switching from α -quinquethiophene (α -5T) to α -sexithiophène (α -6T), which predisposes these molecules to applications in optics and photonics.

SOMMAIRE

DEDICACE	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
RESUME	v
ABSTRACT	vi
SOMMAIRE.....	vii
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ABREVIATIONS	x
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE	3
CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE NUMERIQUE.....	24
CHAPIRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	51
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE.....	65
REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES	67
TABLE DES MATIERES	70

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1.1</i> : Dates importantes dans l’histoire des polymers.....	5
<i>Tableau 1.2</i> : Influence de la conjugaison sur le potentiel d’oxydation.....	16
<i>Tableau 3.1</i> : longueurs de liaisons de l’ α -6T en(a) et l’ α -5T en (b).....	52
<i>Tableau 3.2</i> : Angles de valences de l’ α -6T en (a) et l’ α -5T en (b).....	53
<i>Tableau 3.3</i> : Propriétés électroniques de l’ α -Quinquethiophène, α -Sexithiophène.....	54
<i>Tableau 3.4</i> : Potentiel d’ionisation IA, affinité électronique AE, potentiel chimique μ , dureté η , souplesse S, électronégativité X, indices électrophile ω et nucléophile ν	56
<i>Tableau 3.5</i> : Moment dipolaire total, la polarisabilité moyenne, l’anisotropie moléculaire, l’hyperpolarisabilité moléculaire.....	58
<i>Tableau 3.6</i> : Le rayon (r en (m)* 10^{-10}), le volume (V en (m ³)* 10^{-28}), le champ moyen (E en (v.m ⁻¹)* 10^8), la densité de polarisabilité (P en (c.m ⁻²)* 10^{-2}), la susceptibilité électrique (χ_e), la constante diélectrique relative(ϵ_r), le vecteur déplacement (D en (S. A. m ⁻²)* 10^{-2}), l’indice de réfraction (n), la constante diélectrique (ϵ en (F. m ⁻¹)* 10^{-11}).....	60
<i>Tableau 3.7</i> : Présentation des propriétés thermodynamiques.....	61

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1.1:</i> Structure des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisées.	7
<i>Figure 1.2:</i> Structure du polyacétylène	7
<i>Figure 1.3 :</i> Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE: affinité électronique, PI: potentiel d'ionisation.	9
<i>Figure 1.4 :</i> Structure des principaux polymères π -conjugués.....	10
<i>Figure 1.5:</i> Schéma de la théorie des bandes	11
<i>Figure 1.6 :</i> Le nombre de transistors par puce augmente à un rythme exponentiel avec le temps[19]	13
<i>Figure 1.7 :</i> Structure chimique du thiophène.....	15
<i>Figure 1.8 :</i> Structure chimique du poly(thiophène).....	16
<i>Figure 1.9 :</i> Exemples de quelques oligothiophènes.....	17
<i>Figure 1.10 :</i> Structure 2D(a) et 3D(b) de l' α -sexithiophène.....	18
<i>Figure 1.11:</i> équation de synthèse.....	20
<i>Figure 1.12 :</i> Structure 3D (b) et 2D(a) de l' α -Quinquethiophènes.....	20
<i>Figure 1.13:</i> conception d'écran flexible (a) ; (b) et structure d'une diode électroluminescente (c)	22
<i>Figure 1.14 :</i> Conception de deux cellules solaires organiques	23
<i>Figure 1.15 :</i> Exemple de quelques transistors	23
<i>Figure 2.1 :</i> Définition de la densité électronique (représentation schématique)	37
<i>Figure 2.2 :</i> Schéma générale de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamentale.....	47
<i>Figure 2.3 :</i> Interface d'entrée (a) et de sortie (b) du code de calcul Gaussian 09W	49
<i>Figure 2.4:</i> interface Gauss View 6.0.....	49
<i>Figure 3.1 :</i> Structures optimisées de l' α -Sexithiophène (α -6T) en(a) et α -Quinquethiophène (α -5T) en (b)	52
<i>Figure 3.2 :</i> Coubes 3D HOMO et LUMO de l' α -5T et l' α -6T	64

LISTE DES ABREVIATIONS

AE: Affinité Electronique

BO: Born-Oppenheimer

B1LYP: Becke-(1 Parameter-) Lee-Yang-Paar

B3LYP: Becke-(3 Parameter-) Lee-Yang-Paar

B3PW91: Becke-(3 Parameter-) Perdew-Wang 91

B3P86: Becke-(3 Parameter-) Perdew 86

DFT: Density Functional Theory

eV: électronvolt

GGA: Generalized Gradient Approximation

HF: Hartree-Fock

HK: Hohenberg et Kohn

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

HSE1HPBE: Heyd-Scuseria-1H-Ernzerhof-Perdew-Burke-Ernzerhof

HSE: Heyd-Scuseria-Ernzerhof

IC: Interaction de configuration

KS: Kohn et Sham

LCD: Liquid Crystal Display

LDA: Local Density Approximation

LED: Light Emitting Diode

LSDA: Local Spin Density Approximation

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

LB: Langmuir- Blodgett

MCSCF: Multi-Configurational Self-Consistent Field

MRCI: Multi-Reference Configuration Interaction

NEVPT: n-Electron Valence State Perturbation Theory

OFET: Organic Field Effect Transistor

OLED: organic Light Emitting Diode

OPV: organic photovoltaic

OM: Orbitale Moléculaire

ONL: Optique Non Linéaire

PI: Potentiel d'ionisation

P3AT: Poly(3-alkylthiophène)

P3HT: poly(3-hexylthiophène)

SCO: Semi-conducteur Organique

SCF: Self Consistent Field

STM: Scanning tunneling microscopy (Microscope à effet Tunnel)

TCI: Tokyo Chemical Industry

UHF: Unrestricted Hartree Fock

INTRODUCTION GENERALE

L'électronique moléculaire ou organique est un domaine multidisciplinaire qui est aujourd'hui important dans la recherche théorique fondamentale grâce à ses propriétés physiques et chimiques attrayantes[1] [2]. L'attention portée sur l'électronique moléculaire est l'espoir qu'elle pourrait éventuellement devenir une alternative aux circuits intégrés actuels à base de silicium. En 1965, Gordon Moore, de la société Intel, a décrit de manière quantitative la tendance à l'augmentation de la puissance des ordinateurs en faisant l'observation selon laquelle le nombre de transistors par unité de surface sur les circuits intégrés ou la fonctionnalité par puce double tous les 2 à 3 ans depuis l'invention du circuit intégré [3]. Il a également prédit que cette tendance se poursuivrait dans un avenir proche. Au cours des dernières décennies, la taille des dispositifs à base de silicium n'a cessé de diminuer. Vers la fin de l'année 2009, Intel a commencé la production d'un processeur présentant une taille de caractéristique de 32 nm. Mais, cette miniaturisation n'étant toujours pas suffisante, on fait recours à des molécules organiques (les polymères conducteurs, π -conducteurs, les oligomères, etc...) d'une taille de 1 à 3 nm, pouvant accomplir des tâches similaires à celles des dispositifs actuels à base de silicium. L'électronique moléculaire implique une technologie ascendante qui utilise des atomes pour construire des molécules de taille nanométrique qui pourraient ensuite s'auto-assembler pour former le circuit informatique souhaité. Cette approche ouvre la perspective de fabriquer des circuits électroniques dans des conditions rapides, rentables et en flux continu.

À ce jour, de nombreux semi-conducteurs organiques (SCO) comme les oligothiophènes ont été synthétisés. Ces molécules sont d'une importance capitale dans les domaines tels que : le photovoltaïque organique (OPV), les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les transistors à effet de champ (OFET), les modulateurs spatiaux ultra-rapides (etc...). Cependant, les dispositifs commercialisés sont encore dominés par la technologie du silicium. Ainsi, l'élaboration de nouvelles molécules de manière à améliorer les propriétés des dispositifs organiques constitue notamment l'un des principaux axes de recherche du domaine.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est l'étude des propriétés des molécules α -sexithiophène (α -6T) et α -Quinquethiophènes (α -5T), oligomères de thiophènes pour leur utilisation comme semi-conducteurs organiques. De façon spécifique, pour y parvenir, nous allons étudier les propriétés électroniques, optiques non linéaires, thermodynamiques et optoélectroniques de ces molécules en utilisant les méthodes Ab-initio (HF) et DFT (B3LYP, HSE1HPBE).

Notre travail est subdivisé en trois chapitres présentés ainsi qu'il suit :

- Le chapitre 1 est consacré à la revue de littérature, nous présenterons les généralités sur les polymères π -conjugués et sur les molécules de l' α -sexithiophène et l' α -quinquethiophène
- Le chapitre 2 porte sur les fondements théoriques Nous présenterons, le matériel et les méthodes utilisés : la première méthode dite Ab-initio, ses approximations et ses limites et en fin la méthode de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT), ses approximations et ses limites. Par la suite, nous parlerons du matériel utilisé qui est le logiciel de calcul en chimie quantique et physique appelé Gaussian 09W et son interface graphique Gauss View 6.0.
- Le chapitre 3 est consacré à la présentation et interprétations des résultats obtenus par simulations numériques en utilisant les méthodes Ab-initio (HF) et DFT (B3LYP et HSE1HPBE).

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale et ainsi, nous présenterons les différentes perspectives.

CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE

La plupart des matériaux polymères connus à ce jour se comportent comme des isolants électriques. Par exemple, le poly (propylène) est le constituant majeur des gaines isolantes des câbles électriques. Mais, une catégorie particulière de polymères, connus sous le nom de polymères conjugués, π -conjugués ou oligomères, présente des comportements électriques très différents. De plus, grâce au dopage, leur conductivité électrique peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur et se rapprocher de celle des métaux usuels tels que le fer ou le cuivre [1]. Les polymères π -conjugués ou oligomères possèdent des propriétés de semi-conducteurs grâce à leur structure électronique particulière. De ce fait, il existe une relation très proche entre les propriétés électriques de ces matériaux et bien d'autres propriétés. En fait, ces propriétés vont beaucoup dépendre du gap énergétique. Ainsi, ces matériaux peuvent être intégrés au sein des dispositifs optoélectroniques comme des diodes électroluminescentes, des cellules photovoltaïques, des transistors à effet de champ etc. Ainsi, il est primordial de synthétiser de nouveaux polymères pour contrôler la structure π -conjuguée.

Dans ce chapitre, nous parlerons de manière générale des polymères π -conjugués, l'électronique moléculaires. Par la suite, nous parlerons des oligomères de thiophènes, en particulier de l' α -quinquthiophène (α -5T) et l' α -sexithiophène (α -6T) et pour terminer, nous parlerons des applications de ces oligothiophènes.

1.1. GENERALITES SUR LES POLYMERES π - CONJUGUES

1.1.1. Polymères et polymères conducteurs

1.1.1.1. Polymères

Le mot polymère vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » signifiant parties ou unités. Un polymère est un composé de masse moléculaire élevée, formé à partir de petites molécules appelées monomères. Leur nombre peut varier de 100 à 100 000 unités. Les propriétés d'un polymère ne varient pas si l'on fait varier ce nombre en plus ou en moins de quelques unités [4], [5]. Un oligomère est aussi constitué à partir de molécules de monomères mais en nombre restreint de 4 à 15 unités. À la différence du polymère, le retrait ou l'addition d'unités monomériques fait varier ses propriétés. Les monomères sont les composés de base des polymères.

Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogènes, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes. Le nombre moyen de monomères dans les macromolécules d'un polymère représente le degré de polymérisations. Le monomère ou encore la mère est la molécule de base qui a la propriété d'être très réactive avec elle –même. En effet, elle possède soit une double liaison (alcène, dialcène, etc.), soit un groupe fonctionnel double (diacide, diamine, dialcool, disocyanate, etc., ou encore acide-amine, acide-alcool, etc.)

1770	Priestley utilise le mot gomme (caoutchouc ou rubber) pour la matière qui efface le crayon
1806	Gough (GB) expérimente l'élasticité du caoutchouc naturel
1838	Regnault (France) polymérise le vinylidène à l'aide de la lumière du soleil
1839	Goodyear (USA), macintosh et Hancock (GB) réalisent la vulcanisation du caoutchouc naturel.
1860	Réalisation de moules avec du shellac et de la gutta-percha
1868	Hyatt réalise des articles moulés en nitrate de cellulose (celluloïd).
1907	Baekeland (USA) réalise des résines formol phénol.
1910	Premier procédé de fabrication de rayonne (soi artificielle) aux USA
1884-1919	Fisher (Allemagne) établit les formules de plusieurs sucres et protéines
1914-1918	Les polymères apparaissent dans l'aviation
1920	Staudinger (Allemagne) avance la notion de macromolécule
1927	Polyvinyle chlorure ou PVC.
1929	Carothers (USA) synthétise et caractérise des polymères de condensation.
1931	Polyméthacrylates et caoutchouc synthétique appelé néoprène.
1937	Polystyrène (styrène-butadiène dans le buna S).
1938	Nylon 66.
1941	Production industrielle de polyéthylène en Grande-Bretagne.
1942-1945	Polyester insaturé, silicones, polyuréthanes, polyamide 6.
1947-1948	Epoxy, ABS.

1950-1957	Polyesters, Mousses polyuréthane, Polyéthylènes linéaires, Polypropylènes, Polycarbonates.
1960	Polycyanoacrylates, polysulfones, polyamides, polyimides, etc., mise en œuvre de Techniques modernes de mesure (GPC, DSC).
1970	Polyacrylates, polyphosphazènes, polynorbornènes, ...etc.
1980	Polysilanes, polymères à cristaux liquides, fibres très résistantes, polyéther éther Cétone ou PEEK, polymères conducteurs, etc.

TABLEAU 1.1: Dates importantes dans l'histoire des polymères

1.1.1.2. Polymères conjugués ou conducteurs

Le développement des polymères organiques conjugués a débuté au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\sim 10^3$ S/cm) pour le poly nitrure de soufre $[(-S=N-) X]$. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique qui proposera rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues.

C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène en effectuant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons, faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur : c'est le phénomène de dopage. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel en 2000[6].

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués :

- Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) encore appelés composites conducteurs, sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone afin d'augmenter la conductivité électrique. Ces types de composites trouvent des applications dans les encres conductrices

pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l’emballage ou encore les supports antistatiques ;

- Polymères conducteurs ioniques : dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80. Les applications en sont les batteries Li-polymère, les membranes des piles à combustible et Li-ion ;
- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) : ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l’établissement d’un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaro-ionique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C’est donc l’ajout de charges qui permet d’obtenir de fortes conductivités.

La **figure 1.1** ci-dessous illustre les principales classes des polymères conducteurs organiques.

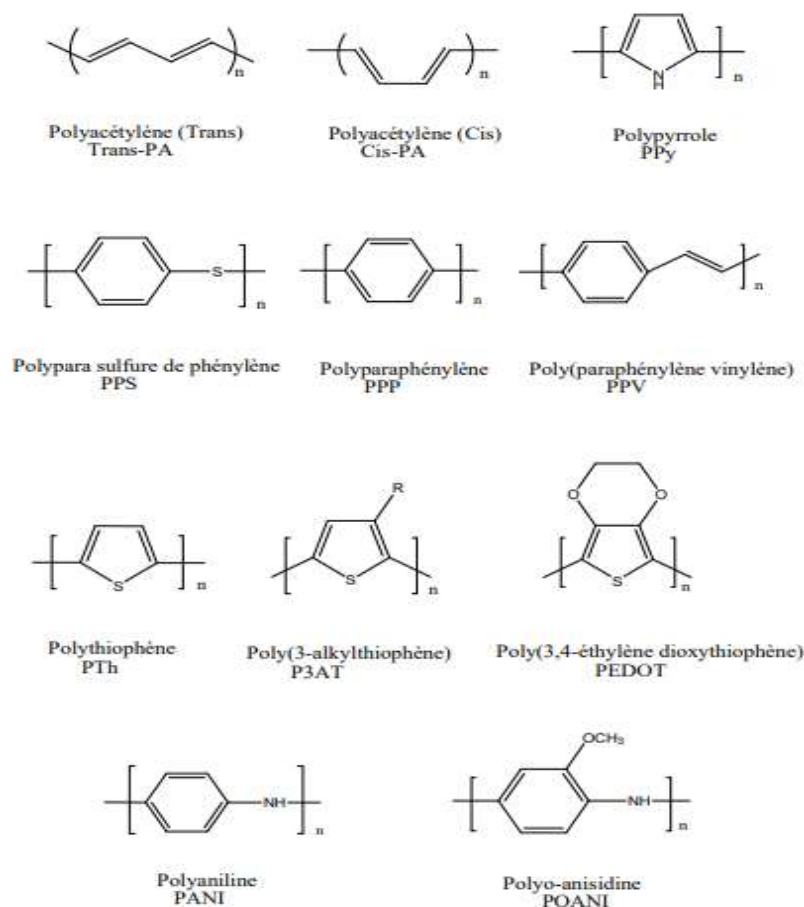


Figure 1.1 : Structure des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisées.

1.1.2. Brève histoire sur les polymères π -conjugués et leurs évolutions

Depuis la découverte en 1977 par H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid et A. J. Heeger de la conductivité de type métallique du polyacétylène à l'état dopé, les polymères π -conjugués ont connus un développement considérable[7]. Cette découverte fut récompensée en 2000 par l'attribution du prix Nobel de Chimie. Constitué d'une alternance de liaisons carbone-carbone simples et doubles, le polyacétylène correspond au système π -conjugué linéaire le plus simple (**Figure 1.2**). C'est justement ce système π -conjugué délocalisé qui confère au polymère ses propriétés électroniques particulières.

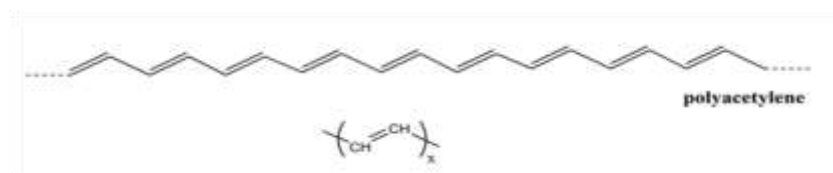


Figure 1.2 : Structure du polyacétylène

En 1990, Friend et al. démontrèrent les propriétés électroluminescentes du poly (π - phénylènevinylène) (PPV) à l'état neutre[8]. Cette découverte marqua un tournant dans la recherche dans le domaine des polymères π -conjugués. En effet, ce n'était plus seulement les propriétés conductrices des polymères à l'état dopé, mais également, les propriétés semi-conductrices des polymères π -conjugués sous leur forme neutre qui pouvaient être étudiées et exploitées. Les propriétés semi-conductrices des polymères π -conjugués font encore aujourd'hui l'objet de nombreuses études et ont permis l'utilisation avec succès de ces polymères dans l'électronique plastique : les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les transistors à effet de champ organiques (OFET) et les cellules photovoltaïques organiques (OPV)[9].

Les propriétés électroniques uniques des polymères π -conjugués sont inhérentes à la présence du système π - conjugué délocalisé. Expliquons de manière simplifiée quelles en sont les raisons. Dans le squelette carboné du polymère (Figure 1.2), chaque atome de carbone est lié à trois atomes adjacents, laissant un électron libre par atome de carbone dans l'orbitale $2p_z$. Le recouvrement des orbitales $2p_z$ conduit à la formation de liaisons π le long du squelette du polymère, permettant la délocalisation des électrons sur l'ensemble du système π -conjugué. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan, du fait de la géométrie des orbitales $2p_z$ mises en jeu. Cette délocalisation des électrons π induit une rigidité du polymère ou d'une partie du polymère. Si une distorsion de la planéité du système π du polymère π -conjugué est présente, une diminution de la longueur de conjugaison est obligatoirement notée. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. En outre, la longueur de conjugaison effective détermine les propriétés électroniques et optiques des polymères π -conjugués.

Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue, comme le montre la (figure 1.3), jusqu'à devenir indiscernable. L'ensemble des électrons π délocalisés remplit une bande correspondant aux orbitales π liantes, nommée bande de valence (BV) par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques. Le haut de cette bande p remplie est nommé orbitale moléculaire la plus

haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) alors que le bas de la bande correspondant aux orbitales π^* non liantes (bande de conduction (BC)) est appelée orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

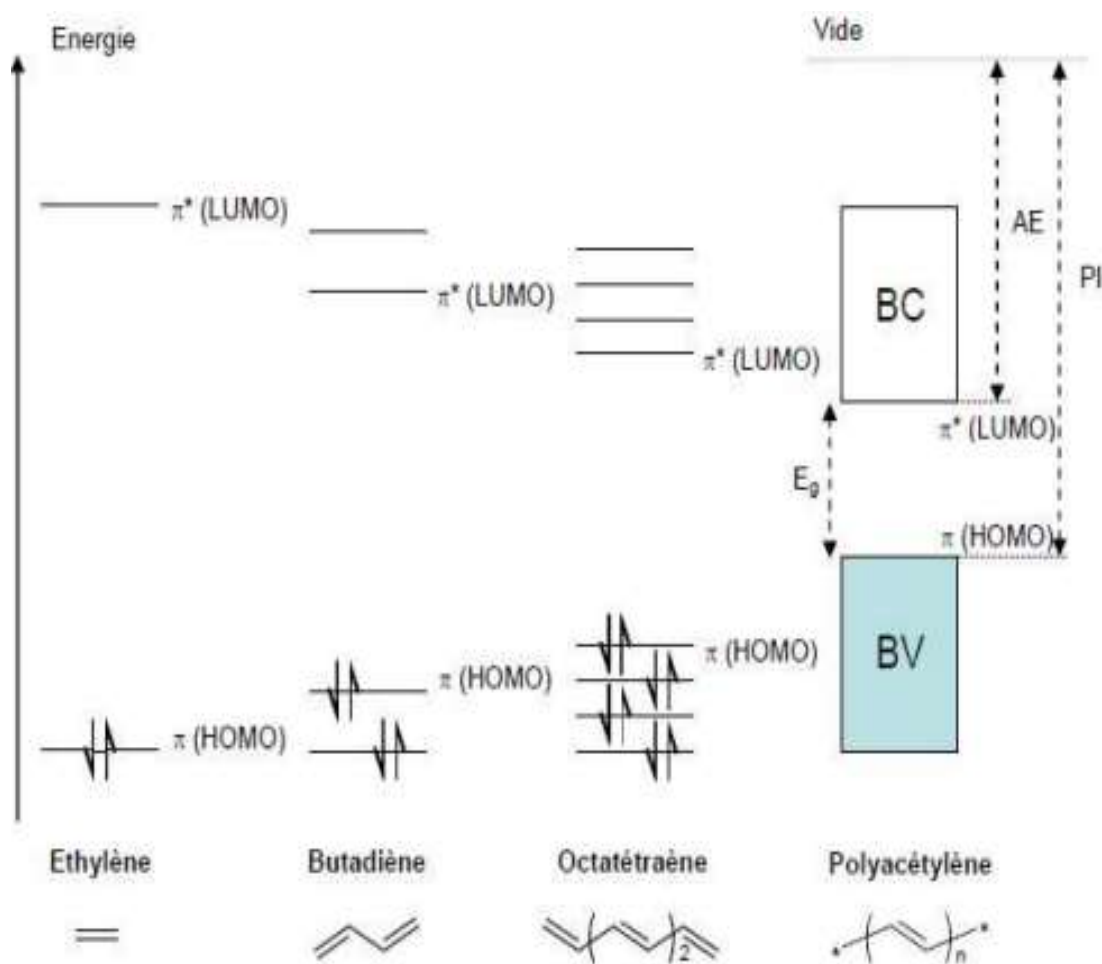


Figure 1.3 : Diagramme schématisant de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE: affinité électronique, PI: potentiel d'ionisation.

Une fois les orbitales HOMO et LUMO établies, l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou band gap (E_g) peuvent être définis. Les valeurs typiques des gaps énergétiques pour les polymères p-conjugués semi-conducteurs les plus courants oscillent entre 1,5 et 3 eV[10]. Ces valeurs de gaps

énergétiques impliquent que leur conductivité intrinsèque est très faible vu la difficulté de promouvoir thermiquement un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. Afin d'augmenter la conductivité, il est nécessaire que le polymère soit modifié par une perturbation externe tel que le dopage, l'injection de charge ou l'absorption de lumière.

La mise en valeur de ces propriétés semi-conductrices a conduit à partir des années 1980 à l'étude d'un grand nombre de polymères π -conjugués, dont les plus courants sont présentés dans la **Figure 1.4**. Bien que les polyhétérocycles π -conjugués (polypyrrole, polyaniline,) présentent une conductivité plus faible que le polyacétylène, ils présentent l'avantage d'être beaucoup plus stables à l'air, ce qui les rend plus intéressants pour des applications en électronique organique. Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons sur le poly 3-alkylthiophène (P3ATs) et plus particulièrement, sur le poly 3- hexylthiophène (P3HT).

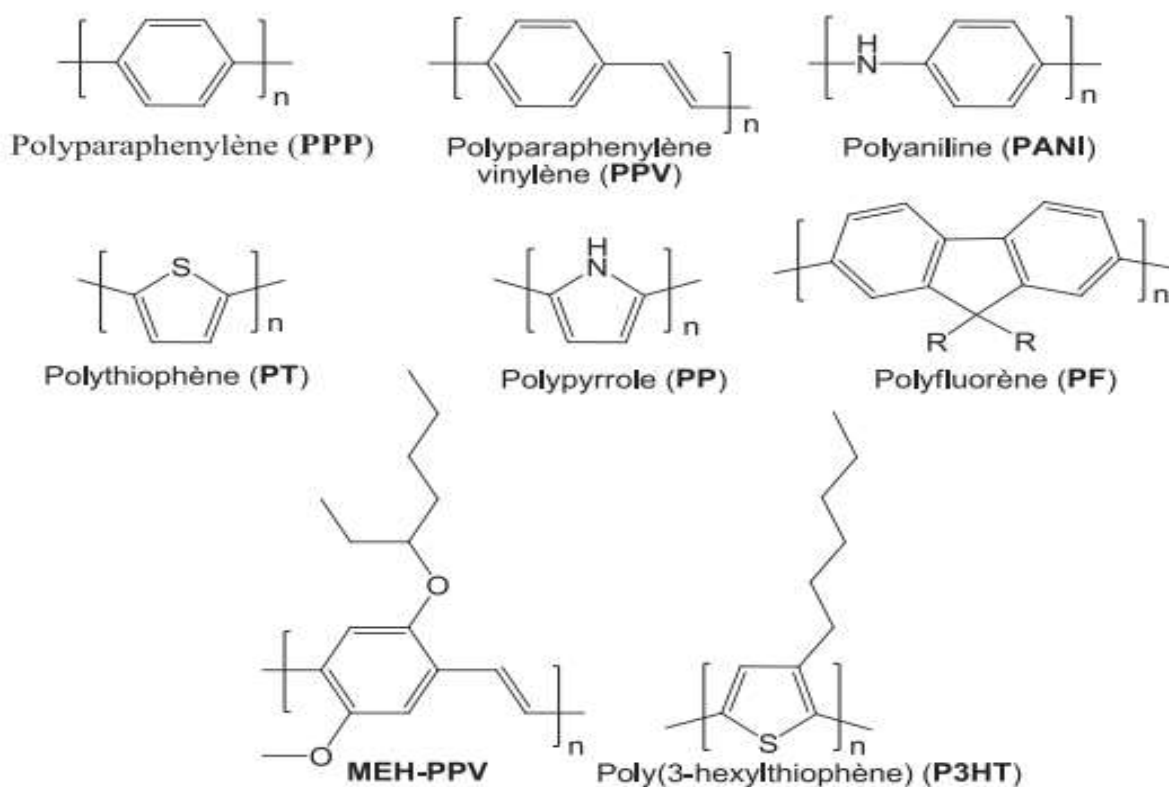


Figure 1.1 : Structure des principaux polymères π -conjugués

1.1.3. Définition et propriétés des polymères π -conjugués

Les polymères π -conjugués sont, par définition, des polymères où il y a alternance entre les liaisons simples et les liaisons doubles tout au long de la chaîne principale. Ils font intrinsèquement partie de la famille des semi-conducteurs organiques. Selon la théorie des bandes (**Figure 1.5**), un semi-conducteur est un matériau qui possède une bande de valence et une bande de conduction séparées par une largeur de bande interdite assez faible pour qu'il puisse y avoir des porteurs de charges mobiles à température ambiante contrairement à un isolant où la largeur de bande interdite est trop élevée pour qu'il y ait des porteurs de charges dans la bande de conduction.

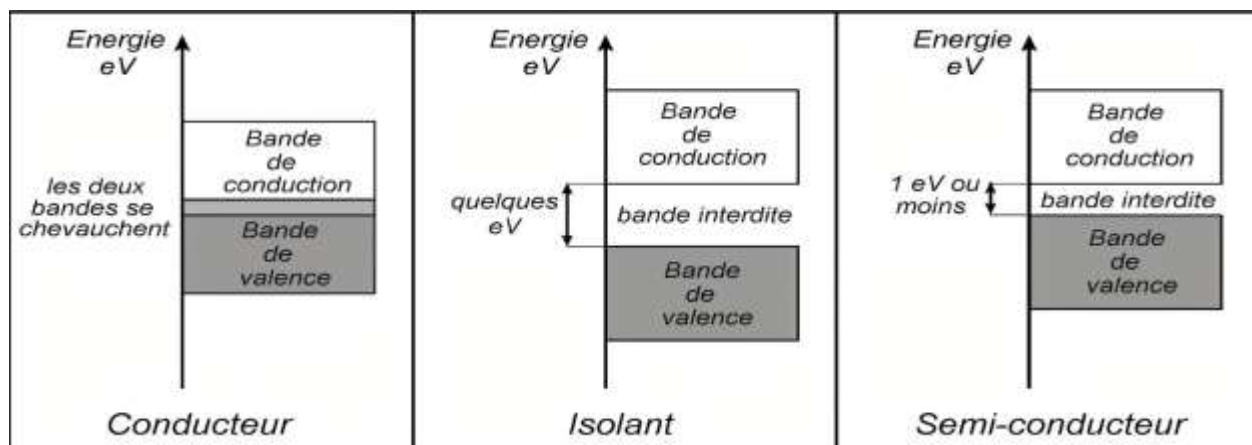


Figure 1.2 : Schéma de la théorie des bandes

À l'état neutre, comme mentionné ci-haut, un polymère π -conjugué est un semi-conducteur tandis qu'il devient un conducteur comme un métal lorsqu'il est dopé par une oxydation ou une réduction partielle. Toutefois, contrairement aux métaux, les polymères π -conjugués possèdent les caractéristiques mécaniques des plastiques. En effet, les polymères π -conjugués sont légers, flexibles et peu coûteux à mettre en œuvre. De plus, les propriétés de semi-conducteur de ces polymères comme la largeur de bande interdite, l'énergie de la bande de conduction (LUMO) et l'énergie de la bande de valence (HOMO) peuvent être facilement modulées pour obtenir une large gamme de propriétés différentes pouvant ainsi satisfaire les exigences de diverses applications en électronique organique.

1.1.4. Application des polymères π -conjugués

Depuis la découverte du dopage du poly acétylène par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 1977, les polymères π -conjugués ont été intensivement étudiés pour des applications en microélectronique. Tous les outils synthétiques développés subséquemment ont permis aux chimistes et aux ingénieurs de synthétiser un très grand nombre de polymères semi-conducteurs pouvant être utilisés dans divers dispositifs électroniques comme les diodes électroluminescentes [8], les transistors à effet de champ [12], les cellules solaires et une liste toujours grandissante de nouvelles applications. Par exemple, des polymères π -conjugués hydrosolubles et luminescents peuvent être utilisés pour la détection rapide, spécifique et très sensible d'ADN, d'ARN et de protéines non marquées [13].

1.2. L'ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE (MOLÉCULAIRE)

1.2.1. Motivation

Au cours des dernières décennies, la tendance à la miniaturisation a motivé le développement de dispositifs électroniques[14] . Conformément à la loi de Moore, la réduction de la taille des composants et de la distance entre eux a permis une augmentation spectaculaire de la densité de ces dispositifs. Comme le montre la **Figure 1.6**, le nombre de transistors sur une seule puce augmente à un rythme exponentiel[15] . En plus d'être plus compacts, cette incroyable "mise à l'échelle" des dispositifs électroniques a permis de réduire énormément le coût et la dissipation d'énergie et d'augmenter considérablement ainsi que la fiabilité et la vitesse de fonctionnement [16].

Toutefois, en ce qui concerne la technologie conventionnelle des semi-conducteurs, la miniaturisation jusqu'à l'échelle nanométrique est limitée par la longueur d'onde de la lumière, la fluctuation quantique et d'autres restrictions intrinsèques associées aux éléments à base de silicium[16], [17] . C'est pourquoi le développement de technologies alternatives et de nouvelles technologies de dispositifs a été recherché. Souvent, l'électronique moléculaire est considérée comme un choix prometteur qui offre de vastes possibilités de progrès dans la miniaturisation des dispositifs électroniques[15], [18].

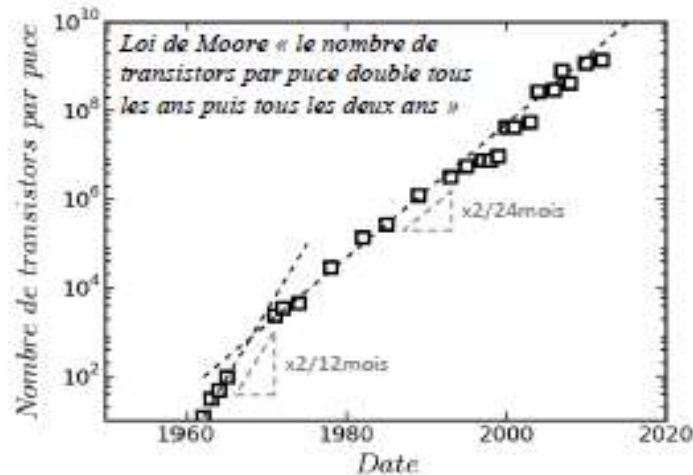


Figure 1.3: Le nombre de transistors par puce augmente à un rythme exponentiel avec le temps [19]

1.2.2. Définition de l'électronique moléculaire

Afin de réduire la taille des dispositifs électroniques actuels, de nouveaux matériaux pourraient être construits sur la base de leur configuration moléculaire inhérente qui présentera la propriété électronique souhaitée. En établissant la corrélation entre les propriétés électroniques d'un matériau et ses propriétés physiques et chimiques, il est possible de créer un matériau avec une caractéristique électronique fixe. Le processus d'utilisation de la configuration moléculaire inhérente pour créer un matériau doté de fonctions électroniques prédéfinies est appelé "ingénierie moléculaire". Ainsi, l'électronique moléculaire peut être définie comme une technologie utilisant les propriétés de la matière à l'échelle moléculaire pour explorer les fonctions électroniques. Cela implique une seule molécule ou de petits groupes de molécules dans la fabrication de dispositifs destinés à des applications électroniques, tels que des redresseurs, des fils, des transistors, des commutateurs et des dispositifs de mémoire [12, 13–15].

1.2.3. Contexte et développement

L'invention des transistors et des circuits intégrés a déclenché une vague de révolution dans le domaine de l'électronique dans les années 1950 et il est devenu de plus en plus difficile de miniaturiser les composants électroniques existants. Arthur von Hippel, un physicien du MIT, a proposé une approche ascendante qu'il a ensuite définie comme "l'ingénierie moléculaire". C'était probablement la première fois que le concept d'électronique moléculaire était évoqué. Largement connu est le discours extraordinaire "There is Plenty of Room at the Bottom", du célèbre physicien,

Richard Feynman en 1959. Dans son discours, il a suggéré l'utilisation de phénomènes au niveau moléculaire et la construction de micro-dispositifs utilisant des primitives atomiques [12].

Le domaine scientifique de l'électronique moléculaire tel que nous le connaissons aujourd'hui est apparu à la fin des années 1960 et au début des années 1970. À cette époque, de nombreuses expériences ont été menées pour tester le transfert d'électrons à travers une monocouche moléculaire. L'une des plus importantes expériences menées par Hans Kuhn est la fabrication et la mesure de la conductivité électrique des films de Langmuir-Blodgett (LB). Une autre expérience réalisée par Ari Aviram et Mark Ratner consiste à étudier le phénomène de transfert de charge à travers des molécules organiques simples. En 1974, ils ont proposé l'idée de redresseur moléculaire unique, ce qui est considéré par beaucoup comme le premier point de départ de l'électronique moléculaire dans le domaine de la science moderne[20].

Le concept de redressement unimoléculaire d'Aviram-Ratner a ouvert la voie à d'autres scientifiques à explorer davantage l'idée de l'électronique moléculaire. L'un de ces scientifiques, dont le nom est Forrest Carter, a proposé des idées telles que l'informatique moléculaire même si la plupart des travaux de Carter n'aient pas été soutenus par des expériences réelles. L'un des jalons les plus importants de l'histoire de l'électronique moléculaire a été l'invention du microscope à effet tunnel (STM) en 1981 [21]. Le STM a fourni aux scientifiques un moyen réaliste d'étudier les propriétés de transport électronique des molécules. Une autre étape importante dans la communauté des nanosciences a été l'introduction des contacts métalliques de taille atomique et de la technique de jonction à rupture mécaniquement contrôlable (MCBJ) au début des années 1990 [22].

En utilisant la technique MCBJ pour établir un contact entre des molécules de benzènedithiol et des électrodes d'or, la première expérience de transport dans des jonctions monomoléculaires a été réalisée par l'équipe de Mark Reed et l'équipe de James Tour en 1997. À la fin des années 1990, de nombreuses expériences ont été menées pour montrer que les molécules peuvent imiter les propriétés de la microélectronique. Une technique appelée nanopore est utilisée pour former une hétérojonction métal-monocouche-métal auto-assemblée et pour montrer le comportement redresseur de la jonction à base organique. Au début des années 2000, la technique d'électromigration a été mise au point pour fabriquer des jonctions à molécule unique afin d'imiter le comportement du transistor. Les bases des dispositifs moléculaires étant posées, le nouveau défi consiste à relier les dispositifs moléculaires entre eux ou avec des systèmes externes. Ces dernières

années, de nombreux efforts ont été consacrés aux circuits à l'échelle nanométrique tels que les mémoires moléculaires. Grâce aux contributions du monde entier, le domaine des dispositifs électroniques devient de plus en plus important. Bien que de nombreuses difficultés et de nombreux défis restent à relever, les efforts continus dans le domaine des dispositifs moléculaires conduiront à des applications technologiques nouvelles et passionnantes [12].

1.3. POLYTHIOPHE

1.3.1. Le Thiophène

Le thiophène est un composé organique hétérocyclique aromatique de formule C_4H_4S . C'est un liquide incolore ayant une odeur qui rappelle celle du benzène. Le thiophène est souvent trouvé naturellement dans le pétrole à des concentrations de quelques pourcents. Le thiophène est l'un des composés utilisés pour dénaturer l'alcool. La réaction de polymérisation du thiophène conduit au polythiophène. Le thiophène possède les propriétés physiques suivantes :

Son point d'ébullition est à $80^{\circ}C$, son point de fusion à $-38^{\circ}C$, sa densité relative (eau = 1) est de 1.06, sa solubilité dans l'eau est nulle, sa tension de vapeur à $12.5^{\circ}C$ est de 5.3 Kpa, sa densité de vapeur relative (air = 1) est de 2.9, son point d'éclair à $-1^{\circ}C$, sa température d'auto-inflammation est de $395^{\circ}C$, ses limites d'explosivité en volume dans l'air de (1.5-12.5) %, sa masse molaire de $84.14+0.008 \text{ g.mol}^{-1}$ (C 57.1%, H 4.79%, S 38.11%), $Pka = 38.4$. [23]

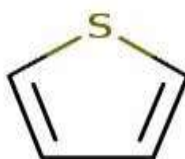


Figure 1.4 : Structure chimique du thiophène

1.3.2. POLYTHIOPHENE

Le couplage sur la position 2,5 du thiophène donne une structure polymère qui est une chaîne linéaire et permet la délocalisation des charges puisqu'il y a alternance de liaisons simples et doubles. Plusieurs travaux ont porté sur la polymérisation électrochimique du thiophène. Ces

travaux ont pu montrer que certains paramètres expérimentaux influent sur le rendement en polymère, sur sa conductivité et sur l'adhérence à la surface de l'électrode. Le Tableau 1 montre l'effet du degré de conjugaison du monomère sur le potentiel d'oxydation pour la polymérisation de dérivés du thiophène.

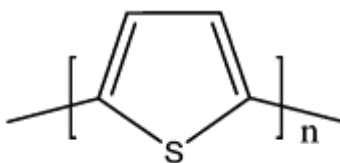


Figure 1.5 : Structure chimique du polythiophène

De plus, les travaux de Lemaire et al. ont montrés que l'allongement de la chaîne conjuguée du monomère thiophène, bithiophène, trithiophène **Tableau 1.2** conduit à un comportement électrochimique du polymère de moins en moins réversible. Evidemment, le degré de conjugaison (ou longueur de la chaîne) n'est pas le seul paramètre qui influence la polymérisation. Roncali a mis en évidence l'influence des conditions de synthèse sur la polymérisation de monomère à base de thiophène [24]

Monomère	Structure	Potentiel d'oxydation (V/ECS)
Thiophène		2,02
Bithiophène		1,32
Trithiophène		1,05

Tableau 1.2 : Influence de la conjugaison sur le potentiel d'oxydation

Le PT et la plupart de ses dérivés présentent l'avantage de posséder une bonne stabilité vis-à-vis de l'atmosphère aussi bien à l'état neutre qu'à l'état oxydé (dopé). Cette stabilité peut être maintenue jusqu'à 900°C dans un milieu constitué de gaz inerte ou dans le vide [25] Macroscopiquement, les polythiophènes sont des polymères principalement amorphes, bien que des zones cristallines soient observées lorsque les polymères sont particulièrement réguliers. Comme cité plus haut, les dérivés du polythiophène présentent l'avantage de posséder une bonne stabilité vis-à-vis de l'atmosphère aussi bien à l'état neutre qu'à l'état oxydé (dopé), une des motivations qui a poussé à s'intéresser à eux. Les polythiophènes et les oligothiophènes ont d'excellentes propriétés électroniques telles que la stabilité dans les conditions ambiantes, la

polyvalence structurelle, la synthèse simple et polyvalente, la fonctionnalisation facile et le coût relativement faible, ce qui en fait l'une des classes les plus étudiées et les plus importantes de polymères linéaires conjugués.

1.4. LES α -OLIGOTHIOPHENES ET QUELQUES EXEMPLES

Les Oligothiophènes encore appellent oligomères de thiophènes, sont de petites molécules π -conjuguées (de masse molaire inférieur à 1000g.mol^{-1}) qui sont utilisées dans différentes applications et servent également de modèles de petites molécules pour le polythiophène. Ce sont des matériaux organiques les plus attractifs pour l'électronique moléculaire (en raison de leurs propriétés physiques et de leurs aptitudes au traitement). Très prometteur, ils ont des applications en électronique organiques, optiques, optoélectroniques... telles que les transistors à couche minces, les OPV à couche minces, les diodes électroluminescentes organiques, les capteurs chimiques, les électrochromes, les microcavités laser... Les oligothiophènes et les polythiophènes ont récemment trouvé des applications dans les domaines du diagnostic, de la thérapeutique et de la détection de médicaments[26]. Les oligomères de thiophène peuvent être facilement synthétisés et caractérisés et fournissent des modèles intéressants pour comprendre les caractéristiques structurelles, électroniques et thermochimiques qui pourraient contrôler le transport de charge et les propriétés optiques dans les polymères correspondants.

La figure suivante illustre quelques de ces composés :

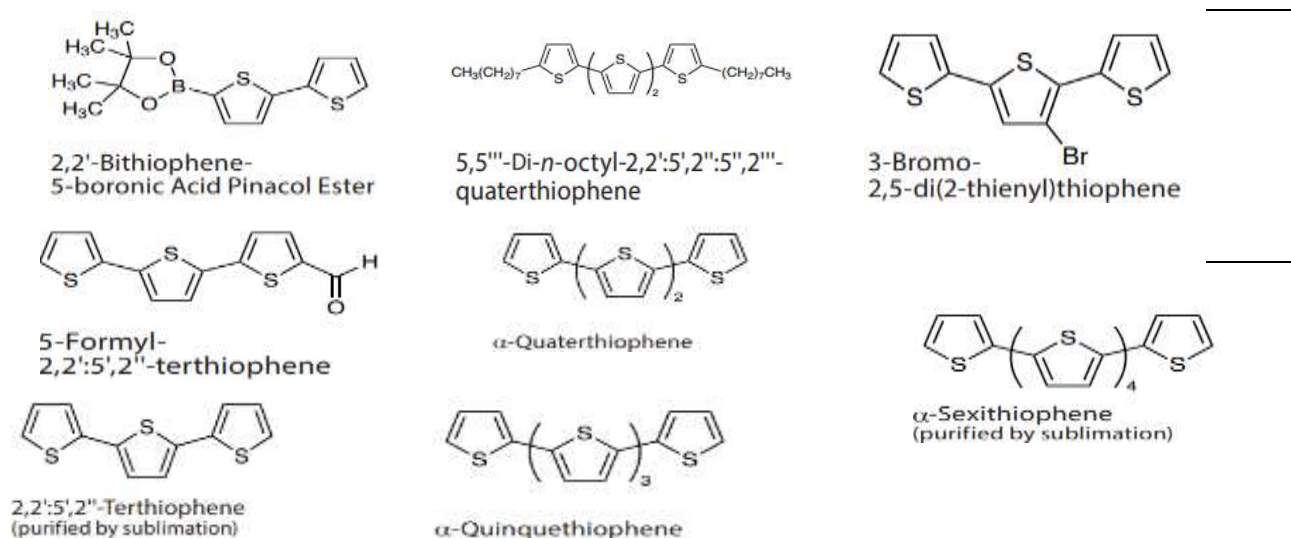


Figure 1.6 : Exemples de quelques oligothiophènes

En ce qui concerne les matériaux thiophènes, les α -oligothiophènes non substitués (α -nT) sont les composés les plus simples de cette famille. Par exemple, une mobilité de charge élevée a été trouvée pour l' α -sexithiophène (α -6T). En raison de leur importance pour la compréhension des propriétés de conductivité de ces matériaux et de leur comportement en tant que porteurs de charge, les structures cristallines de plusieurs oligomères de thiophène ont été rapportées.

Les matériaux à base de thiophène présentent une variété d'interactions intra et intermoléculaires telles que les interactions de van der Waals, les liaisons hydrogène faibles et l'empilement π - π , des interactions soufre-soufre sont tous liées à la plasticité du cycle thiophène, provenant de la forte polarisabilité des électrons du soufre.

Les molécules nT non substituées dans les films minces développés possèdent un ordre structural différent selon la parité du nombre de cycle thiophène. Les nT pairs ne forment qu'un seul polymorphe alors que les nT impairs forment une coexistence des deux polymorphes différents[27]

Pour notre travail, nous nous intéresserons à l' α -sexithiophène (α -6T) et l' α -quinquethiophène (α -5T)

1.5. GÉNÉRALITÉS SUR L' α -SEXITHIOPHÈNE (α -6T)

L' α -sexithiophène (α -6T) alias (All-2,5) sexithiophène est un semi-conducteur organique de type-**p** qui appartient à la famille des oligothiophènes conjugués. Il est composé de six cycle thiophènes ; c'est un matériau de haute stabilité, haute cristallinité et haute conjugaison d'électrons π . Loing de là, parmi les oligothiophènes étudiés il est le plus prometteur car il combine l'absorption de la lumière visible et la mobilité élevée des porteurs de charge.

Il a été utilisé comme couche moléculaire active dans les dispositifs électroniques et optoélectronique prototypiques telles que le photovoltaïque organique (OPVS), les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les transistors à effet de champ, les modulateurs spatiaux ultra-rapides etc. Sa structure est représentée à la figure suivante :

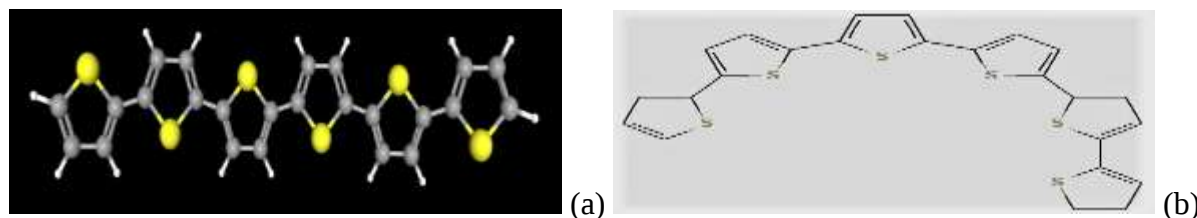


Figure 1.7 : Structure 2D(a) et 3D(b) de l' α -sexithiophène

1.5.1. Propriétés structurales

Selon les conditions de température et de préparation, α -6T se présente sous forme cristalline à 20°C, cristallin liquide ou état liquide, c'est un composé purifié par sublimation, de formule chimique $C_{24}H_{14}S_6$, insoluble dans l'eau et d'après TCI America elle a une couleur non désignée, un point de fusion allant de (300°C à 305°C), un poids moléculaire de 494.76 g/mol, une masse de 100mg, une densité de 1.402, un point d'ébullition de 608.5°C à 760 mmHg. Le 6T se présente aussi sous forme de couche minces et ses films mince sont fabriqués sous vide à une pression égale à 2.10^{-5} mbar, avec une vitesse de croissance d'environ 1nm/s à température ambiante et une épaisseur de film de 100nm

1.5.2. Synthèse de l' α -sexithiophène

L' α -sexithiophène peut être synthétisé par différents méthodes telles que la synthèse chimique en solution ou la croissance en phase vapeur et aussi par diffraction des rayons X. Il peut également être fonctionnalisé avec différents groupes chimique pour améliorer ses propriétés, notamment sa solubilité dans les solvants organique.

Selon la littérature, la méthode de synthèse la plus utilisée est la sublimation, qui est une méthode de purification couramment utilisée pour les composés organiques volatils. Elle consiste à chauffer le composé à une température suffisamment élevée pour qu'il passe directement de l'état solide à l'état gazeux, sans passer par l'état liquide intermédiaire. Le gaz est ensuite refroidi et condensé pour récupérer le composé purifié sous forme solide.

Il peut aussi être synthétiser à partir du terthiophène (α -3T) disponible sur le commerce. L' α -3T neutre peut être dimérisé par oxydation par du chlorure ferrique ($FeCl_3$) dans un solvant aromatique non polaire, par une méthode dans une demande de brevet européen. Le principal avantage de cette méthode réside dans la commodité des conditions de réaction.

Les inconvénients sont la quantité indéniablement grande de fer retenue dans le produit solide brut et la probabilité finie de formation de liaisons sur des carbones autres que les carbones terminaux.

Le produit le plus propres est obtenu lorsque le matériau de départ α -3T est d'abord déprotoné avec du butyllithium ou une autre base de lithium forte, puis oxydé avec du chlorure de cuivre ($CuCl_2$)[28].

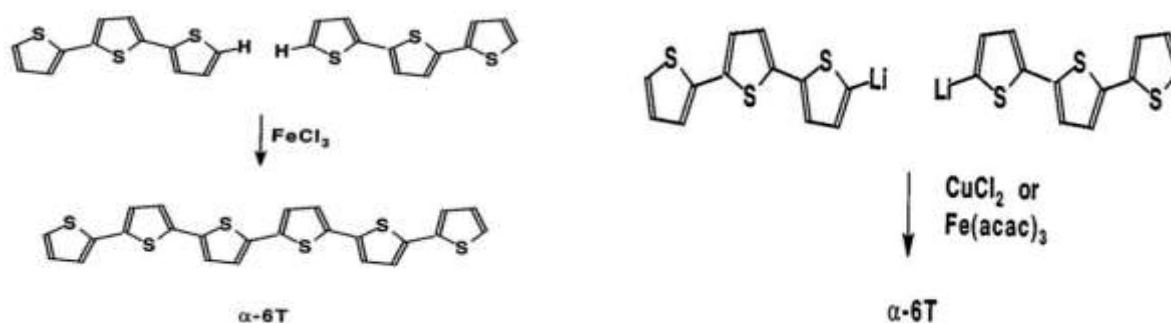


Figure 1.8: équation de synthèse

1.6. GÉNÉRALITÉ SUR L'A-QUINQUETHIOPHÈNE (A-5T)

Comme l' α -6T c'est un oligomère organique constitué de cinq cycles thiophènes liés en série. Il appartient à la famille des thiophènes, qui sont des composés aromatiques contenant un cycle à cinq atomes comprenant quatre atomes de carbone(C) et un atome de soufre(S). C'est un matériau semi-conducteur organique qui présente des propriétés intéressantes pour des applications dans l'électronique, optique, optique non linéaire, optoélectronique etc. Il peut être obtenu sous forme de poudre cristalline après purification. Des améliorations récentes dans les méthodes de synthèse ont permis d'obtenir des oligomères hautement purs telles que le 5T qui est plus soluble dans certains solvants organiques et plus facile à traiter pour la fabrication des films minces par dépôt à partir d'une solution ou par coulée[29].

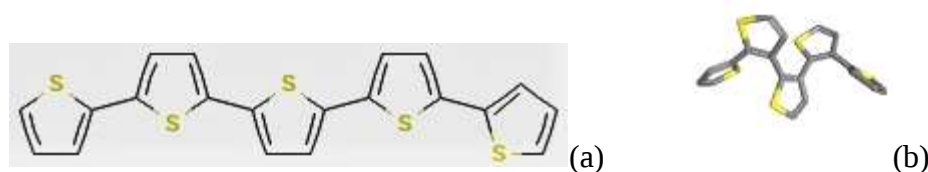


Figure 1.9 : Structure 3D (b) et 2D(a) de l' α -Quinque thiophène

1.6.1. Propriétés structurales

L' α -quinque thiophène est un composé organique de formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{S}_5$, il se présente sous forme cristalline à 20°C , cristallin liquide ou état liquide, c'est un composé purifié par sublimation et est plus soluble dans certains solvants.

1.6.2. Synthèse de α -Quinque thiophène

Il peut être synthétisé en utilisant des méthodes de chimie organique telles que la réaction de couplage de SUZUKI ou la réaction de Stille. Ces méthodes impliquent la liaison des unités

thiophènes en série pour former l'oligomère[29]. De même comme l' α -6T, la méthode par sublimation est aussi utilisée.

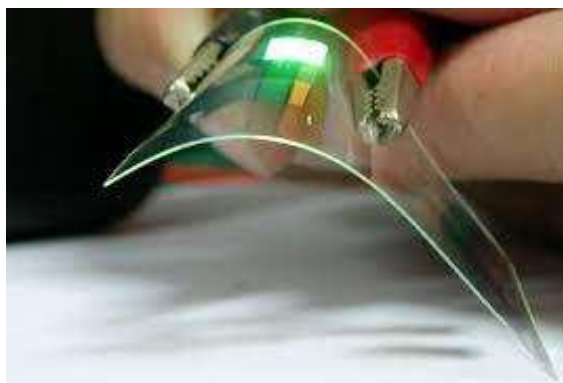
1.7. QUELQUES DISPOSITIFS À BASE D'OLIGOTHIOPHÈNES

Les oligomères de thiophènes organiques semi-conducteurs sont des matériaux très prometteurs. Ils sont utilisés dans le domaine de l'optoélectronique pour le développement actuel de l'électronique organique, l'optique et l'optique non linéaire à savoir :

- Les diodes électroluminescentes (en abrégé en anglais OLED), dont l'utilisation permet la fabrication des systèmes d'affichage en concurrence avec les LCD de nos jours.
- Les cellules photovoltaïques organiques (OPV) et les transistors à effet de champ organiques (OFET) dans les circuits logiques utilisés en RFID
- Les modulateurs ultra-rapides dans la conservation et transport des données.

1.7.1. Les diodes électroluminescentes (OLED)

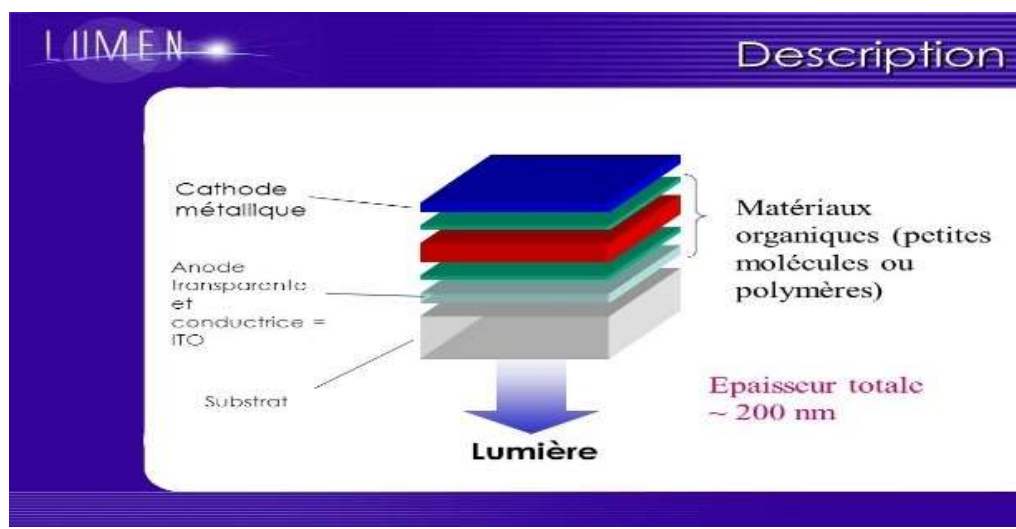
Ils fonctionnent à l'inverse des cellules photovoltaïques, on observe cela dans les écrans et des appareils d'éclairages. Ils peuvent être fabriqués sur de grandes surfaces, à moindre coût et leur flexibilité offrent toute une gamme de nouvelles applications. Un exemple de conception d'écran de télévision et la structure d'OLED sont présentés sur la figure



(a)



(b)



(c)

Figure 1.10: conception d'écran flexible (a) ; (b) et structure d'une diode électroluminescente (c)

1.7.2. Les cellules photovoltaïques

Les oligomères de thiophènes permettraient de fabriquer des panneaux solaires plus performantes, de grandes tailles, moins encombrants et à moindre coût. Leur flexibilité permet l'intégration facile sur les supports mobiles (avion, voiture, bateau, etc.). C'est l'une des solutions

les plus prometteuses pour l'énergie renouvelable. Quelques exemples de conception de cellule solaire organique sont présentés sur les figures suivantes :

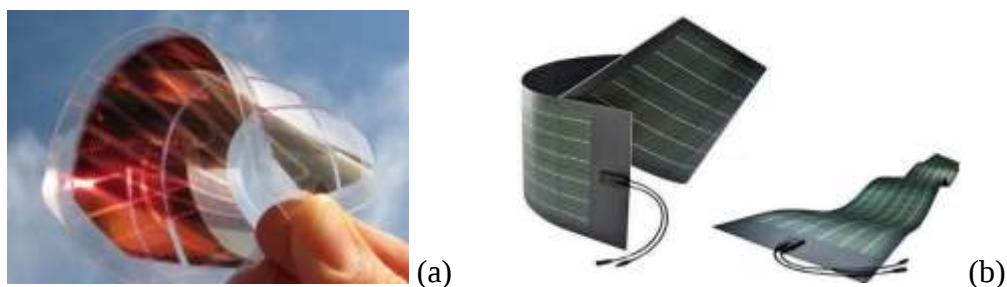


Figure 1.11 : Conception de deux cellules solaires organiques

1.7.3. Les transistors à effet de champ organiques (OFET)

Ce sont des dispositifs semi-conducteurs de la famille des transistors, qui ont la particularité d'utiliser un champ électrique pour contrôler la forme et donc la conductivité d'un canal dans un matériau semi-conducteur. La figure ci-dessous présente quelques exemples :

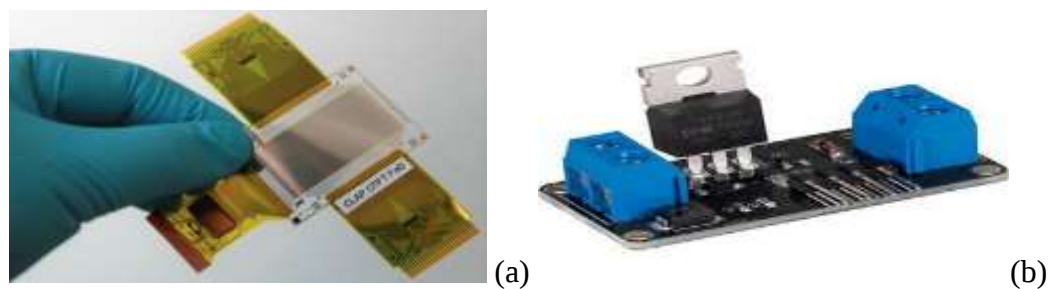


Figure 1.12 : Exemple de quelques transistors

Au terme de ce chapitre, il était question de présenter les généralités sur les polymères π -conjugués, électroniques organiques, les α -oligothiophènes. Pour y parvenir, nous avons tout d'abord parlé des polymères conducteurs et leurs applications, ensuite nous avons défini l'électronique organique, ses motivations et son contexte du développement puis nous avons parlé des α -oligothiophènes et quelques exemples. Enfin, nous avons parlé des molécules à étudier dans la suite du travail en présentant leurs propriétés structurales, propriétés de synthèses et leurs applications dans les dispositifs électroniques avec exemples à l'appui. Au regard de ce que nous venons de faire, on peut se demander quelles méthodes et quels logiciels pouvons-nous utiliser dans le but de retrouver ces propriétés et si possible des propriétés qui n'ont pas encore été déterminées.

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE NUMERIQUE

Ces dernières années ont été des années marquantes pour la communauté des sciences de matériaux dans la mesure où, cette théorie révolutionnaire, la théorie de la fonctionnelle de la densité ou Density Functional Theory (DFT) en anglais, est devenue l'une des méthodes les plus utilisées dans la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides [30]. Mise à part le fait qu'elle est une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger, elle est devenue rapidement très compétitive comparée aux méthodes ab-initio plus traditionnelles, de type Hartree-Fock et post-Hartree Fock [31]. Les méthodes ab-initio sont connues pour être très coûteuses en temps de calcul CPU et mémoire même si elles sont connues pour être en partie précises. De plus elles sont le plus souvent applicables pour des petits systèmes. Les méthodes DFT quant à elles permettent de traiter des systèmes de taille importante (environnant 200 atomes). Elle est devenue un grand outil pour la communauté des sciences de matériaux grâce à son utilisation dans les gros complexes inorganiques et organiques.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes méthodes de calcul utilisé à savoir la méthode ab-initio et DFT, puis le code de calcul Gaussian 09W utilisé pour l'obtention de nos résultats et quelques propriétés prédites par la DFT.

2.1. EQUATION DE SCHRÖDINGER

Au début du 20^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En effet, leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, plus précisément par l'équation fondamentale de cette dernière : l'équation de Schrödinger. Elle est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné, lesquelles détermineront à leur tour toutes les autres propriétés du système. Notons aussi que tout système, à l'échelle atomique, est composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules d'un système constitué de N noyaux et de Ne électrons, est décrit par l'équation de Schrödinger[32] ci-après :

$$\widehat{H}_{tot}\Psi(\vec{R}_i; \vec{r}_i) = E_{tot}\psi(\vec{R}_i; \vec{r}_i) \quad 2.1$$

$\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien de l'énergie totale du système et $\psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i)$ est sa fonction d'onde (fonction propre), qui dépend des coordonnées des noyaux $\vec{R}_I$ et des électrons $\vec{r}_i$ et contient toute l'information du système. Pour un système donné, l'hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_N + \hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I) + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-e}(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad 2.2$$

Plus explicitement, on définit les différents termes comme suit :

$\hat{T}_N = -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} (\vec{\nabla}_{\vec{R}_I})^2$: représente l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux de masses M_I .

$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla}_{\vec{r}_i})^2$: représente l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons de masses m .

$\hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I) = \sum_{I=1}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ est l'énergie potentielle d'interaction coulombienne entre les noyaux.

$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie potentielle d'interaction coulombienne entre les électrons.

$\hat{V}_{N-e} = -\sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$ est l'énergie d'interaction électrons-noyaux

Avec e = la charge de l'électron ; $\vec{r}_i$ et $\vec{r}_j$ les positions des électrons i et j respectivement, $\vec{R}_I$ et $\vec{R}_J$ les positions des noyaux I et J respectivement, Z_I et Z_J sont les nombres de charges atomiques des noyaux J et I respectivement.

L'équation de Schrödinger avec tous ces paramètres devient :

$$\left(-\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} (\vec{\nabla}_{\vec{R}_I})^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla}_{\vec{r}_i})^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{I=1}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E_{tot} \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad 2.3$$

L'équation de Schrödinger, telle qu'elle est décrite précédemment, est une équation de $3(N + N_e)$ coordonnées spatiales. À cela viennent s'ajouter les coordonnées de spins des électrons. Les noyaux lourds étant considérés comme des particules classiques, leurs spins sont négligés. C'est donc un système complexe, impossible de résoudre en pratique pour un système constitué de plus d'un seul électron. Pour le résoudre, des approximations seront nécessaires afin de la simplifier et la rendre soluble.

2.2. MÉTHODE AB INITIO

Un calcul est dit "ab-initio" (ou des premiers principes) s'il se fonde sur les lois de la physique de base établies sans prétentions additionnelles ou méthodes spéciales. Les calculs ab-initio sont basés sur les lois fondamentales de la mécanique quantique (les masses, la charge des électrons et le noyau atomique) ; la thermodynamique statistique et les valeurs des constantes physiques (vitesse de lumière ou de constante de Planck). Les méthodes ab-initio produisent une vaste quantité d'informations qui ne sont pas fournies par d'autres méthodes et qui sont employées dans les méthodes empiriques moléculaires de simulations de la dynamique telles que : la densité des états électroniques ou d'autres propriétés électroniques.

Les classes les plus populaires des méthodes ab-initio dans les calculs de structures électroniques sont: les méthodes de Hartree-Fock (Hartree-Fock restreint et sans restriction), la méthode Post Hartree-Fock (théorie de perturbation de Møller-Plesset) (nombre plus probable), faisceau couplé de configuration par interaction, interaction quadratique de configuration et méthodes composées de chimie quantique, les méthodes du champ auto-cohérent de multi-configurations (MCSCF), l'interaction de configuration de multi-références (MRCI), la théorie de perturbation d'état de valence de n-électrons (NEVPT) et la théorie active complète de perturbation de l'espace). Dans notre travail, nous avons employé la théorie de Hartree-Fock (HF).

2.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

C'est l'une des approximations indispensables pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'idée de l'approche de Born-Oppenheimer publiée en 1927 [33] est de découpler les mouvements des électrons de celui des noyaux. En effet, le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible ($m_e = 1/1836 m_p$). Alors les noyaux atomiques sont supposés fixes du point de vue des électrons. Elle stipule ce qui suit : « les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux de sorte que, pour un ensemble donné des positions des noyaux, les positions électroniques sont instantanément ajustées aux positions nucléaires avant que les noyaux ne se déplacent ».

Dans cette approximation, les électrons sont ainsi toujours dans leur état fondamental quel que soit la position des noyaux. Le problème passe donc d'un système de $(N + N_e)$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur créé par les noyaux fixes.

Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres du système dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système mais pas dans la détermination des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien du système se réduit donc à ses seules composantes électroniques et la fonction d'onde totale quant-à-elle s'écrit comme produit de deux fonctions découplées dont l'une dépend uniquement des coordonnées nucléaires tandis que l'autre dépend des coordonnées électroniques et de manière paramétrée, des coordonnées nucléaires :

$$\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \psi_N(\vec{R}_I) \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad 2.4$$

En substituant cette équation dans la précédente on obtient

$$\begin{aligned} & [\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I) + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-e}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)] \psi_N(\vec{R}_I) \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \\ &= [\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I)] \psi_N(\vec{R}_I) \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \\ &+ [\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-e}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)] \psi_N(\vec{R}_I) \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \\ &= \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) [\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I)] \psi_N(\vec{R}_I) \\ &+ \psi_N(\vec{R}_I) [\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-e}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)] \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E_{tot} \psi_N(\vec{R}_I) \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \end{aligned} \quad 2.5$$

De l'expression précédente nous avons négligés le terme cinétique suivant :

$$- \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} (\vec{\nabla}_{\vec{R}_I})^2 \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad 2.6$$

Ainsi on peut réécrire :

$$\frac{[\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I)] \psi_N(\vec{R}_I)}{\psi_N(\vec{R}_I)} + \frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-e}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)] \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)}{\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)} = E_{tot} \quad 2.7$$

Une simplification supplémentaire donne :

$$\frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-e}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)] \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)}{\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)} = E_{tot} - \frac{[\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N}(\vec{R}_I)] \psi_N(\vec{R}_I)}{\psi_N(\vec{R}_I)} \quad 2.8$$

Le membre de gauche ne dépend que des coordonnées électroniques, ainsi nous avons l'équation de Schrödinger suivante décrivant le système électronique:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{N-e}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)] \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E_e \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad 2.9$$

Plus explicitement on a :

$$\left(- \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla}_{\vec{r}_i})^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E_e \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad 2.10$$

ψ_e et E_e représentent l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons

Bien que cette approximation ait pu réduire de façon considérable le degré de complexité de l'équation de Schrödinger, la fonction "électronique" restante à résoudre est toujours une fonction de plusieurs corps (équations différentielles partielles de $3N_e$ variables) qu'on ne peut découpler en raison de leur interaction mutuelle. Nous avons alors recours à deux stratégies différentes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les solides :

- Méthodes des fonctions d'onde (Hartree, Hartree-Fock, Configuration Interaction)
- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.2.2. Méthode de Hartree

Hartree (1928), en partant du constat presque trivial qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome simple et complexe (édifice électronique) sur la base du cas mono-électronique : le cas des hydrogénoïdes. Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde multiélectronique comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde multiélectronique de Hartree s'écrit :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_i(\vec{r}_i) \quad 2.11$$

$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$: condition d'orthogonalité.

En effectuant la valeur moyenne de l'hamiltonien et en utilisant la minimisation de l'énergie sous contrainte d'orthogonalité on obtient l'équation de Hartree ci-après :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H^l(\vec{r}) \varphi_l(\vec{r}) = \varepsilon_l \varphi_l(\vec{r}) \quad 2.12$$

$$\text{Avec } \begin{cases} V_{ext}(\vec{r}) = -\sum_{j=1}^{N_e} \frac{z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{r}|} \\ V_H^l(\vec{r}) = (e^2) \int d^3\vec{r}' \sum_{j \neq i} \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{cases} \quad 2.13$$

V_{ext} est le potentiel extérieur des interactions électrons-noyaux,

V_H^l est le potentiel de Hartree dû aux interactions électrons-électrons et ε_l les multiplicateurs de Lagrange. Cependant, les conséquences de cette approximation sont importantes :

- La répulsion coulombienne totale est surestimée.
- Le principe de Pauli n'est pas respecté.
- Elle ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Pour corriger une de ces difficultés, le principe d'exclusion de Pauli, Hartree et Fock ont proposé l'idée géniale selon laquelle une fonction d'onde multiélectronique plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons et doit donc être exprimée sous forme d'un déterminant de Slater [34].

2.2.3. Méthode de Hartree-Fock

L'origine de la méthode de Hartree-Fock remonte à la fin des années 1927, peu après la dérivation de l'équation de Schrödinger en 1926 [35]. C'est une combinaison de la théorie de D.R. Hartree et de la théorie de V.A Fock. En 1930, Slater et V.A Fock [36] ont indépendamment précisé que la méthode de Hartree n'a pas respecté le principe de l'antisymétrie de la fonction d'onde. La méthode de Hartree emploie le principe d'exclusion de Pauli dans sa formulation plus ancienne et néglige la statistique quantique (c'est-à-dire interdisant la présence des électrons dans le même état quantique). La méthode de Hartree-Fock est devenue largement utilisée dans les années 1950 après l'arrivée des ordinateurs électroniques. Dans la physique et la chimie informatique, la méthode de Hartree-Fock est une méthode approximative pour la détermination de l'état fondamental de la fonction d'onde et de l'état fondamental de l'énergie d'un système quantique de plusieurs corps. Il suppose que la fonction d'onde exacte de N-corps du système peut être rapprochée par un simple déterminant de Slater (dans le cas où les particules sont des fermions) ou en cas de bosons de N-spins orbitales. La méthode de HF trouve son application typique dans la solution de l'équation de Schrödinger électronique des atomes, des molécules et des solides mais elle a également été trouvée très répandue et utilisée dans la physique nucléaire.

La méthode HF s'appelle également la méthode du champ auto-cohérent (SCF). Les solutions aux équations non linéaires résultantes se comportent comme si chaque particule est soumise au champ moyen créé par d'autres particules. Les équations sont presque universellement résolues au moyen d'une interaction fixe dirigée par le type d'algorithme. Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de Hartree-Fock sans restriction (UHF), où l'atome ou la molécule est dans un système à enveloppe fermée avec toutes les orbitales (atomiques ou moléculaires) doublement occupées. Les systèmes à enveloppes ouvertes, où certains électrons ne sont pas appariés, peuvent également être traités par la méthode UHF.

La méthode HF est typiquement employée pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un atome ou une molécule multi-électrons comme décrit dans l'approximation de BO. Cette théorie inclut également les concepts du principe variationnel, les équations de Roothan-Hall, les fonctions d'onde antisymétriques etc. Puisqu'il n'y a aucune solution connue pour des systèmes de plusieurs électrons, le problème est résolu numériquement. En raison des non-linéarités présentées par l'approximation HF, les équations sont résolues en utilisant une méthode non-linéaire telle que l'itération, qui porte le nom de la méthode du "champ auto-cohérent". Cela signifie que la méthode HF tient compte de la répulsion moyenne noyau-électron, mais n'explique pas l'interaction électron-électron.

➤ Approximation de Hartree-Fock

Dans cette approximation les particules ne sont pas indépendantes : si nous changeons la position d'une particule, toutes les autres sont affectées en raison du principe d'exclusion de Pauli qui induit une corrélation entre les particules. Le focus de la méthode de Hartree-Fock est d'exprimer les orbitales moléculaires comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonction mono-électronique. On appelle ces jeux prédéfinis les bases. Une orbitale est donc définie comme suit :

$$\psi = \varphi_{\alpha,\alpha}(1)\varphi_{b,\beta}(2) \dots \dots \varphi_{z,\beta}(N) \quad 2.14$$

Où ψ est la fonction d'onde d'une molécule possédant N électrons dans des orbitales complètes. C'est-à-dire que chaque électron occupe une orbitale φ_x , l'électron (1) occupe φ_a avec un spin α et l'électron (2) occupe φ_b avec un spin β et ainsi de suite.

Toutefois la fonction d'onde ψ doit être en accord avec le principe de Pauli et change donc de signe lors de la permutation de toute paire d'électron. On écrit la fonction d'onde totale ψ sous la forme d'une somme de toutes les permutations possibles :

$$\psi = \varphi_{\alpha,\alpha}(1)\varphi_{b,\beta}(2) \dots \dots \varphi_{z,\beta}(N) - \varphi_{\alpha,\alpha}(2)\varphi_{b,\beta}(1) \dots \dots \varphi_{z,\beta}(N) + \dots \dots \dots \quad 2.15$$

Cette somme comporte N! termes et peut être écrite sous forme d'un déterminant appelé déterminant de Slater:

$$\psi_{HF}(\{\vec{r}_1\}, \{\sigma_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) \chi_1(\sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) \chi_2(\sigma_1) & \dots & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1) \chi_N(\sigma_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) \chi_1(\sigma_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) \chi_2(\sigma_2) & \dots & \dots & \varphi_N(\vec{r}_2) \chi_N(\sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) \chi_1(\sigma_N) & \varphi_2(\vec{r}_N) \chi_2(\sigma_N) & \dots & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \chi_N(\sigma_N) \end{pmatrix} \quad 2.16$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation avec $\varphi_i(\vec{r}_i)$ et $\chi_i(\sigma_i)$ représentant respectivement la fonction d'onde et l'état de spin de l'électron i .

On pourra définir les états de spin de la manière suivante : α pour un spin up ($\uparrow$) et β pour un spin down ($\downarrow$). Cette manœuvre respecte bien la nature fermionique des électrons, ainsi le principe de Pauli est donc respecté.

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3\vec{r} \varphi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \delta_{\chi_i \chi_j} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad 2.17$$

Avec $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})$ la densité de charge totale en r .

Le troisième terme du membre de droite représente l'énergie de Hartree et le quatrième, l'énergie d'échange. Il est à noter que le terme d'échange annule celui de Hartree pour $i = j$.

Par conséquent, la sommation peut s'effectuer sur tous les termes j ; il n'y a donc pas d'auto-interaction. La minimisation de la fonctionnelle E conduit à l'équation de Hartree-Fock :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) - \frac{e^2}{2} \sum_j \delta_{\chi_i \chi_j} \varphi_j(\vec{r}) \int d^3\vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad 2.18$$

$$V_H^i(\vec{r}) = e^2 \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad 2.19$$

À cause du terme d'échange, la résolution de l'équation integro-différentielle de Hartree-Fock devient beaucoup plus difficile que celle de Hartree. L'échange conduit en effet à un potentiel non local (qui agit sur φ_i à tous les $\vec{r}'$).

Il est à noter que les résultats obtenus avec cette méthode sont meilleurs que ceux obtenus avec la méthode de Hartree, mais ils ne sont pas très satisfaisants car, l'interaction électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte ; seul son champ moyen est inclus dans le calcul. Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumés aux points suivants :

- Elle obéit au principe de Pauli “deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position”,
- Il n'y a pas de self interaction,
- Elle introduit l'effet d'échange,

- Elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

Les expressions analytiques des orbitales moléculaires ψ_i n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothan (1951) qui a utilisé la technique OMCLOA pour construire les OM. Cette méthode s'applique à des molécules ou atomes à orbitales fermées, c'est-à-dire dans lesquelles toutes les orbitales moléculaires ou orbitales atomiques, respectivement, sont doublement occupées, ce qui nous permet de nous affranchir de la partie spinorielle. Elle consiste à exprimer la fonction d'onde moléculaire ψ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques φ_μ :

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu}^n C_{\mu i} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \quad 2.20$$

Pour des raisons informatiques, les orbitales atomiques φ_{μ} sont habituellement exprimées comme des fonctions orbitales de type Gaussiennes de base, comme utilisées dans le code de simulation Gaussian 09W. Exprimons l'équation de Schrödinger indépendante du temps non relativiste en employant une fonction d'onde de la forme précédente qui se rapporte à un problème généralisé de valeur propre, on obtient les équations de Roothan et de Hall[37] .

$$\sum_{\nu}^n (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad 2.21$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme de matrice comme suit :

$$FC = SC_{\varepsilon} \quad 2.22$$

Avec

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1k} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{k1} & C_{k2} & \dots & C_{kk} \end{pmatrix} \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad 2.22$$

Où F représente la matrice de Fock ou Fockien, C matrice des coefficients des OM dans les OA, S matrice de recouvrement des OA, ε la matrice diagonale des énergies des orbitales. La matrice de Fock peut être exprimée comme la somme d'un électron H_{core} d'une part (le noyau de l'Hamiltonien) et deux électrons G d'autre part, et ses éléments sont donnés de la manière suivante dans la base d'orbitale atomique :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \quad 2.23$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\rho\lambda} P_{\rho\lambda} \left[\left(\frac{\mu\nu}{\rho\lambda} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu\lambda}{\rho\nu} \right) \right] \quad 2.24$$

Les éléments $P_{\rho\lambda}$ de la matrice densité P sont calculés par des coefficients orbitaux moléculaires (supposés être vrai) :

$$P_{\rho\lambda} = 2 \sum_i^{n/2} C_{\rho i} C_{\lambda i} \quad 2.25$$

Où la somme représente l'excédent de toutes les orbitales moléculaires i occupées. La contribution de l'énergie électronique de Hartree-Fock peut être calculée comme l'énergie suivante :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}) \quad 2.26$$

et l'énergie totale de Hartree-Fock est la somme de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire de répulsion :

$$E_{HF} = E_{el} + E_{nucl} \quad 2.27$$

$$H^{core}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \left(\frac{\mu\lambda}{\rho\nu} \right) \quad 2.28$$

Le terme $\left(\frac{\mu\lambda}{\rho\nu} \right)$ dans l'équation (2.26) est l'intégrale de répulsion des deux électrons. Sous le traitement de Hartree-Fock, chaque électron voit tous les autres électrons comme une distribution moyenne ; il n'y a aucune interaction ou corrélation électron-électron instantanée incluse dans l'équation de Schrödinger. Le traitement insatisfaisant du terme de la corrélation électron-électron dans l'équation de Schrödinger par cette méthode sous-estime l'énergie de répulsion électron-électron et fait de cette insatisfaction le traitement du processus de dissociation et des états excités électroniques. La théorie de la fonctionnelle de densité tient compte de cet effet en considérant la densité d'électron comme la variable de base pour la description du système au lieu de la fonction d'onde.

2.3. PROBLÈME DE CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE, DÉFICIT DE LA MÉTHODE DE HARTREE-FOCK

La conséquence du principe d'exclusion de Pauli implique une séparation spatiale, que l'on considère sphérique en première approximation, entre des électrons de même spin, induisant un espace vide ayant une charge équivalente à $+12e$ autour de l'électron. Cet espace, appelé "trou de Fermi", illustre parfaitement le phénomène d'échange pour des paires d'électrons de même spin, c'est-à-dire " $\uparrow\uparrow$ " ou " $\downarrow\downarrow$ ". Quel phénomène apparaît lorsque ces électrons sont de spins opposés ?

Dans un système électronique, les électrons sont corrélés. En d'autres termes, la probabilité de présence de n'importe quel électron en un point de l'espace avec un spin donné dépend de la position et du spin de tous les autres électrons. Lorsque la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'un déterminant de Slater, seule la corrélation entre les électrons de même spin est prise en compte. En effet, l'antisymétrie du déterminant de Slater empêche deux électrons de même spin d'occuper la même région de l'espace (trou de Fermi). Mais cela n'empêche pas deux électrons antiparallèles de le faire. En mécanique quantique, on attribue à cette partie de corrélation qui correspond aux électrons de même spin le terme d'« échange » alors que celle correspondant aux électrons de spins antiparallèles, est appelée « corrélation » et est due à la charge de l'électron. Dans la méthode Hartree-Fock c'est l'échange seul qui est pris en compte. Ce qui fait que l'énergie HF est toujours supérieure à l'énergie exacte et la différence entre les deux valeurs correspond à l'énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad 2.29$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation de HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas en compte le potentiel effectif V_{eff} de HF. Pour pallier ce problème, plusieurs méthodes introduisant les effets de corrélation ont été développées parmi lesquelles, les méthodes Post-Hartree et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

2.4. LES MÉTHODES POST-HARTREE-FOCK (TRAITEMENT DE LA CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE)

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type Hartree-Fock (HF). Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatrices et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode considérée, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater. La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc.) qui, requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais "Configuration

Interaction" et MCSCF de l'anglais "Multi-Configuration Self-Consistent Field" [63]. Donc Les méthodes post-Hartree-Fock peuvent être classées en trois catégories :

- Celles utilisant une approche perturbative (la méthode de Møller-Plesset et "Coupled Cluster"),
- La méthode vibrationnelle d'Interaction de Configurations (CI),
- Les approches multi-déterminantales MCSCF et CASSCF [38]

2.5. THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ OU DFT (DENSITY FUNCTIONAL THEORY)

La DFT telle qu'elle est connue aujourd'hui a été développée en 1964 par Walter Kohn et ses collaborateurs [39]. Au cours des années 80, on a pu calculer pour la première fois le diagramme de phase du Silicium en fonction de la pression ou du volume, ainsi que des propriétés des solides à partir des premiers principes. Le prix Nobel de chimie a conjointement été attribué à W. Kohn (pour le développement de la DFT) et à J. Pople (pour le développement des méthodes Hartree-Fock et post HF en chimie quantique).

La théorie de la fonctionnelle de la densité représente aujourd'hui l'une des méthodes la plus utilisée dans les calculs théoriques pour obtenir la structure électronique d'un système étudié. Depuis sa découverte, la communauté scientifique, à travers de nombreux travaux, a tenté d'améliorer l'efficacité et la précision de ces méthodes dans les domaines de la chimie quantique ou de la physique de la matière condensée.

C'est L'Evelyn Thomas [40] en 1927 et Enrico Fermi [41] en 1928, qui, dans leurs travaux ont été les pionniers dans la construction de la fonctionnelle de la densité. En effet, leur idée était d'exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction d'une variable simple, la densité électronique.

Avant cela, la fonction d'onde était la variable utilisée pour décrire un système, menant à un système à N électrons à $4N$ variables dans un cas magnétique ou $3N$ variables dans un cas sans spin. L'intérêt d'utiliser la densité électronique est de réduire ce nombre de variables (soit 03) rendant la tâche beaucoup plus simple.

Ainsi, Thomas et Fermi, ont proposé chacun une expression pour l'énergie totale, où l'énergie cinétique, d'échange et de corrélation étaient développées à partir du cas simple d'un gaz d'électron uniforme. L'expression de ces quantités en fonction de la densité électronique est ce qui donne à cette théorie son caractère de fonctionnelle. Néanmoins, bien que l'idée de Thomas et

Fermi fonctionne intuitivement, il faudra attendre l'année 1964 pour que le formalisme mathématique requis pour mettre en œuvre cette théorie soit proposé par Hohenberg et Kohn.

La DFT est considérée comme une approche efficace, flexible, précise et, ne nécessitant aucun paramètre. Nous donnons dans les lignes qui suivent, les théorèmes fondateurs de cette théorie. Mais avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

2.5.1. La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la **figure 2.1** que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois (03) coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad 2.30$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est un observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer, $\rho(r)$ est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que ψ est définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions. Finalement, il peut être remarqué que $\rho(r)$ semble contenir assez d'information pour décrire le système (**figure 2.1.**), tandis que ψ dispose beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [42].

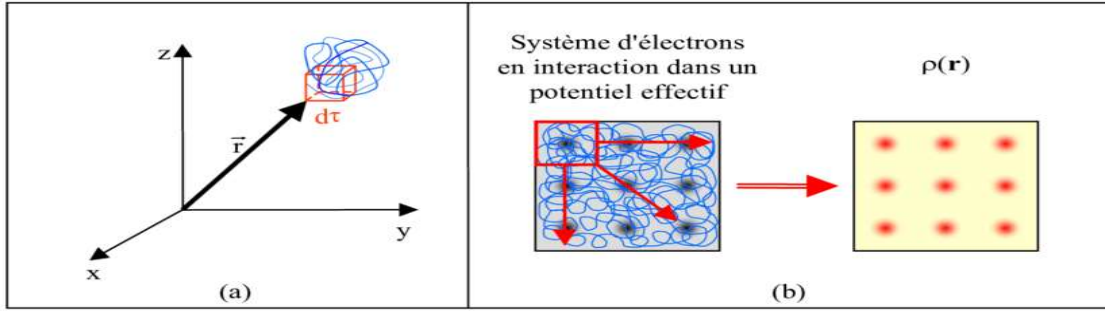


Figure 2.1 : Définition de la densité électronique (représentation schématique)

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées (Thomas-Fermi, $X\alpha$). Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.

2.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien, l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminés par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est fixe. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [43].

2.5.2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Premièrement, Hohenberg et Kohn (HK) ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme étant une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Le premier théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce de la manière suivante : « Le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé de façon unique, à une constante additive près, par la densité de l'état fondamental $\rho(r)$. Comme $V_{ext}(r)$ définit à son tour l'Hamiltonien $\hat{H}$, toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par $\rho(r)$ ». Par conséquent l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique soit :

$$E_0 = E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{ext}[\rho_0] \quad 2.31$$

Le corollaire qui en résulte de ce premier théorème est que la densité de l'état fondamental détermine le potentiel externe et ainsi que l'Hamiltonien du système à une constante près. Elle

détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental, qui devrait être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger électronique. En principe, la résolution de cette dernière avec cet Hamiltonien donne accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes. Par conséquent, ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental [44].

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent donc être calculées.

2.5.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn dit que la densité de l'état fondamental est, en principe, suffisante pour déterminer toutes les propriétés d'un tel système. Cependant, la question qui se pose ici est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ? La réponse à cette question est donnée par le deuxième théorème de HK qui précise la façon dont ce problème devrait être abordé. Le deuxième théorème de HK établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ et il s'énonce de la manière suivante : « pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$ » :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad 2.32$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad 2.33$$

où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules dépendantes du système et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle. \quad 2.34$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$ [43].

De ce qui précède nous avons introduit les théorèmes de HK comme fondement de la DFT. Cependant, il n'est pas inutile de rappeler que ces résultats ne sont rien de plus (mais aussi rien de moins) que des preuves d'existence. Tout ce que ces théorèmes disent, c'est qu'il existe en principe une correspondance unique entre la densité de l'état fondamental ρ_0 et l'énergie de l'état fondamental E_0 . Ils ne donnent pas d'indication sur le mode de construction de la fonctionnelle produisant l'énergie de l'état fondamental. C'est le genre de résultat qui épargne aux théoriciens à la peau dure des nuits blanches. En effet, après que Hohenberg et Kohn aient présenté leurs résultats, il était évident que l'approche de Thomas et Fermi (à savoir employer la densité comme variable centrale au lieu de la fonction d'onde pour décrire un système atomique ou moléculaire) avait une réalité physique. Toutefois, pour ceux qui préfèrent une approche pragmatique et sont plus intéressés par l'utilisation de la DFT comme moyen de calcul des propriétés des matériaux et des molécules, ces théorèmes n'ont rien apporté. Les calculs sont aussi difficiles que précédemment puisque ces théorèmes n'indiquent aucune approximation permettant de déterminer les fonctionnelles inconnues.

2.5.3. Le Modèle de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines des travaux de Thomas-Fermi [40] qui, ont pu en 1927 exprimer pour la première fois l'énergie d'un système en fonction de sa densité électronique après l'introduction de l'équation de Schrödinger. Ils ont proposé un modèle qui prend en considération la densité d'électron plutôt que la fonction d'onde en calculant la structure électronique. Sous sa forme originale, ce modèle considère un système d'électrons de statistique quantique, ainsi, il tient compte seulement de l'énergie cinétique en considérant les contributions des interactions noyaux-électrons et électrons-électrons sous leur forme classique.

Pour un gaz uniforme d'électrons libres, Thomas-Fermi obtiennent l'énergie cinétique sous la forme :

$$T = V \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad 2.35$$

alors que pour une densité non uniforme, la fonctionnelle de d'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_{TF}[N] = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} \quad 2.36$$

$$\text{Avec} \quad n(\vec{r}) = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad 2.37$$

En combinant **l'équation 2.33** avec les expressions classiques des potentiels attractives noyaux-électrons et répulsive électrons-électrons, on obtient la fameuse expression de l'énergie de Thomas-Fermi pour un atome :

$$E_{TF}[n] = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} + \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\overline{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - Z \int d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} \quad 2.38$$

Où Z est la charge nucléaire, $\vec{R}$ est le vecteur position des noyaux et $\vec{r}$ est le vecteur position des électrons.

Voilà ainsi la première formulation de l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique. Cependant, à cause de l'approximation grossière de l'énergie cinétique exacte dans cette équation et de la négligence complète des effets d'échange et de corrélation, le modèle de Thomas-Fermi n'as pas pu avoir du succès.

En 1930, Dirac a complété le modèle de Thomas-Fermi par l'ajout de l'énergie d'échange à l'expression de l'énergie totale. Mais malgré cela, ce modèle reste inutilisable surtout par les chimistes.

2.5.4. Les équations de Kohn et Sham

De ce qui précède, nous avons présenté les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn. Cependant, ayant bien définis la fonction d'onde de l'état fondamental, ils ne nous montrent pas comment faire pour y accéder. Ainsi, en 1965 Kohn et Sham ont publiés un article qui vient surmonter cette insuffisance dans la détermination de la fonction d'onde. Ils ont fait l'observation selon laquelle la plupart des problèmes directement posés en termes de la fonctionnelle de la densité tel le modèle de TF sont influencés par la manière dont l'énergie cinétique est déterminée. Kohn et Sham ont introduit le concept d'un système de référence sans interaction construit à partir d'un ensemble d'orbitales (c'est-à-dire des fonctions à un électron) de sorte qu'une partie importante de l'énergie cinétique soit calculée avec une bonne précision. Le reste, la partie mal évaluée de l'énergie cinétique se fond avec les contributions non classiques à la répulsion coulombienne qui sont également inconnues, mais généralement assez faibles. De cette façon, une partie importante de l'information est calculée de manière exacte et seulement une faible portion de l'énergie totale requiert un recours à une fonctionnelle approximative.

L'idée de Kohn et Sham [39] (1965) est de trouver un potentiel externe $V_{KS}(r)$ pour un système fictif d'électrons indépendants et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le système réel.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales $\psi_{ks}^i(r)$:

$$\rho(r) = \sum |\psi_{ks}^i|^2 . \quad 2.39$$

On peut aussi exprimer $T_s[\rho]$ en fonction des orbitales $\psi_{ks}^i(r)$

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \int \psi_{ks}^{i*}(r) \Delta \psi_{ks}^i(r) . d_r . \quad 2.40$$

$T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction (libres) de densité $\rho(r)$. À partir de la densité, on peut définir $[\rho]$, terme de l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} . d\vec{r}' \quad 2.41$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_H[\rho] \quad 2.42$$

$T[\rho]$ est l'énergie cinétique du système réel.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}[r] . d_r \quad 2.43$$

Le minimum de $[\rho]$ avec les contraintes de l'équation précédente, est ensuite donné par la solution de l'équation de Kohn-Sham :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ks}(r) \right) \psi_{ks}^i(r) = \epsilon_0 \psi_{ks}^i(r) \quad 2.44$$

$$\text{Avec : } V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad 2.45$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad 2.46$$

On injecte $V_e(r)$ dans l'équation (2.52)

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right) \psi_{ks}^i(r) = \epsilon_i \psi_{ks}^i(r) \quad 2.47$$

Où

$V_{ext}(r) + V_H(r)$ ces deux termes peuvent être déterminés avec exactitude. $V_{XC}(r)$ Toute la complexité du problème réside dans ce terme. Ainsi, la communauté scientifique va inmanquablement tenter de trouver des fonctionnelles appropriées permettant d'approcher ce terme afin de rendre les méthodes de la DFT applicable.

2.5.5. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation

Ce terme d'échange-corrélation E_{XC} se trouvant au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (universelle veut dire ici que la fonctionnelle est indépendante de $V_e(r)$ pour tous les systèmes) FHK de HK est indispensable pour la détermination de l'énergie totale du système. Il représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation. À travers leur approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit E_{XC} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA, la GGA [45] et les méthodes hybrides.

2.5.5.1. Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) est pratiquement la base de toutes les approches actuellement utilisées. Elle repose sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogènes, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide d'un calcul Monte-Carlo quantique variationnel (VQMC) [46] et elle utilise ce résultat directement en tant que densité d'énergie dans le cas général ; cela veut dire qu'elle néglige les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle suppose que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de (r) et non de ses dérivées. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit donc dans ce cas :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad 2.48$$

où $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particules d'un gaz d'électrons uniforme. Elle a été paramétrisée par différentes valeurs de la densité électronique [47]. Dans le cas des systèmes magnétiques (polarisés), la densité de charge est la somme de deux parties, la densité du spin up $\rho_{\uparrow}(r)$ et celle du spin down $\rho_{\downarrow}(r)$. L'énergie d'échange corrélation dans l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)] \quad 2.49$$

Selon l'approximation, la fonctionnelle de ε_{XC} est purement locale, cette énergie peut être décomposée en deux parties : celle due à l'échange et celle de la corrélation et on a :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_{xc}(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad 2.50$$

Il existe plusieurs formes pour décrire l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{XC}(\rho)$ d'un gaz d'électrons uniforme. À titre d'exemple on peut citer, la forme développée par Hedin et Lindqvist (1972) [48], celle donnée par Moruzzi et al [49], ou celle de D. Ceperly et B.J. Alder(1980) [46]. D'autres travaux tels pour J. P. Perdew et A. Zunger [50] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

L'expérience a montré que cette approximation, peut conduire, dans de nombreux cas étudiés à une bonne approximation. Cependant il est à noter que la LDA reste moins efficace dans certains cas :

- Les énergies de cohésion des solides sont souvent surestimées ;
- Les distances de liaisons à l'équilibre sont toujours sous-estimées et souvent surestimées
- Le module de compressibilité est également surestimé.

Il est possible d'améliorer ces résultats en introduisant d'autres approximations, notamment la GGA.

2.5.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $\nabla\rho(r)$. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans le formalisme de la GGA, La contribution de $E[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \rho(r) d_r \quad 2.51$$

Dans laquelle $[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

2.6. CHOIX D'UNE FONCTIONNELLE

Le choix d'une fonctionnelle dépend exclusivement du système étudié (sa taille et la nature des atomes qui le constituent), ses propriétés ainsi que du temps de calcul. Les fonctionnelles implémentées dans le code Gaussian 09W (B3LYP, WB97XD, PBE, TPSS, HSEH1PBE, etc...) sont des fonctionnelles hybrides nécessitant le calcul du terme d'échange de Hartree-Fock. Ainsi comme indiqué dans la méthodologie de notre étude, nous avons fait le choix d'utiliser en plus de l'approximation de HF, les fonctionnelles B3LYP et HSEH1PBE (qui font intervenir en plus du terme d'échange, la corrélation électronique) afin de pouvoir effectuer des comparaisons et confirmer par la même occasion la justesse de nos différents résultats.

➤ Les fonctionnelles hybrides

Une fonctionnelle est qualifiée d'hybride lorsqu'elle prend en compte la fonctionnelle d'échange exacte de HF ainsi que la fonctionnelle de corrélation DFT [51]. La fonctionnelle hybride la plus populaire est connue sous le nom de B3LYP. Elle est proposée par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désignés par B3 [82] et fait appel à l'approximation B88 pour l'échange et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) pour la corrélation. À leur tour, ces fonctionnelles traitent la partie échange de la fonctionnelle comme un mélange d'échange Hartree-Fock et de corrélation DFT. La partie corrélation reste purement DFT. Elles permettent d'avoir une meilleure représentation de l'énergie du système.

Les fonctionnelles hybrides développées dans lesquelles la fonctionnelle d'échange est remplacée par le terme d'échange de HF et par la fonctionnelle de densité sont les suivantes :

B3P86 : Becke et P86 ; le gradient de correction de Perdew, ainsi que sa fonctionnelle de corrélation locale, 1981.

B3PW91 : La fonctionnelle de Becke et PW91 (Perdew/Wang 91) est la fonctionnelle du gradient de corrélation corrigée de Perdew et Wang en 1991.

B1LYP : La fonctionnelle à un paramètre de Becke et la fonctionnelle de corrélation de LYP sont employées (comme décrit pour B3LYP ci-dessous).

X3LYP : La fonctionnelle de Xu et de Goddard.

B3LYP : La fonctionnelle hybride du gradient de Becke ; bien connue par la fonctionnelle d'échange-corrigé avec le gradient de la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (B3LYP), la fonctionnelle du modèle des trois paramètres de Becke peut être définie par l'intermédiaire de l'expression suivante :

$$E_{B3LYP}^{xc} = E_{LDA}^x + C_0(E_{HF}^x - E_{LDA}^x) + C_x D E_{B88}^x + E_{VWN3}^x + C_c (E_{LYP}^x - E_{VWN3}^c) \quad 2.52$$

Ici, le paramètre C_0 permet de faire n'importe quel mélange de l'échange local de Hartree-Fock et de la LDA qui doivent être utilisés. En outre, le gradient de corrélation de Becke avec l'échange de la LDA est également mesuré par le paramètre C_x . En incluant le terme de HF dans la fonctionnelle hybride, on déduit la surestimation des longueurs de liaisons données par les méthodes purs de la DFT. Il surmonte également le traitement de faibles systèmes qui sont dominés par la dispersion décrivant des interactions intermoléculaires, particulièrement les forces de Van der Waal (dispersion), transfert de charge, l'énergie potentielle surface globale et des calculs de l'espace de bande dans les semi-conducteurs rendent la DFT peu convenable précisé par KS. C_0 , D , C_c sont trois paramètres empiriques fixés à 0.20, 0.72, et 0.81 respectivement.

2.7. LES BASES DE CALCULS

2.7.1. Définition

Ce sont des fonctions mathématiques qui permettent de décrire les orbitales atomiques. Il existe plusieurs types de bases, on peut utiliser les bases de types Slater (STO : Slater type orbital) ou des bases de type Gaussiennes (GTO : Gaussian type orbital). Les bases STO permettent de mieux décrire la structure électronique que les bases GTO qui ne prennent pas en considération les électrons les plus proches du noyau et plus éloignés mais on peut obtenir une orbitale de type Slater à partir de combinaison des orbitales de type Gaussienne. Dans les calculs numériques, on utilise beaucoup plus les orbitales de type Gaussienne car ils réduisent les calculs drastiques des intégrantes électroniques. Plus la base choisie est petite, plus la représentation de la fonction d'onde est pauvre, plus les calculs seront moins précis.

2.7.2. Les bases 3-21G et 6-31+G**

La notation pour les bases à valence séparée sont du type K-nlG où K représente le nombre de gaussiennes primitives comprises dans chaque fonction de base d'orbitale atomique de cœur.

(-) signifie split c'est-à-dire traitement différent des orbitales de valence et n+1 correspond au nombre de gaussiennes utilisées pour décrire les électrons de valence composées de deux fonctions : la première étant composée d'une combinaison linéaire de n fonctions gaussiennes primitives et l'autre d'une combinaison linéaire de l fonctions gaussiennes primitives. Dans ce cas la présence de deux nombres après le trait d'union indique que la base est une base

double zêta à valence séparée. On y ajoute régulièrement des fonctions diffuses et de polarisation.

On a ainsi :

Pour la 3-21G

- 3 gaussiennes sont utilisées pour décrire l'orbitale de cœur
- 3 gaussiennes utilisées pour décrire les électrons de valence

Pour la 6-31+G**

- 6 gaussiennes sont utilisées pour décrire l'orbitale de cœur
- 4 gaussiennes utilisées pour décrire les électrons de valence
- Des fonctions diffuses aux atomes
- Des fonctions de polarisations aux atomes lourds et d'hydrogène

2.8. ALGORITHME GENERALE DE LA DFT

Cet algorithme est basé sur un schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn et Sham afin d'obtenir la densité n_0 correspondante au minimum de l'énergie totale du champ auto-cohérent de la molécule. Cette interface est illustrée sur la **figure 2.2** ci-dessous.

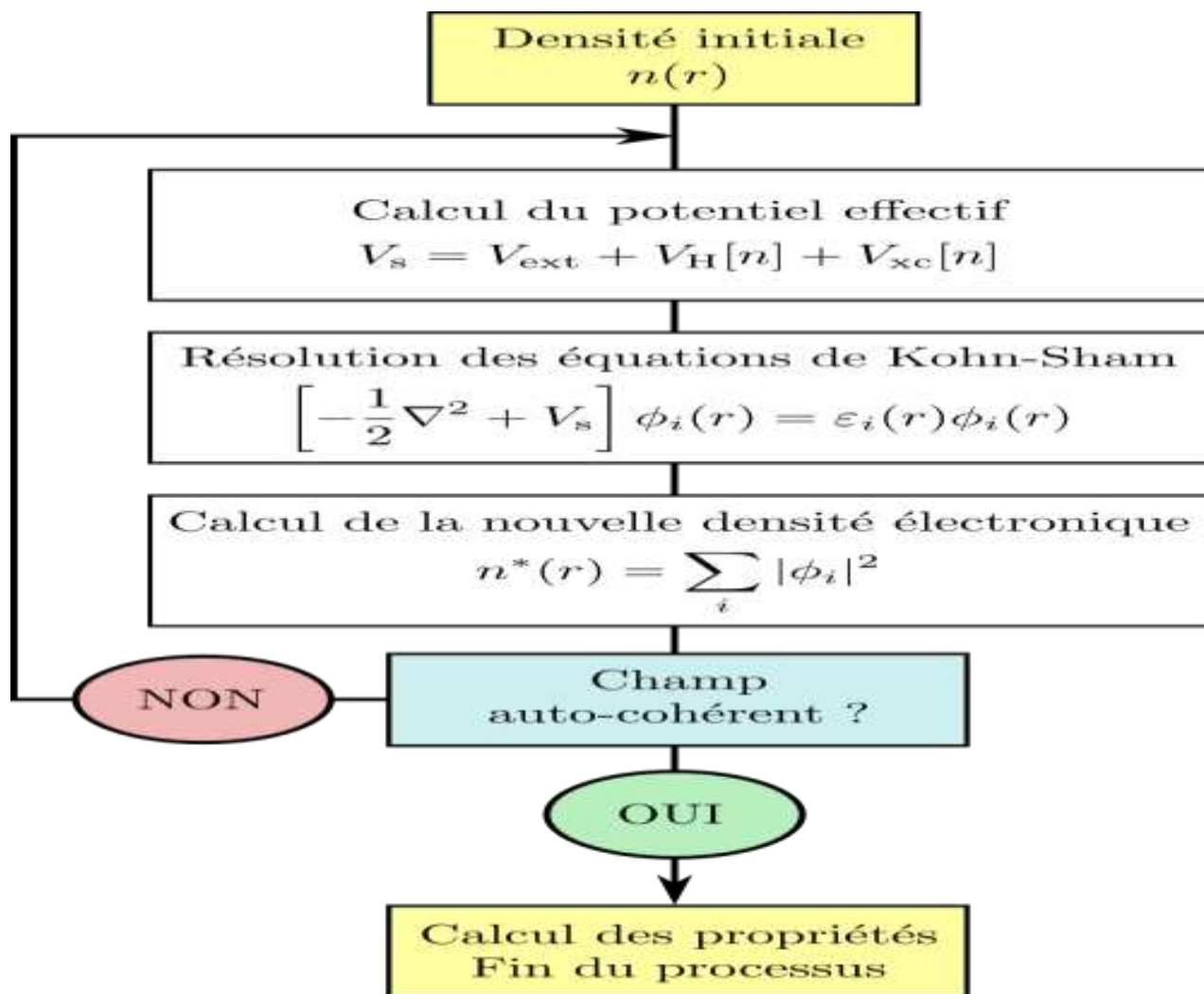


Figure 2.2 : Schéma générale de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamentale

2.9. DÉTAIL DES CALCULS

De prime à bord, il n'est pas inutile de rappeler que la représentation de la molécule constitue l'étape cruciale pour les calculs des structures électroniques. Pour nos différents calculs, nous avons tout d'abord fait recours au logiciel de modélisation et de visualisation Gauss View 6.0 pour la représentation des structures moléculaires et pour la définition des paramètres d'entrées de nos différentes méthodes de calculs. Ces molécules ont été optimisées par la méthode HF en utilisant premièrement la base minimale 3-21G et puis réoptimisées en utilisant cette fois la base 6-31+G** afin de trouver leurs formes les plus stables. Les propriétés étudiées ont été obtenues après ré-optimisations à l'aide des méthodes ab-initio (HF) et DFT (B3LYP,

HSEH1PBE). Ces calculs ont été faits à l'aide du code calcul Gaussian 09W à température ambiante (298.15K) et à une pression de 1atmosphère

2.10. LE CODE DE CALCUL GAUSSIAN 09W ET L'INTERFACE GRAPHIQUE GAUSS VIEW 6.0

Gaussian est un logiciel de chimie numérique créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (gaussian 70) qui n'a jamais cessé de subir des améliorations au fil des années afin d'obtenir des meilleurs résultats possibles. Son nom vient du fait qu'il utilise des fonctions de bases de type Gaussienne pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. À partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, le code de calcul Gaussian 09W utilise des méthodes comme les méthodes ab-initio et DFT pour prédire l'optimisation de la structure électronique et la géométrie (calcul du point singulier, optimisation de la géométrie, la transition d'état et modéliser le chemin de la réaction), déterminer les propriétés moléculaires et l'analyse vibrationnelle (intensité Infra-Rouge et de Raman, fréquences vibratoires par résonance magnétique nucléaire et les modes normaux, le potentiel électrostatique, la densité d'électron, le moment multipolaire, l'analyse de la population, l'analyse orbitale naturelle, l'armature magnétique des densités de courant induites, les fréquences statiques et dépendant des polarisabilité et hyper-polarisabilité).

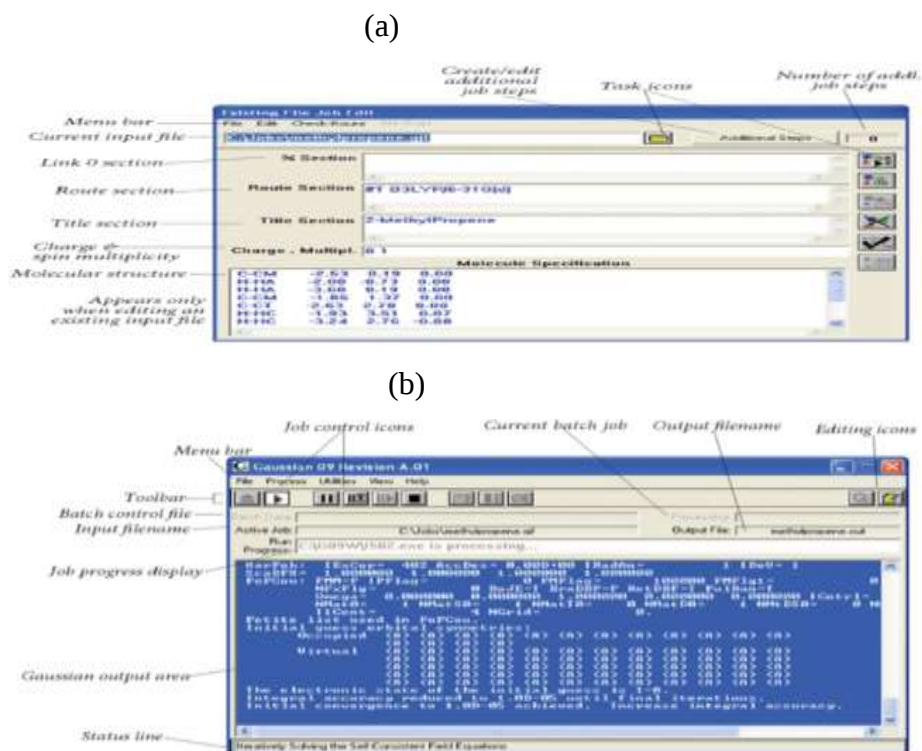


Figure 2.3 : Interface d'entrée (a) et de sortie (b) du code de calcul Gaussian 09W

➤ Interface graphique Gauss View 6.0

La construction des molécules se fait à partir du logiciel de visualisation Gauss View 6.0 représenté comme ci-dessous.

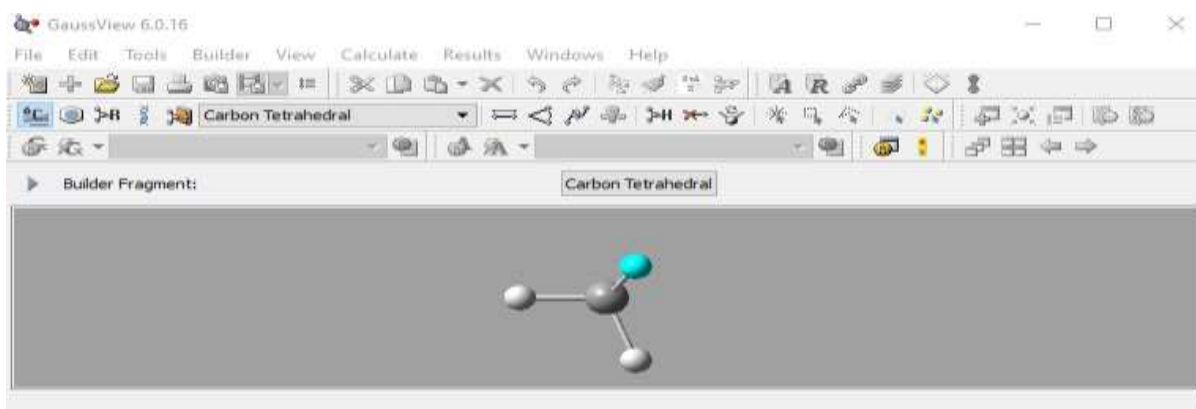


Figure 2.4 : interface Gauss View 6.0

Il était question pour nous dans ce chapitre, de présenter les méthodes de calculs de structure électronique et du logiciel utilisé. Il ressort de cette étude qu'il existe une grande variété de méthodes et nous nous sommes appesantis sur les méthodes Ab-initio (HF) et DFT (B3LYP, HSEH1PBE). Nous avons ressorti les approximations et les limites de ces méthodes. Nous allons

utiliser dans ce qui suit le logiciel de calcul Gaussian 09W pour notre étude car les méthodes ab-initio et DFT sont incluses dans ce code. Puis dans la dernière partie de ce mémoire, nous allons utiliser principalement le code Gaussian 09W en utilisant les méthodes citées plus haut pour la détermination de la structure électronique de nos systèmes. Le code de visualisation Gauss View 6.0 sera utilisé pour la modélisation de nos structures.

CHAPIRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus en utilisant les méthodes que nous avons présentées dans le précédent chapitre et implémentées dans le code de simulation numérique Gaussian 09W. Nous nous sommes servis du logiciel Gauss View 6.0, pour la modélisation de nos structures moléculaires et de Gaussian 09W, pour la détermination des différents paramètres et propriétés de nos systèmes moléculaires. Nous avons utilisé, d'une part la méthode Ab-initio (HF) et d'autre part la méthode DFT (B3LYP, HSEH1PBE) avec la base 6-31+G (d, p). Les matériaux simulés sont des oligomères de thiophènes tels que α -Quinquethiophène(α -5T), α -Sexithiophène(α -6T). Nous présenterons tout d'abord la structure moléculaire des molécules, en suite les propriétés électroniques, optoélectroniques ; après les propriétés optiques non linéaire et en fin les propriétés thermodynamiques.

3.1. STRUCTURES MOLECULAIRES

3.1.1. Structures molécules

Sur la figure ci-dessous, nous présentons des différentes molécules qui ont été modélisées à l'aide du logiciel Gauss View 0.6 puis optimisées à l'aide du code Gaussian 09w. Les atomes en jaune représentent le soufre, en blanc celle de l'hydrogène et en gris celle de carbone. Ces structures sont celles obtenues avec la fonctionnelle (6-31+G**)

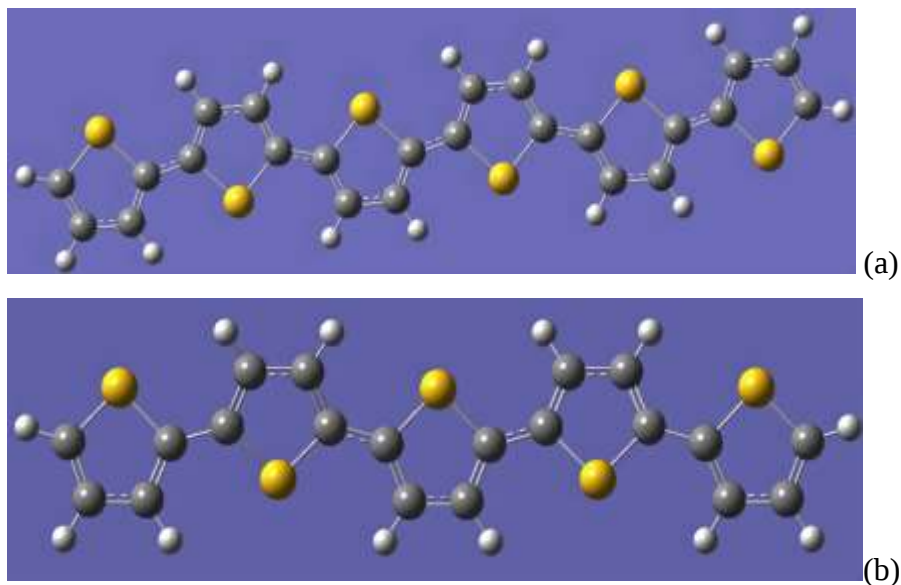




Figure 3.1 : Structures optimisées de l' α -Sexithiophène (α -6T) en(a) et α -Quiquethiophène (α -5T) en (b)

3.1.2. Longueurs de liaisons

Comparativement aux valeurs théoriques que l'on trouve dans la littérature, le facteur de correspondance des longueurs de liaisons **S-C (1.728 angström)**, **C=C (1.378 angström)**, **C-C (1.413 angström)**, varie de (1 à 4) % Pour l' α -sexithiophène (α -6T) et α -Quiquethiophène (α -5T) avec la méthode HF. Par contre, avec les fonctionnelles B3LYP et HSE1HPBE ce facteur varie de (0 à 1) % Pour (α -6T) et (α -5T). De même, Les liaisons **C-C (1.441 angström)** entre deux cycles thiophènes varie de (1 à 4) % avec la HF et est égale à 0% avec la B3LYP et HSEH1PBE respectivement. Quant aux liaisons **C-H** du cycle thiophène, elles sont respectivement les mêmes dans l' α -5T et l' α -6T. Les valeurs des écarts inférieures à 5%, montrent que les longueurs des liaisons obtenues sont proches de celles trouvées dans la littérature

Tableau 3.1 : longueurs de liaisons de l' α -6T en(a) et l' α -5T en (b)

	α-6T (plus petite valeur)			α-6T (plus grande valeur)		
Méthode	HF	B3LYP	HSE1HPBE	HF	B3LYP	HSE1HPBE
C=C	1.335	1.37	1.368	1.343	1.383	1.38
C-C	1.431	1.414	1.409	1.442	1.422	1.418
C-S	1.795	1.735	1.721	1.81	1.757	1.742
C-C(2cycles)	1.435	1.442	1.438	1.439	1.447	1.443

(a)

	α-5T (plus petite valeur)			α-5T (plus grande valeur)		
Méthode	HF	B3LYP	HSE1HPBE	HF	B3LYP	HSE1HPBE
C=C	1.335	1.37	1.367	1.348	1.382	1.38
C-C	1.436	1.416	1.409	1.442	1.424	1.418
C-S	1.795	1.734	1.721	1.81	1.756	1.741
C-C(2cycles)	1.434	1.445	1.438	1.439	1.448	1.443

(b)

3.1.3. Angles de valence

De même, comparativement aux angles de valence qu'on trouve dans la littérature, le facteur de correspondance des angles de valence S-C=C (**111.5 degrés**) et C-C=C (**113.3 degrés**) dans le cycle thiophène varie de 0 % pour la méthode Ab-initio ainsi que la DFT, puis les angles S-C-C (120.5 degrés) et C-C=C (127.3 degrés) entre deux cycles thiophènes sont autour de (0 à1) % pour les deux composés avec les différentes méthodes.

Tableau 3.2 : Angles de valences de l' α -6T en (a) et l' α -5T en (b)

	α -6T (plus petite valeur)			α -6T (plus grande valeur)		
Méthode	HF	B3LYP	HSE1HPBE	HF	B3LYP	HSE1PBE
S-C=C	110.59	110.03	110.2	111.67	111.66	111.67
C-C=C	113.89	112.84	112.68	114.62	113.85	113.34
S-C-C	120.17	120.79	120.7	120.54	120.83	120.87
2 cycles						
C-C=C	128.86	129.02	128.92	129.02	129.14	129.03
2 cycles						

(a)

	α -5T (plus petite valeur)			α -5T (plus grande valeur)		
Méthode	HF	B3LYP	HSE1HPBE	HF	B3LYP	HSE1HPBE
S-C=C	110.61	110.1	110.21	111.67	110.18	111.68
C-C=C	113.89	112.85	112.68	114.63	114.63	113.58
S-C-C	120.48	120.7	120.73	120.54	120.85	120.9
2 cycles						
C-C=C	128.13	128.47	128.9	129.04	129.13	129.01
2 cycles						

(b)

3.2. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

3.2.1. Gap énergétique

Le gap énergétique représente la différence entre l'énergie du niveau LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse) et celui du niveau HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée). Il nous renseigne sur la conductivité de la molécule et ainsi que ses potentielles

applications. Dans la littérature, les molécules ayant un gap énergétique très grand sont moins réactives, plus stable et dure. Par contre celles avec un faible gap énergétique sont plus réactives, moins stables et molles. Il est donné par la relation suivante :

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad 3.1$$

D'après le tableau ci-dessous, on constate qu'en utilisant la méthode HF, les molécules peuvent être utilisées comme isolants dans les dispositifs électroniques car ils ont un gap supérieur à (3 eV). Par contre, avec les fonctionnelles B3LYP et HSE1HPBE, on obtient des faibles gaps donc on peut utiliser ces molécules comme semi-conducteurs. En comparant la valeur du gap de l' α -Sexithiophène (2.2 eV) obtenue avec la HSE1HPBE à celle de Haitoa Sum et Jochen Autschbach publier le 11 février 2014 (2.18 eV) obtenue avec la HSE[52] on peut conclure que notre molécule posséder de bonnes propriétés électroniques. De même que l' α -Quinquethiophène avec un gap énergétique de (2.36 eV) obtenu avec la HSE1HPBE qui est inférieur à celle trouvée dans la littérature(2.91 eV) pour l' α -5T protoné[53]). Ces faibles valeurs du gap énergétique suggèrent que les électrons sont très mobiles et la bande d'absorption des photons dans le visible est plus large, se déplacent plus vite, ce qui facilite la conversion et l'absorption des rayonnements solaires dans les cellules photovoltaïques.

Tableau 3.3 : Propriétés électroniques de l' α -Quinquethiophène, α -Sexithiophène

	α-Quinquethiophène (α-5T)			α-Sexithiophène (α-6T)		
Méthode	HF	B3LYP	HSE1HPBE	HF	B3LYP	HSE1HPBE
$E_{\text{Gap}}(\text{eV})$	7.78	2.72	2.36	7.58	2.55	2.2

3.2.2. Descripteurs des réactivités globales

Les valeurs de ses paramètres sont consignées dans le **Tableau 3.4**

➤ Le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique

Le potentiel d'ionisation (IP) est défini comme l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à la molécule pour lui arracher un électron. L'affinité électronique (AE) quant-à-elle, est la différence entre l'énergie anionique et l'énergie neutre de la molécule et représente la quantité d'énergie dégagée à la suite de la capture d'un électron par la molécule [54]. Plus l'affinité électronique est grande, plus la capture d'un électron dégage de l'énergie et plus l'ion négatif résultant sera stable. Une valeur négative de cette dernière signifie au contraire qu'il faudrait

fournir de l'énergie à l'atome pour lui attacher un électron. Elles sont calculées en utilisant la méthode de différence finie suivante d'après le théorème de Koopmans [55]

$$\begin{cases} IP = -E_{\text{HOMO}} \\ EA = -E_{\text{LUMO}} \end{cases} \quad 3.2$$

➤ Le potentiel chimique μ et l'électronégativité χ

Le potentiel chimique électronique μ d'un système moléculaire est la tendance des électrons à s'échapper d'un système moléculaire stable (à l'équilibre) [54]. Ce paramètre nous permet d'étudier la réactivité d'une molécule. Par contre L'électronégativité est l'opposé du potentiel chimique, c'est une mesure de la puissance d'un atome ou d'un groupe d'atomes à attirer des électrons vers lui-même. Ils sont donnés par les formules suivantes :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) V(r) = - \left(\frac{EA+IP}{2} \right) \quad 3.3$$

$$\chi = -\mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) V(r) = \left(\frac{EA+IP}{2} \right) \quad 3.4$$

Où (r) est le potentiel externe, N est le nombre d'électron.

➤ La dureté η et la souplesse ξ

La dureté chimique d'un matériau est sa résistance au transfert d'électron. C'est également un paramètre qui permet de déterminer la stabilité et la réactivité d'une molécule. La dureté, notée η et exprimée en électron-volt (eV) est donnée par :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) V(r) = \frac{IP-EA}{2} \quad 3.5$$

Compte-tenu de la relation qui existe entre la dureté chimique et la souplesse d'un système moléculaire, plus la souplesse d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électron, et donc moins il est stable. La relation qui existe entre la dureté et la souplesse et exprimée en eV^{-1} est donnée par :

$$\xi = \frac{1}{\eta} \quad 3.6$$

➤ Indice électrophile et nucléophile

L'indice d'électrophilicité est l'un des paramètres de descripteur de réactivité chimique aussi utilisé pour évaluer la toxicité des molécules. Elle mesure la capacité d'un système moléculaire à accepter des électrons. L'électrophile décrit l'énergie de stabilisation du système moléculaire lorsqu'il est saturé par les électrons de l'environnement. Ainsi une molécule avec une indice électrophile élevée suggère que celle-ci est un bon électrophile, en revanche si elle est faible on dira que la molécule est nucléophile.

Comme son nom l'indique, la nucléophilicité quant-à-elle caractérise une espèce chimique qui aime les charges positives c'est-à-dire les noyaux. C'est donc l'inverse de l'électrophilicité. Elles sont données par les deux relations [54] ci-après :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad ; \quad \nu = \frac{1}{\omega} \quad 3.7$$

Tableau 3.4 : Potentiel d'ionisation IA, affinité électronique AE, potentiel chimique μ , dureté η , souplesse S, électronégativité X, indices électrophile ω et nucléophile ν

	α-Quinquethiophène (α-5T)			α-Sexithiophène (α-6T)		
Méthode	HF	B3LYP	HSE1HPBE	HF	B3LYP	HSE1HPBE
IP	7.11	5.11	4.94	6.72	5.05	4.88
EA	-0.67	2.39	2.58	-0.87	2.49	2.67
μ	-3.22	-3.75	-3.76	-2.92	-3.77	-3.78
χ	3.22	3.75	3.76	2.92	3.77	3.78
η	3.89	1.36	1.07	3.79	1.28	1.1
ξ	0.26	0.74	0.94	0.26	0.78	0.91
ω	1.34	5.19	6.64	1.13	5.54	6.48
ν	0.75	0.19	0.15	0.89	0.18	0.16

On constate d'après le tableau ci-dessus que le potentiel chimique, la dureté, le potentiel d'ionisation et l'indice nucléophile sont plus élevés avec la HF et plus petit avec la HSE1HPBE. Inversement, la souplesse, l'affinité électronique, l'électronégativité, l'indice électrophile sont plus grandes avec la HSE1HPBE et plus petite en utilisant HF.

Les valeurs élevées d'IP montrent une plus grande stabilité chimique. Ces valeurs, quelle que soit la méthode utilisée, elles s'avèrent plus élevées que celles d'EA, ce qui indique que les molécules étudiées ont une excellente capacité d'acceptation des électrons. Les valeurs négatives du potentiel chimique montrent que ces molécules acceptent facilement les électrons et l'électronégativité explique l'attraction des électrons. Les faibles valeurs de la dureté obtenues avec la DFT/HSE1HPBE traduisent un transfert de charge important et un rendement de conversion plus élevé ; elles traduisent aussi la stabilité et la réactivité de nos différentes molécules. Les différentes observations faites ci-dessus font de ces molécules des candidats idéaux pour les dispositifs électroniques, à savoir les cellules solaires photovoltaïques, les transistors, etc.

Globalement, les descripteurs de réactivité globale ont montré une excellente corrélation avec l'HOMO-LUMO. Il est communément admis et bien connu qu'une bande interdite HOMO-LUMO de faible hauteur peut améliorer la réponse NLO. Cette affirmation est valable pour le système étudié et qui est très prometteur pour l'utilisation potentielle de celui-ci pour sa forte réponse NLO dans les applications optoélectroniques.

3.3. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES NON LINÉAIRES

Les matériaux organiques sont de nos jours très sollicités dans de nombreux domaines parmi lesquels l'optique non linéaire (ONL) car ils sont chimiquement flexibles et présentent une large et rapide réponse d'optique non linéaire [56]. L'étude de la polarisabilité, l'anisotropie, le moment dipolaire et l'hyperpolarisation de premier ordre nous aide dans la compréhension de nombreux phénomènes physiques. Elles sont utiles dans les simulations moléculaires, la modélisation de processus fondamentaux et la recherche de nouveaux matériaux optiques. Ces différentes valeurs sont données dans le **tableau 3.5** ci-dessous et sont obtenues avec les relations mathématiques suivantes.

La polarisabilité moléculaire

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad 3.8$$

L'anisotropie de polarisabilité

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)} \quad 3.9$$

Le moment dipolaire

$$\mu_{\text{tot}} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad 3.10$$

L'hyperpolarisabilité moléculaire

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad 3.11$$

$$\text{Avec} \begin{cases} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y = \beta_{yxx} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz} \\ \beta_z = \beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz} \end{cases} \quad 3.12$$

La polarisabilité moléculaire est étroitement liée à la dureté et à l'électronégativité et nous renseigne sur la liaison, la réactivité et la sélectivité des molécules [57]. Elle est liée à la dérivée seconde de l'énergie et donne des informations sur la distribution des électrons dans la molécule.

Les valeurs de la polarisabilité moyenne et l'anisotropie sont plus élevées avec la méthode DFT/B3LYP et minimale avec la méthode Ab-initio/HF respectivement pour les deux molécules (**α -5T** et **α -6T**). Le moment dipolaire est une mesure de la distribution des charges dans la molécule ; il renseigne sur la polarité et la nature symétrique ou asymétrique d'une molécule. On constate ici que pour l' α -Quinquethiophène(**α -5T**), toutes les valeurs du moment dipolaire sont toutes faibles et inférieures à celle de l'urée (1.5256 D) en utilisant les deux méthodes respectivement. Par contre, pour l' α -Sexithiophène, on obtient des valeurs nulles en utilisant la DFT (B3LYP et HSE1HPBE) et une valeur inférieure à celle de l'urée en utilisant la méthode HF. On peut conclure que cela est dû au fait que nos molécules sont symétriques.

La détermination théorique de l'hyper-polarisabilité d'une molécule est très utile dans la compréhension de la relation entre la structure moléculaire et les propriétés optiques non linéaire. Pour l' α -Quinquethiophène(**α -5T**) la plus grande valeur de l'hyperpolarisabilité est (230.01 a.u) obtenue avec la HSE1HPBE et est supérieure à celle de l'urée (43.15 a.u)[58]. Par contre, l' α -Sexithiophène quant à elle, a une valeur élevée avec la méthode HF et des valeurs très faibles avec la DFT. Les valeurs élevées de l'hyperpolarisabilité pour l' α -Quinquethiophène (**α -5T**) suggèrent qu'elle a des applications potentielles dans le développement de matériaux de l'optique non linéaires.

Tableau 3.5 : Moment dipolaire total, la polarisabilité moyenne, l'anisotropie moléculaire, l'hyperpolarisabilité moléculaire

	α-Quinquethiophène (α-5T)			α-Sexithiophène (α-6T)		
Méthode	HF	B3LYP	HSE1HPBE	HF	B3LYP	HSE1HPBE
μ(Debye)	1.1071	0.5296	0.5313	1.0864	0.0003	0.0003
$\mu(c; m)*10^{-30}$	3.689	1.7651	1.771	3.621	$9.9*10^{-4}$	$9.9*10^{-4}$
α_0(a. u)	369.132	480.2407	468.7148	452.5485	626.7353	612.2417
$\alpha_0(c^2. m^2. j^{-1})10^{-39}$	6.086	7.918	7.728	7.462	10.33	10.09
$\Delta\alpha(c^2. m^2. j^{-1})10^{-35}$	1.514	4.496	4.257	5.206	9.012	8.565
β(a. u)	79.835	228.993	230.01	230.691	0.3801	0.3718
$\beta(c^3. m^2. J^{-2})10^{-51}$	2.5597	7.3423	7.3749	7.397	0.0123	0.0119

3.4. PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES

La polarisabilité et le moment dipolaire électrique sont dites microscopiques mais peuvent être appliqués à l'échelle macroscopique. Le moment dipolaire macroscopique ou la densité de polarisabilité moléculaire joue un rôle fondamental dans la détermination de la dynamique structurale, l'orientation et les propriétés de thermodynamiques du système. Nous avons regroupé dans le **tableau 8** les propriétés optoélectroniques de l' α -5T et α -6T c'est-à-dire :

➤ **Le rayon r** en Bohr et en Angstrom

➤ **Le volume des molécules** : donné par la relation $V = r^3$ 3.13

➤ **Le champ électrique**

En physique, Le champ électrique est le champ vectoriel créé par des particules électriquement chargées. Plus précisément, des particules chargées modifient les propriétés locales de l'espace, ce que traduit justement la notion de champs. Le champ électrique d'un matériau est défini par la relation ci-dessous :

$$\mathbf{E} = \frac{\mu}{\alpha} \quad 3.14$$

Avec μ le moment dipolaire permanent du système moléculaire et α , la polarisabilité moyenne de la molécule.

➤ **Le vecteur déplacement électrique**

Encore appelé induction électrique noté D , il décrit le déplacement des charges électriques et est donnée par la relation :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad 3.15$$

Où $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ est la permittivité absolue, avec ϵ_0 et ϵ_r les permittivités diélectriques du vide et relative respectivement.

➤ **La densité de polarisation**

L'application d'un champ électrique extérieur provoque dans la molécule une distorsion du nuage électronique et une polarisation électronique. Elle est donnée par la relation :

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} = (\epsilon_r - 1) \mathbf{E} \epsilon_0 \quad 3.16$$

➤ **La susceptibilité électrique**

C'est une constante de proportionnalité sans dimension qui indique le degré de polarisation d'un matériau diélectrique en réponse à un champ électrique extérieur appliqué. La

susceptibilité électrique influence la permittivité du matériau et influence également de nombreux autres phénomènes. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\chi_e = \epsilon_r - 1 \quad 3.17$$

➤ L'indice de réfraction

C'est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière à travers celui-ci. Il dépend de la longueur d'onde de mesure mais aussi des caractéristiques de l'environnement (notamment la pression et la température). Il est généralement dans les matériaux organiques supérieurs à 1,5. Il est dans les milieux absorbant défini par un nombre complexe dont la partie imaginaire rend compte de l'atténuation de l'onde. Il est donné par la relation :

$$n = \sqrt{1 + \chi_e} \quad 3.18$$

Les expressions donnant tous ses paramètres ont été déterminé depuis [59].

Tableau 3.6 : Le rayon (r en (m)*10⁻¹⁰), le volume (V en (m³)*10⁻²⁸), le champ moyen (E en (v.m⁻¹)*10⁸), la densité de polarisabilité (P en (c.m⁻²)*10⁻²), la susceptibilité électrique (χ_e), la constante diélectrique relative (ϵ_r), le vecteur déplacement (D en ($S.A.m^{-2}$)*10⁻²), l'indice de réfraction (n), la constante diélectrique (ϵ en ($F.m^{-1}$)*10⁻¹¹).

	α-Quinquethiophène (α-5T)			α-Sexithiophène (α-6T)		
Méthode	HF	B3LYP	HSE1HPBE	HF	B3LYP	HSE1HPBE
r	5.53	5.77	5.7	6.24	5.97	5.8
v	1.69	1.92	1.85	2.43	2.13	1.95
E	6.06	2.24	2.29	4.85	9.67*10 ⁻⁴	9.9*10 ⁻⁴
P	2.18	9.22*10 ⁻¹	9.57*10 ⁻¹	1.48	4.69*10 ⁻³	5.12*10 ⁻³
χ_e	4.06	4.65	4.72	3.65	5.58	5.84
ϵ_r	5.06	5.65	5.72	4.65	6.58	6.84
ϵ	4.48	5.003	5.06	4.12	5.74	6.06
n	2.25	2.38	2.39	2.16	2.55	2.62
D	2.71	1.12	1.16	1.99	5.55*10 ⁻⁴	5.99*10 ⁻⁴

On remarque d'après le tableau ci-dessus que :

Le champ électrique moyen, la densité de polarisation, le vecteur déplacement diminue lorsqu'on passe de la méthode HF à la DFT pour les deux molécules respectivement. Par contre, la susceptibilité électrique, la constante diélectrique et l'indice de réfraction fonctionnent en sens inverse. L'indice de réfraction étant linéairement lié à la susceptibilité électrique et à la constante

diélectrique, elle indique la manière avec laquelle les différentes longueurs d'onde de la lumière se propagent à travers un milieu transparent. Il augmente avec la polarisabilité. Les matériaux à haut indice de réfraction présentent généralement un indice de réfraction supérieur à 1,50. Quelle que soit la méthode, l'indice de réfraction est supérieur à 1,5. La plus grande valeur de l' α -Sexithiophène (2.62) et l' α -Quinquethiophène (2.39) sont obtenues avec la DFT/HSE1HPBE. Ces valeurs élevées de l'indice de réfraction et par conséquent de la susceptibilité électrique et de la constante diélectrique montrent que cette molécule peut être utilisée dans les innovations en matière de technologie photonique, d'optique linéaire et non linéaire telles que les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes électroluminescentes organiques (OLED).

3.5. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

Les propriétés thermodynamiques des molécules d' α -5T et d' α -6T à savoir (l'énergie vibrationnelle du point zéro (ZPVE), la correction d'énergie thermique(W), la correction (d'énergie) thermique d'enthalpie (E_H), la somme des énergies électronique et du point zéro (E_0), la somme d'enthalpie électronique et thermique (H), l'énergie thermique (E_{Th}), la capacité calorifique à volume constant (C_V) et l'entropie S) sont données dans le **tableau 3.7** ci-dessous.

Tableau 3.7 : Présentation des propriétés thermodynamiques

	α-Quinquethiophène (α-5T)			α-Sexithiophène (α-6T)		
Méthode	HF	B3LYP	HSE1HPBE	HF	B3LYP	HSE1HPBE
ZPVE (Kcal/mol)	171.269	159.767	161.398	204.657	189.203	191.133
E_{Th} (Kcal/mol)	183.589	172.081	173.6	218.536	204.448	206.238
C_V (cal/mol/k)	76.866	78.552	77.698	87.580	95.879	94.871
S (cal/mol/k)	147.857	152.356	151.584	159.877	179.976	178.243
$E_0 \cdot 10^3$ (Kcal/mol)	-1726.66	-1731.963	-1731.017	-2071.847	-2078.208	-2077.076
$H \cdot 10^3$ (Kcal/mol)	-1726.65	-1731.95	-1731.005	-2071.832	-2078.192	-2077.06
E_H (Kcal/mol)	184.181	172.674	174.193	219.129	205.04	206.831
W (Kcal/mol)	183.589	172.0814	173.601	218.536	204.448	206.239

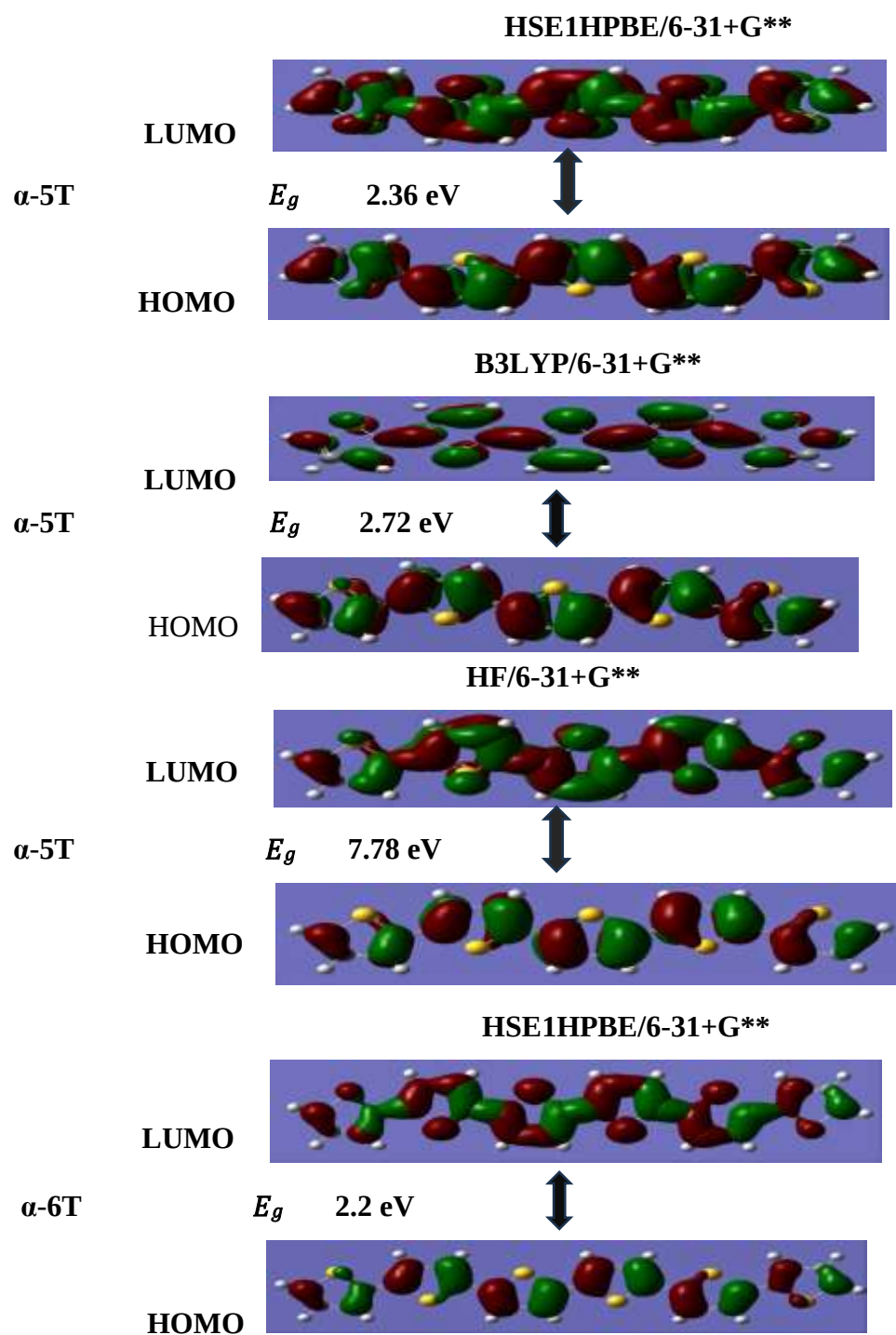
Dans ce tableau, on constate une diminution de la valeur d'énergies ZPVE, E_{Th} , W et E_H de la méthode HF à la méthode DFT. On remarque aussi des valeurs négatives de E_0 , H et une augmentation de l'entropie (S) et la capacité thermique (C_V) de la méthode HF à DFT. Ces deux valeurs (S et C_V) sont légèrement grandes avec la B3LYP qu'avec l'HSE1HPBE. On constate aussi

que ces paramètres augmentent lorsque le nombre de cycles de thiophène augmente. Les valeurs élevées de l'entropie obtenues avec la B3LYP (152.356 cal/mol/k pour α -5T et 179.976 cal/mol/k pour α -6T) sont supérieures aux valeurs obtenues avec d'autres méthodes. Ces valeurs montrent qu'il y a plus de désordre dans les molécules donc une facilité à libérer des électrons. De même, la capacité calorifique est particulièrement plus élevée avec la B3LYP, elle représente l'énergie nécessaire pour élever la température d'un kelvin.

3.6. ANALYSE DES ORBITALES FRONTIÈRES : COURBES 3D HOMO ET LUMO

Les niveaux HOMO, orbitale moléculaire occupée la plus haute et LUMO, orbitale moléculaire inoccupée la plus basse, sont connus comme étant des frontières des orbitales moléculaires qui déterminent la façon dont la molécule interagit avec d'autres espèces. L'écart entre elles représente le gap du matériau. Ainsi donc, un gap élevé traduit une grande stabilité cinétique qui se justifie par le fait que les électrons auront plus de mal à passer d'un niveau à un autre et un faible gap traduit une faible stabilité. Comme nous pouvons le constater sur la **figure 3.2** ci-dessous, le transfert de charge qui s'effectue au niveau du groupement HOMO vers le niveau LUMO est favorable autour des cycles thiophènes en ce qui concerne l' α -quinquethiophène et l' α -sexithiophène. Pour nos différents calculs, la plus grande valeur du gap est obtenue avec la Ab-initio (HF) soit 7.78 eV et la plus petite avec la HSE1HPBE, soit 2.2 eV. Les couleurs rouge et verte HOMO-LUMO indiquent les orbitales positives (faible densité) et négative (forte densité) respectivement [60]. Toutes les valeurs du gap donné par les méthodes B3LYP et HSE1HPBE sont plus petites que celles données par la méthode Ab-initio (HF). Ces valeurs d'énergies sont marquées sur les courbes 3D HOMO et LUMO représentées sur la **figure 3.2** en dessous où E_g désigne l'énergie de gap en électronvolt et la double implication en bleue est la matérialisation de cette énergie. La réactivité de la molécule est reliée directement à l'orbitale moléculaire frontière. Une molécule avec un faible écart énergétique HOMO-LUMO est plus réactive, stable et plus molle, tandis que la molécule avec un grand écart énergétique HOMO-LUMO est moins stable, réactive et dure.

La **figure 3.2** montre que quelle que soit la méthode, la densité électronique de la LUMO est localisée sur l'ensemble de la molécule et plus concentrée à son centre ; cela facilite l'injection de l'électron sur la bande de conduction des semi-conducteurs. Par contre, celle de l'HOMO est délocalisée sur toute la molécule.



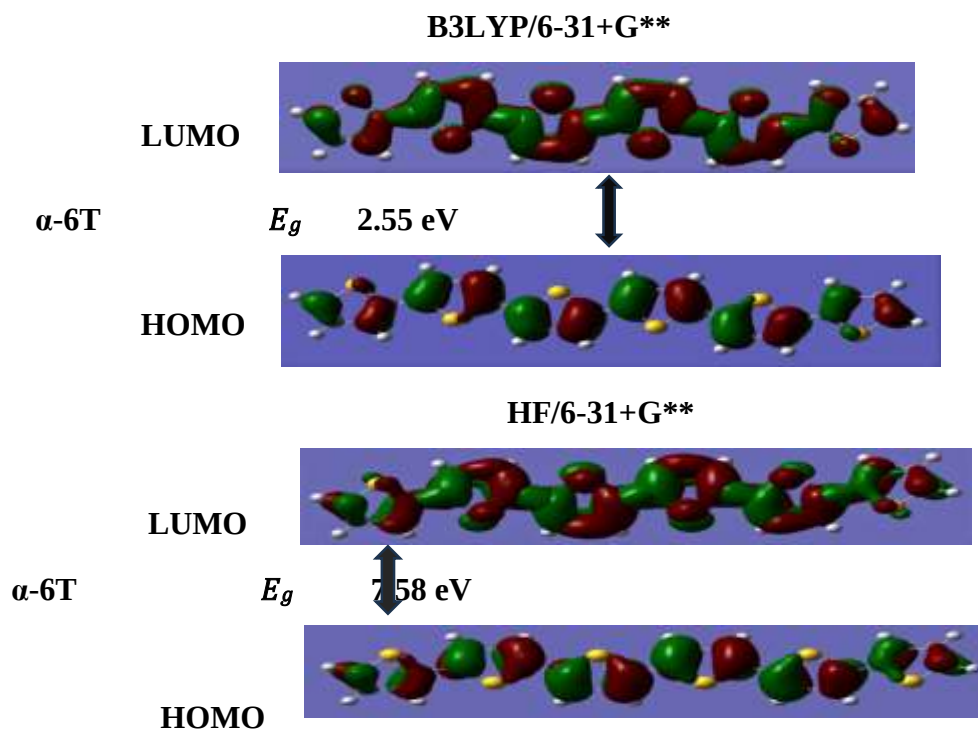


Figure 3.2 : Coubes 3D HOMO et LUMO de l' α -5T et l' α -6T

Dans ce chapitre, il était question pour nous d'interpréter les différents résultats des simulations numériques issus des calculs effectués en utilisant les méthodes ab initio (HF) et DFT (B3LYP et HSE1HPBE) tour à tour au niveau de la base 6-31+G**, implémentées dans le code Gaussian 09W. Tout compte fait, il en ressort que les diverses propriétés physico-chimiques de la molécule de l' α -sexithiophène et l' α -quinquethiophène varient considérablement en fonction de la méthode de calcul utilisée.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

En définitive, le travail qui a été soumis à notre appréciation portait sur : « Modelling and designing of π -conjugated polymers for organic electronics ». L'idée de base ici est principalement la détermination des propriétés d'optique non linéaire, thermodynamiques, optoélectroniques, les propriétés électroniques et les descripteurs de réactivité de nos molécules en utilisant les méthodes Ab-initio (HF) et DFT (B3LYP et HSE1HPBE). Dans le but de résoudre le problème posé, nous avons subdivisé ce travail en trois chapitres :

Le chapitre 1 nous renseigne sur les généralités des molécules de l' α -sexithiophène et l' α -quinquethiophène. Il en ressort que ces composés dérivent des α -oligothiophènes non substitués et qu'ils possèdent des propriétés optiques et électroniques très importantes. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines : industriel, sécuritaire, télécommunication, biomédical et dans le domaine photovoltaïque.

Le chapitre 2 nous renseigne sur les méthodes de calcul de structure électronique utilisées dans le cadre de ce travail. Nous avons utilisé deux approches systématiques, Ab-initio (HF) et DFT (B3LYP et HSE1HPBE) avec la base 6-31+G** dans Gaussian 09W, un code de calcul au sein duquel sont implémentées ces différentes méthodes. Avant cela, nous avons tout d'abord fait recours au logiciel de construction et de visualisation GaussView 6.0, pour représenter la molécule et définir les paramètres d'entrée de nos calculs. Ce dernier nous a également permis de donner une interprétation claire des résultats obtenus.

Le chapitre 3 est consacré aux interprétations des résultats des simulations numériques dont certains sont comparés à ceux retrouvés dans la littérature. Nous avons tout d'abord ressorti les paramètres géométriques de nos molécules dont les écarts relatifs ou facteurs de correspondances étaient inférieurs à 5%, montrant ainsi que les structures de ces molécules sont approximativement semblables à celles que l'on retrouve dans la littérature. Il est à noter que la structure stable est obtenue en utilisant la HSE1HPBE/6-31+G**, celle qui nous donne l'énergie la plus basse. Ensuite, nous avons remarqué que malgré la faible valeur du moment dipolaire de l' α -quinquethiophène, elle peut être utilisée comme potentiel candidat dans l'optique non linéaire à cause son hyperpolarisabilité qui est supérieure à celle de l'urée ce qui n'est pas le cas de l' α -sexithiophène. Les descripteurs de la réactivité globale montrent que nos molécules sont plus réactives. D'autre part, l'énergie, l'écart énergétique HOMO-LUMO donne des valeurs du gap énergétique très faible (<3 eV), ce qui suggère que nos molécules puissent être utilisées comme

semi-conducteur afin d'améliorer la performance des dispositifs électroniques. Les valeurs élevées de l'indice de réfraction indiquent qu'elles peuvent être sollicitées dans l'optique, la photonique et dans la fabrication des verres ophtalmiques.

En perspective, concernant les molécules étudiées et au vu des résultats précédents, il serait souhaitable d'affiner notre étude sur le point qui suit :

- Doper la molécule α -6T avec le C_{60} en fin d'améliorer ses propriétés

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] « K. S. Kwok and J. C. Ellenbogen, "Moletronics : future electronics," *Materials Today*, vol. 5, no. 2, pp. 28–37, 2002. (R1) ».
- [2] « J. M. Tour, W. A. Reinert, L. Jones, T. P. Burgin, C.-W. ZHOU, C. Muller, M. Deshpande, and M. A. Reed, "Recent advances in molecular scale electronics," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 852, no. 1, pp. 197–204, 1998. »
- [3] « G. E. Moore, "Gramming more components onto integrated circuits," *Electronics*, vol. 38, p. 8, 1965. »
- [4] « R. MILCENT, *Chimie organique : Stéréochimie ;entités réactives et reactions* , EDP Sciences , les Ulis)2007)p124 ».
- [5] « S. Etienne, L. David , *Introduction à la physique des polymères* ,Dunod ,Paris(2002) ».
- [6] « Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K; Heeger, A.J.;J. Chem.Soc.,Chem. Commun. 1977,p (16), 578. ».
- [7] « H. Shirakawa, E. J Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 578; b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098. »
- [8] « J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* 1990, 347, 539. »
- [9] « X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1832, b) A. Faccetti, *Chem. Mater.* 2011, 23, 733; c) A. J. Heeger, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 2354. 4. A. J. Attias, *Techniques de L'ingénieur*, dossier E1862. »
- [10] « Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2574 »
- [11] « Wu, H.; Ying, L.; Yang, W.; Cao, Y. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 3391. »
- [12] « Zhao, Y.; Guo, Y.; Liu, Y. *Adv. Mater.* 2013, 25, 5372. »
- [13] « Plante, M.-P.; Bérubé, È.; Bissonnette, L.; Bergeron, M. G.; Leclerc, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 4544. »
- [14] « A. Aviram, "Molecular electronics-science and technology," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 852, 19 ».
- [15] « H. Bao, "Modeling of electronic transport in molecular-scale devices," 2015. »
- [16] « P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, "Carbon-based electronics," *Nanoscience and Technology : A Collection of Reviews from Nature Journals*, pp. 174 ».
- [17] « M. Wielopolski, "Electron transfer systems," in *Testing Molecular Wires*, pp. 99–172, Springer, 2010. »
- [18] « C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, "Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices," *Nature*, vol. 408, no. 6812, pp. 541–548, 2000. »
- [19] « KÖNIG, Karsten et OSTENDORF, Andreas. *Optically induced nanostructures: biomedical and technical applications.* 2015. ».
- [20] « A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers," *Chemical physics letters*, vol. 29, no. 2, pp. 277–283, 1974. »
- [21] « G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap," *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982. »
- [22] « C. Muller, J. Van Ruitenbeek, and L. De Jongh, "Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction," *Physica C : Superconductivity*, vol. 191, no. 3-4, pp. 485–504, 1992. »

- [23] « fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques <http://www.cdc.gov/> consultée le 17/12/ 2012. »
- [24] « A.Rudge, I.Raistrick, S.Gottesfeld, J.P.Ferraris *Electrochim. Acta* 39, (1994) 273-287. »
- [25] « C.K.Chiang, Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett* ». »
- [26] « COSTA, José CS, LIMA, Carlos FRAC, GOMES, Lígia R., et al. Phase Stability Trend in Linear α -Polythiophene Oligomers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, no 47, p. 23543-23551. ».
- [27] « NAGAMATSU, Shuichi, KANETO, Keiichi, AZUMI, Reiko, et al. Corrélation du nombre d'unités de thiophène avec l'ordre structural et la mobilité du porteur dans les films α -oligothiophène pairs et impairs non substitués. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no 19, p. 9374-9378. ».
- [28] « KATZ, H. E. Organic molecular solids as thin film transistor semiconductors. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, vol. 7, no 3, p. 369-376. ».
- [29] « MELUCCI, Manuela, GAZZANO, Massimo, BARBARELLA, Giovanna, et al. Auto-organisation multi-échelle du semi-conducteur organique α -quinguethiophène. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, no 34, p. 10266-10274. ».
- [30] « S. P. Anthony, C. Delaney, S.Varughese, L. Wang, S. M. Draper, *CrystEngComm*, 13, (2011) pp6706–6711 ».
- [31] « C. K.Skylaris, “The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry”, (1999) ».
- [32] « P. Kireev. La physique des semi-conducteurs, Moscou: Mir, 1975. »
- [33] « M. Born und J. Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.*, 1927, volume 85, n°1457. »
- [34] « C. John Slater. A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys Rev.* , 1951, 81(3), pp. 385-390. »
- [35] « Dreizler R M and Gross E K U. 1990. *Density Functional Theory*, Springer- Verlag, Berlin. »
- [36] « Fock V A. 1930. *Z. Phys.* 61, 126. »
- [37] « C. Carel Johannes Roothaan. *New Developments in Molecular Orbital Theory*, *Rev. Mod. Physics*, 1951, 23(2), pp. 69-89. »
- [38] « O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Condens. Matter*, 12, 3060, *Phys. Rev. B* :, 1975. »
- [39] « L. Jeu Sham and W. Kohn. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133. »
- [40] « H. Llewellyn Thomas. The calculation of atomic fields, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1927, 23, pp. 542. »
- [41] « E. Fermi. Note on ionization potentials in the Thomas-Fermi theory, *Phys*, 1928, 48, p. 73. »
- [42] « W. Koch and M. Holthausen. “ ‘ A Chemist’s Guide to Densiy Functional Theory””, WileyVCH, Weinheim, ISBN , 2000, volume 29918, n°11, pp. 3-527. »
- [43] « [65] W. Kohn and P. Hohenberg. Inhomogeneous Electron gas, *Phys. Rev.*, 1964, 136, B864. ».
- [44] « M. Martin Richard. *Electronic structure : Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, UK, 2004. »
- [45] « A. Rouabhia. Thèse de Magister “ ‘ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn,Al,Ga,et Sn)”, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, 2010. »

- [46] « J. Berni Alder and M. David Ceperley. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method,» *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45, volume 566. »
- [47] « H. Seymour Vosko, L. Wilk and M. Nusair. Can. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *J. Phys.*, 1980, 58, p. 1200. »
- [48] « I. Bengt Lundqvist and L. Hedin. Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys. C*, 1971, p. 2064. »
- [49] « L. Victor Moruzzi, J. Janak and A. Williams. Calculated Electronic properties of metals, Pergamon, New York, 1978. »
- [50] « A. Zunger, P. John Perdew. Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems, *Physical Review B*, 1981, volume 23, n°110, p. 5048. »
- [51] « G. Boucekkine. Méthodes de la chimie quantique, TI, AF6050, 2007. »
- [52] « Sun, Haitao et Jochen Autschbach. « Écarts d'énergie électronique pour les oligomères et polymères π -conjugués calculés avec la théorie fonctionnelle de la densité. » *Journal of Chemical Theory and Computation* 10.3 (2014): 1035-1047. ».
- [53] « VALENCIA, Diego, WHITING, Gareth T., BULO, Rosa E., et al. Protonated thiophene-based oligomers as formed within zeolites: understanding their electron delocalization and aromaticity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, vol. 18, no 3, p. 2080-2086. ».
- [54] « R. A. Kamsi Yossa, W. G. Ejeh, Y. A. Tadjouteu, C. A. Njeumen, F. Tchoffo et J. M. B. Ndjaka. Computational study of reactivity and solubility of Rubescin D and E molecules in gas phase and in solvent media using Hartree-Fock and DFT methods. *Chinese Journal of Physics* 60 (2019) 1-11. »
- [55] « J.B. Fankam, G.W. Ejeh, F. Tchangnwa Nya, J.M.B. Ndjaka, Theoretical investigation of the molecular structure, vibrational spectra, thermodynamic and nonlinear optical properties of 4, 5- dibromo-2, 7dinitro- fluorescein, *Opt. Quant. Electron.*, 52, (2020) 292 ».
- [56] « C. Bosshard, M. Bosh, I. Liakatas, M. Jager and P. Gunter. Second-order nonlinear optical organic materials: recent developments, Springer, Berlin, 2000. »
- [57] « G. Wilson. Ejeh, S. Nouemo, F. N. Tchangnwa and J. M. Ndjaka. Modeling of the electronic, optoelectronics, photonic and thermodynamics properties of 1,4-bis(3-carboxyl-3-oxo-prop-1-enyl) benzene molecule, *J IRAN CHEM SOC* (2016) 13:2039–2048. DOI 10.1007/s13738-016-0921-z ».
- [58] « EJUJ, Geh Wilson, NOUEMO, Samuel, NYA, F. Tchangnwa, et al. Modeling of the electronic, optoelectronics, photonic and thermodynamics properties of 1, 4-bis (3-carboxyl-3-oxo-prop-1-enyl) benzene molecule. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2016, vol. 13, p. 2039-2048. ».
- [59] « J.B. Fankam Fankam, G.W. Ejeh, F. Tchangnwa Nya, J.M.B. Ndjaka, Study of electronic structure, optoelectronics, linear and nonlinear optical properties and chemical descriptors of dibromodinitrofluorescein isomers in gas phase and solvent media using ab initio and DFT methods, *Chin. J. Phys.* (2020) ».
- [60] « Y. Mary Sheena, Y. Mary Shyma, S. Goncagül et B. Sarojini. Conformational analysis and quantum descriptors of two bifonazole derivatives of immense anti-tuber potential by using vibrational spectroscopy and molecular docking studies, 2020. »

TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS	iii
RESUME.....	v
ABSTRACT	vi
SOMMAIRE	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES ABREVIATIONS	x
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1. GENERALITES SUR LES POLYMERES π - CONJUGUES	3
1.1.1. Polymères et polymères conducteurs.....	3
1.1.1.1. Polymères	3
1.1.1.2. Polymères conjugués ou conducteurs	5
1.1.2. Brève histoire sur les polymères π -conjugués et leurs évolutions	7
1.1.3. Définition et propriétés des polymères π -conjuguées.....	11
1.1.4. Application des polymères π -conjugués	11
1.2. L'ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE (MOLÉCULAIRE).....	12
1.2.1. Motivation.....	12
1.2.2. Définition de l'électronique moléculaire	13
1.2.3. Contexte et développement.....	13
1.3. POLYTHIOPHE	15
1.3.1. Le Thiophène	15

1.3.2. POLYTHIOPHENE.....	15
1.4. LES α -OLIGOTHIOPHENES ET QUELQUES EXEMPLES.....	17
1.5. GÉNÉRALITÉS SUR L'A-SEXITHIOPHÈNE (A-6T).....	18
1.5.1. Propriétés structurales.....	19
1.5.2. Synthèse de l' α -sexithiophène	19
1.6. GÉNÉRALITÉ SUR L'A-QUINQUETHIOPHÈNE (A-5T)	20
1.6.1. Propriétés structurales.....	20
1.6.2. Synthèse de α -Quinquethiophène	20
1.7. QUELQUES DISPOSITIFS À BASE D'OLIGOTHIOPHÈNES	21
1.7.1. Les diodes électroluminescentes (OLED).....	21
1.7.2. Les cellules photovoltaïques	22
1.7.3. Les transistors à effet de champ organiques (OFET).....	23
CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE NUMERIQUE	24
2.1. EQUATION DE SCHRÖDINGER	24
2.2. MÉTHODE AB INITIO.....	26
2.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	26
2.2.2. Méthode de Hartree.....	28
2.2.3. Méthode de Hartree-Fock	29
2.3. PROBLÈME DE CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE, DÉFICIT DE LA MÉTHODE DE HARTREE-FOCK	33
2.4. LES MÉTHODES POST-HARTREE-FOCK (TRAITEMENT DE LA CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE)	34
2.5. THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ OU DFT (DENSITY FUNCTIONAL THEORY).....	35
2.5.1. La densité électronique	36

2.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	37
2.5.2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	37
2.5.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	38
2.5.3. Le Modèle de Thomas-Fermi.....	39
2.5.4. Les équations de Kohn et Sham.....	40
2.5.5. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation	42
2.5.5.1. Approximation de la densité locale	42
2.5.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	43
2.6. CHOIX D'UNE FONCTIONNELLE	44
2.7. LES BASES DE CALCULS	45
2.7.1. Définition	45
2.7.2. Les bases 3-21G et 6-31+G**	45
2.8. ALGORITHME GENERALE DE LA DFT	46
2.9. DÉTAIL DES CALCULS.....	47
2.10. LE CODE DE CALCUL GAUSSIAN 09W ET L'INTERFACE GRAPHIQUE GAUSS VIEW 6.0	48
CHAPIRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	51
3.1. STRUCTURES MOLECULAIRES	51
3.1.1. Structures molécules	51
3.1.2. Longueurs de liaisons	52
3.2. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES.....	53
3.2.1. Gap énergétique	53
3.2.2. Descripteurs des réactivités globales	54
3.3. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES NON LINÉAIRES.....	57
3.4. PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES	59

3.5. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES.....	61
3.6. ANALYSE DES ORBITALES FRONTIÈRES : COURBES 3D HOMO ET LUMO	62
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	65
REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES.....	67
TABLE DES MATIERES	70