

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Melle
LAIDI MIMOUNA

Master

Filière : Physique
Spécialité: Nano Physique

Sujet :

**Etude numérique du transport électronique dans le poly
thiophène à l'échelle nanométrique**

Soutenu le : 26/06/2018

Devant le jury :

| | | |
|----------------------------------|------------------|---------------------|
| M^r . A. Kadari | Président | UNIV .Tiaret |
| M^r .A. Adjadj | Examineur | UNIV .Tiaret |
| M^r .A. Larabi | Encadreur | UNIV .Tiaret |

REMERCIEMENTS

A mon encadreur Mr LARABI abd elkrim

J'adresse mes sincères remerciements pour j'avoir encadré et pour ses encouragements, sa compréhension et sa disponibilité, ses conseils, et sa sens de former et informer pendant toute la réalisation de ce travail.

J'ai pu apprécier vos qualités humaines, croyez monsieur, à mes profond respect, à me gratitude et mes sentiments de haute estime.

A mes membres de jury

Mr A. KADARI

Mr A.ADJADJ

Je vous exprime mes vifs remerciements et je vous témoigne me connaissance et mes respects.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire de physique.

DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail :
A ma très chère mère et à mon cher
Père qui ne cessent de me soutenir dans
Tous les domaines de la vie
Particulièrement mes études.
Ainsi que ce travail à mes maitres
De primaire, de moyenne, de secondaire
Et d'universitaire je vous dis mille
Fois merci.
A mes frères et sœurs
A tous mes amis
A tous ceux qui me sont chers
Et proches.*

LAIDI Mimouna

Table des matières

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| Remerciement | |
| Dédicace | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des symboles | |
| Introduction générale..... | 01 |
| Chapitre I : Matériaux organiques conjugués | |
| I.1 Introduction..... | 02 |
| I.2 Les polymères conjugués semi-conducteurs..... | 02 |
| 1.2.1 Structure chimique..... | 02 |
| 1.2.2 Les structures électroniques de quelques polymères conjugués..... | 03 |
| I.3 Les polymères conducteurs..... | 07 |
| 1.3.1 Le processus de "dopage"..... | 07 |
| I.4 Les porteurs de charges : solitons, polarons, bipolarons..... | 08 |
| I.5 Les applications..... | 10 |
| I.5.1 conversion photovoltaïque..... | 11 |
| I.5.2 Autres applications..... | 11 |
| I.5.2.1 Dispositif électro chrome..... | 11 |
| Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT | |
| II.1. Introduction..... | 13 |
| II.2 L'équation de Schrödinger..... | 13 |
| II.3 Approximation de Born-Oppenheimer..... | 15 |
| II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock..... | 16 |
| II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)..... | 18 |
| II.5.1 Introduction..... | 18 |
| II.5.2 Les débuts de la DFT..... | 19 |
| II.5.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité..... | 19 |
| II.5.4 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)..... | 20 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.6 Equations de Kohn et Sham..... | 21 |
| II.7 Résolution de l'échange et de corrélation..... | 22 |
| II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)..... | 22 |
| II.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)..... | 23 |
| II.7.3 Approximation de Ceperly et Alder..... | 23 |
| II.7.4 Approximation de Hedin et Lunqvist..... | 24 |
| II.8 Le théorème de Khon et Hohnenberg..... | 25 |
| II.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule..... | 25 |
| II.10 La self consistance dans les calculs de la DFT..... | 26 |
| II.11 Le transport dans des systemes hors equilibre..... | 27 |
| II.11.1 Les fonctions de Green hors équilibre(NEGF) pour des systèmes ouverts..... | 27 |
| II.11.2 L'état Stationnaire et self-consistent procédure..... | 30 |
| II.11 Conclusion..... | 32 |
| Chapitre III : Discussion et interprétation des résultats | |
| III.1 Introduction..... | 33 |
| III.2Historique | 33 |
| III.3 Structure chimique du polythiophène..... | 34 |
| III.3.1 Structure du thiophène..... | 35 |
| III.3.2 Structures étudiées | 36 |
| III.4 Les détails de calcul..... | 37 |
| III.4.1 Le code SIESTA..... | 37 |
| III.4.2 Les pseudo-potentiels..... | 38 |
| III.5 La convergence de l'énergie totale du système | 39 |
| III.5.2 Le Nombre de points K..... | 39 |
| III.6 Le volume de la structure à l'équilibre | 41 |
| III.7. Bandes d'énergie..... | 42 |
| III.8Les propriétés électroniques du polythiophène..... | 43 |
| III.8.1 Structure de bandes d'énergie..... | 43 |
| III.8.2 Densité d'états électroniques de poly thiophène..... | 44 |
| III.9 Etude de transport..... | 46 |

| | |
|----------------------------------------------|----|
| III.9.1 description du dispositif | 46 |
| III.9.2 Transport à l'état d'équilibre | 47 |
| III.9.3 Transport hors équilibre..... | 48 |
| III.10 Conclusion | 50 |

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I-1 : Digramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyène conjugués..... | 05 |
| Figure I-2 : Poly(acétylène) à l'état fondamental dégénéré..... | 06 |
| Figure I-3 : Poly(thiophène) à l'état fondamental non dégénéré..... | 06 |
| Figure I-4 : Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé ; (b) polymère conjugué dopé : sel conducteur (polymère chargé et le dopant)..... | 07 |
| Figure I-5 : Mécanisme de dopage avec création de solitons pour le trans-poly (acétylène) (système dégénéré)..... | 09 |
| Figure I-6 : Représentation schématique de quasi particule : polarons et bipolarons du poly thiophène (système non dégénéré)..... | 10 |
| Figure I.7 principe de fonctionnement d'un dispositif électronique..... | 12 |

Chapitre II

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 27 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|

Chapitre III

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure III.1: a - Structure parfaite de la chaîne du polythiophène b - Les deux configurations possibles du polythiophène..... | 34 |
| Figure III.2 : Unité de répétition monomère de polythiophène non substituée. Les étoiles indiquent les groupes de terminaison de la chaîne polymère..... | 35 |
| Figure III.3 : Représentation schématique de la structure PT étudié..... | 36 |
| Figure III.4: Schémas représentant : (à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) le pseudo potentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo-fonctions d'onde se rejoignent est désigné par r_c | 38 |
| Figure III.5: Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA..... | 40 |
| Figure III.6 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction de l'énergie de Cutoff en utilisant la LDA..... | 41 |
| Figure III.7 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Poly thiophène... | 42 |
| Figure III.8 : Structure de bandes et densité d'état total de polythiéphène, obtenue par l'approximation LDA..... | 43 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure III.9 Densités d'états totale et partielle pour chaque canal s,p,d du polythiophène. | 45 |
| Figure III.10 : représentation de dispositif utilisé pour calculer le transport..... | 46 |
| Figure III.11 : La densité d'états totale (la ligne noire) le coefficient de transmission (la ligne rouge)..... | 48 |
| Figure III.12 : Le courant en fonction de la tension de polarisation v_b de la jonction du polythiophène..... | 49 |
| Figure III.13 : Diagramme de niveaux d'énergie électrode -molécule- électrode quand l'électrode gauche est porté à une polarisation négative et l'électrode droite est porté à une polarisation positive..... | 50 |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I-1 : Structures chimiques de quelques familles de polymères conjugués..... | 03 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|

Chapitre III

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau III.1: choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour polythiophène... | 40 |
| Tableau III.2: Les propriétés structurales du Polythiophène, volume minimal V_0 paramètre du réseau d'équilibre a_0 | 42 |
| Tableau III.3 : Les valeurs des importants gaps (en eV) et la hauteur de la bande de valence (HOMO) (en eV) pour polythiophène avec la LDA aux points spéciaux..... | 44 |

Liste des symboles

- 1 i désigne le nombre imaginaire pur fondamental,
- 2 \vec{r} le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.
- 3 $V(\vec{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point r .
- 4 $\vec{\nabla}$ le vecteur gradient dont les trois composantes sont: $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$. m la masse de la particule.
- 5 Φ_i potentiel de Coulomb obtenu par l'équation de Poisson
- 6 ϕ_α sont les fonctions de base, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients du développement.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

Les polymères conjugués ont suscité un intérêt croissant durant ces deux dernières décennies, grâce à leurs propriétés spécifiques électriques et optiques. En effet, ils combinent les propriétés des polymères à savoir leur facilité de mise en œuvre avec celles des semi-conducteurs en l'occurrence, l'absorption et l'émission de la lumière ainsi qu'une possible variation de leur conductivité. Ceci les rend des bons candidats pour les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques.

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

Le deuxième chapitre est consacré aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec les deux approximations la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA). En outre, ce chapitre décrit les étapes du calcul permettant d'obtenir l'expression du courant. Alors les méthodes dites *ab initio*, permettant le calcul d'une structure électronique à partir de ces données, existent, et sont notamment dérivées du calcul de l'état fondamental par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des extensions de cette théorie, ou son couplage avec la méthode de fonction de Green hors équilibre permettent quant à elles le calcul des états excités, des interactions entre électrons, ou entre les électrons et les vibrations du réseau cristallin. Ces méthodes s'appliquent aujourd'hui avec succès à la prédiction de ces propriétés, pour une vaste gamme de système allant jusqu'à des tailles de quelques centaines d'atomes, soit une taille comparable aux configurations effectivement obtenues par les expérimentateurs du transport. Le couplage entre ces méthodes et les calculs de transport quantique devient alors un enjeu primordial.

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

Chapitre I

Matériaux organiques conjugués

1.1 Introduction

L'évolution des polymères conducteurs organiques est amorcée par la découverte en 1977 du poly acétylène, un polymère organique conjugué, par le professeur Shirakawa et al [1]. Le poly acétylène peut être rendu conducteur après exposition à des vapeurs de brome ou d'iode [1]. Les études spectroscopiques qui ont suivi cette découverte ont montré sans aucune ambiguïté qu'il s'agissait d'une réaction d'oxydoréduction. Elle consistait à la transformation des chaînes polymères neutres en poly carbocations avec une insertion simultanée d'un nombre précis d'anions Br^{3-} ou I^{3-} entre les chaînes du polymère pour neutraliser la charge positive imposée au polymère [2]. Le poly acétylène montrait alors une conductivité de 105 S/m. Par comparaison, le téflon a une conductivité de 10^{-16} S/m et l'argent 6.107 S/m. Cette découverte suscitera l'intérêt de la communauté scientifique et ouvrira la voie à des matériaux associant à la fois des propriétés typiques des polymères comme leur facilité de mise en œuvre, stabilité environnementale, résistance à la corrosion, un faible coût de synthèse et les propriétés de conduction des métaux. Cet engouement permettra un progrès rapide dans le domaine des polymères conducteurs pour aboutir à l'attribution du prix Nobel de chimie en 2000 aux professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa. La majorité des polymères conjugués sont dans leur état neutre des semi-conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10^{-12} S/m à 10^{-7} S/m. Ces polymères semi-conducteurs trouvent leur application en tant que couche active dans des dispositifs de type diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques, transistors, capteurs ou mémoire en remplacement des semi-conducteurs inorganiques. Cependant, la conductivité de ces polymères peut être augmentée comme dans le cas du polyacétylène, après oxydation ou réduction du polymère associée à l'insertion d'un contre-ion. Cette opération est souvent appelée par abus de langage, par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, "dopage". Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux (105 S/m pour les meilleurs polymères conducteurs) [3], [4]. Ces polymères sont dits « Intrinsèques » (PCI) par opposition aux polymères conducteurs « Extrinsèques » qui sont des matériaux composites contenant des particules conductrices (carbone ou métaux).

1.2 Les polymères conjugués semi-conducteurs :

1.2.1 Structure chimique

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

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

Chapitre 1 : Matériaux organiques conjugués

polyfurane ;

- systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

Le Tableau I-1 regroupe quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

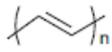
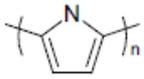
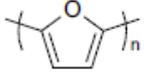
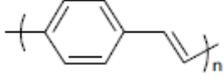
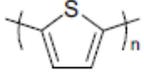
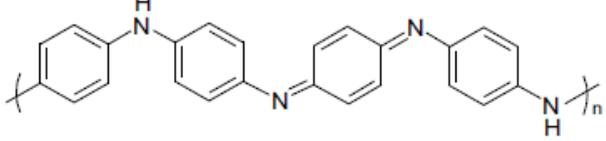
| <i>Famille des polymères</i> | <i>Exemple</i> |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Poly(acétylène) |  |
| Poly(pyrrole) |  |
| Poly(p-phénylène) |  |
| Poly(furane) |  |
| Poly(p-phénylène vinylène) |  |
| Poly(thiophène) |  |
| Polyaniline |  |

Tableau I-1 : Structures chimiques de quelques familles de polymères conjugués

1.2.2 Les structures électroniques de quelques polymères conjugués

Pour comprendre la particularité de la structure électronique des polymères conjugués semi-conducteurs, nous étudierons comme exemple le poly (acétylène) qui est un polymère conjugué simple. Aussi depuis sa découverte, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.

Les atomes de carbone de la chaîne polymère du poly (acétylène) sont hybridés sp^2 et possèdent un électron de valence non apparié dans une orbitale $2p_z$. Le recouvrement ou la conjugaison de ces orbitales va créer une "super orbitale" s'étendant tout au long de la chaîne (orbitale supramoléculaire). Des électrons pourront se déplacer dans cette orbitale, donnant naissance à des phénomènes de conduction électronique le long de la molécule. Cependant, la délocalisation des électrons p du poly (acétylène) n'est généralement pas homogène. En effet, les liaisons doubles sont plus courtes que les liaisons simples car elles

Chapitre 1 : Matériaux organiques conjugués

sont plus fortes. (Si une liaison double est «affaiblie», le réseau subira une distorsion appelée distorsion de Peierls).

La chaîne du poly (acétylène) peut exister sous deux formes équivalentes :



Soit une barrière de potentiel séparant ces deux formes (voir Figure I-2) qui sera expliquée à la fin de ce paragraphe). A température ambiante l'énergie d'agitation thermique est supérieure à la barrière de potentiel ce qui rend symétriques les deux liaisons et donne une certaine conductivité à la chaîne. Mais à basse température, la chaîne subira une distorsion qui la rend dissymétrique et isolante: c'est la transition de Peierls. Ce dernier a montré qu'une chaîne unidimensionnelle hypothétique d'atomes de sodium équidistants était instable et subirait une transition métal-isolant à basse température en changeant l'espacement entre les différents atomes. Cette distorsion structurale entraîne l'ouverture d'une bande d'énergie interdite ("gap") entre les niveaux d'énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) qui correspond au niveau électronique liant p [bande de valence par analogie aux semi-conducteurs inorganiques (BV), elle est pleine à température nulle] et le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) correspondant au niveau électronique antiliant p* [bande de conduction (BC), elle est vide à température nulle]. Dans le cas de l'éthylène la longueur de la conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux p et p*. En augmentant la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue et lorsque la longueur de la chaîne devient grande (limite de la chaîne infinie), il devient impossible de distinguer les niveaux d'énergie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises (Figure I-1).

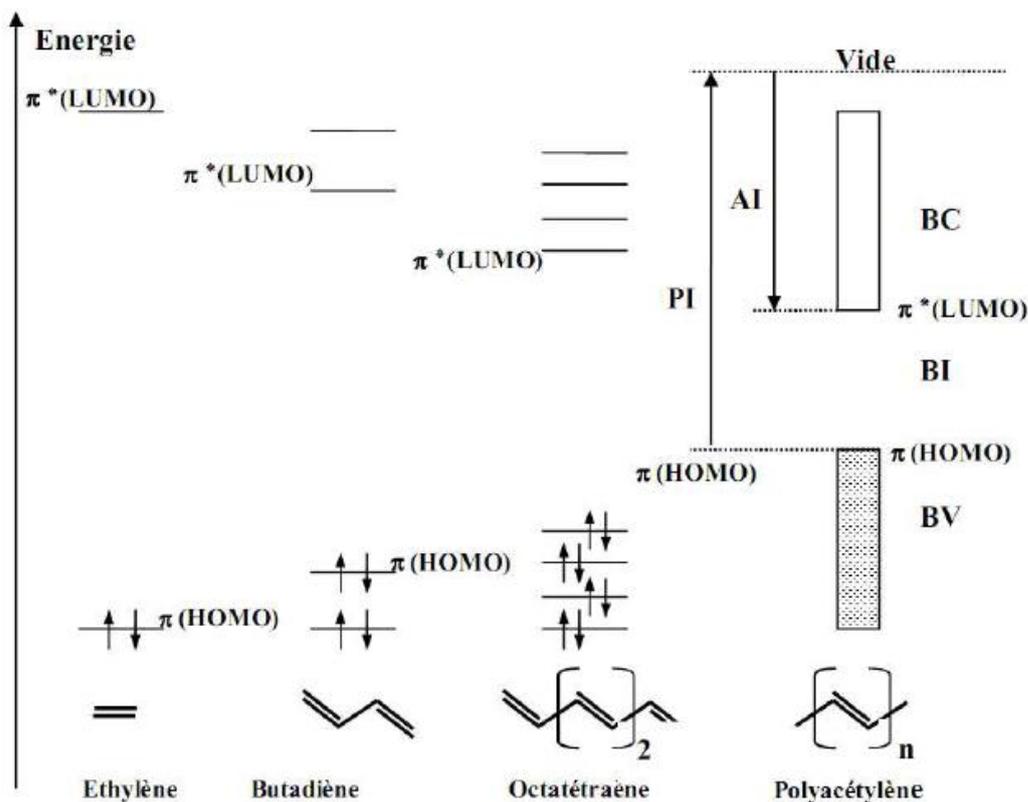


Figure I-1 : Digramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyène conjugués

La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite ou «gap» en anglais. Elle est caractérisée par sa largeur notée E_g . On peut la définir aussi comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI) (l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO) et l'affinité électronique (AE) (l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO). Rappelons que pour un isolant ou un semi conducteur, la bande de valence est complètement remplie. Cependant, des stimulations thermiques ou optiques peuvent propulser des porteurs de charge vers la BC dans le cas des semi-conducteurs dont l' E_g est comprise seulement entre 0 et 3 eV. Alors qu'elle est supérieure à 4 eV dans le cas des isolants, ce qui rend l'excitation par voie thermique des porteurs de charge dans la BC très difficile. Pour un métal, la BC est partiellement remplie L'énergie de Fermi E_F peut être définie comme le niveau de plus haute énergie occupée par les électrons du système à $T=0$ K.

Les polymères conjugués peuvent être classés selon leur état fondamental en deux grandes catégories à savoir l'état fondamental dégénéré et l'état fondamental non dégénéré.

➤ L'état fondamental dégénéré

Il s'agit de deux structures différentes d'un polymère ayant pourtant la même énergie. C'est le cas du poly (acétylène) qui a deux structures (1) et (2) différentes, mais elles ont les mêmes niveaux énergétiques (Figure 1-2).

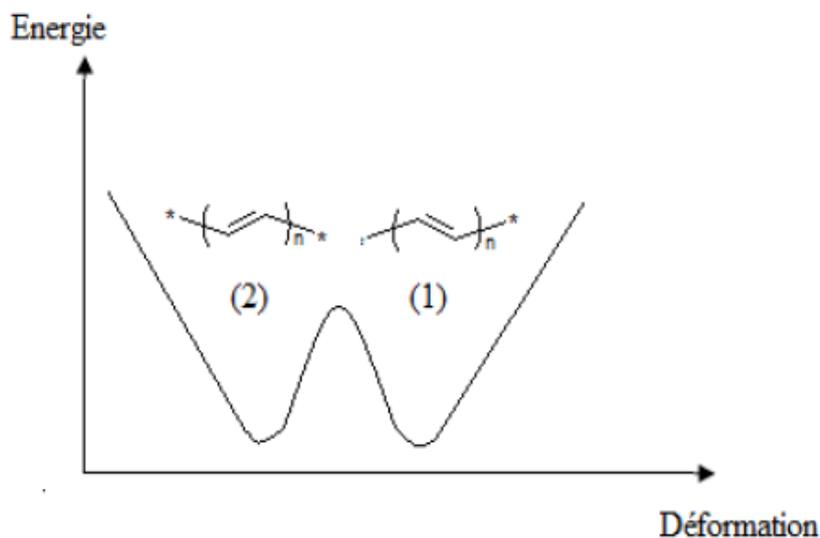


Figure I-2 : Poly (acétylène) à l'état fondamental dégénéré

➤ L'état fondamental non dégénéré dans les polymères

Il s'agit de deux configurations résonantes d'un polymère, mais ayant deux énergies différentes. C'est le cas pour la forme aromatique (1) et quinoïdique (2) pour le poly (thiophène) (Figure 1-3). Ce cas correspond à la majorité des polymères conjugués.

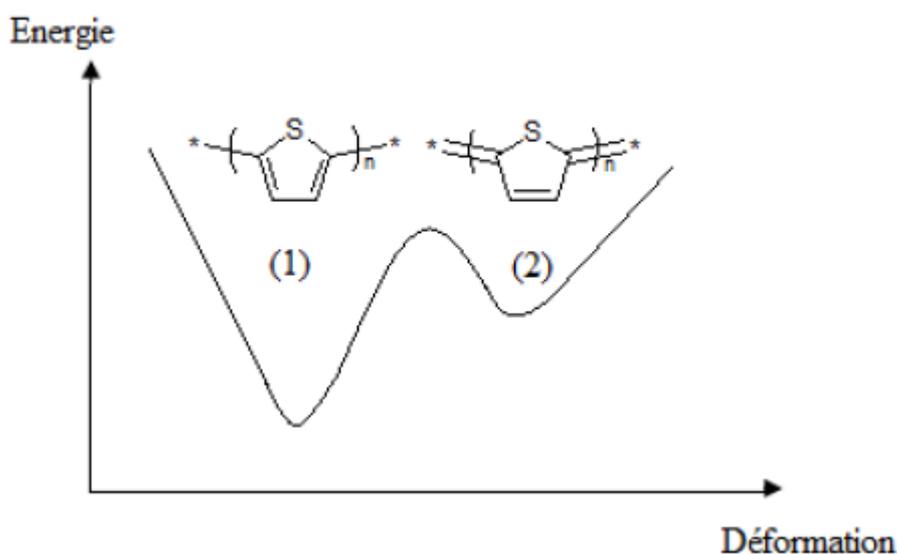


Figure I-3 : Poly (thiophène) à l'état fondamental non dégénéré

On peut rendre ces polymères semi-conducteurs conducteurs, en effectuant une opération appelée dopage, c'est ce que nous allons voir par la suite.

1.3 Les polymères conducteurs :

1.3.1 Le processus de "dopage"

Le dopage des semi-conducteurs inorganiques consiste à l'introduction d'impuretés donneuses (dopage n) ou accepteuses (dopage p) dans les matériaux par substitution des atomes d'origine. Ce qui se traduit par l'adjonction d'un électron dans la BC (dopage n) ou d'un trou dans la BV (dopage p), car le réseau cristallin est très rigide.

Dans le cas des semi-conducteurs organiques on parle également de "dopage" par abus de langage.

Le "dopage" consiste en l'oxydation ou la réduction du polymère associée à l'insertion d'un contre-ion. Ce phénomène de "dopage" dans les semi-conducteurs organiques consiste à introduire des molécules liées à la chaîne polymère par transfert de charge ce qui engendre une déformation locale avec l'apparition d'un niveau d'énergie sur lequel l'électron ou le trou viennent se placer. On dit qu'il y a formation d'un polaron. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les molécules "dopantes" sont introduites en grande quantité (30 % dans le cas de la poly aniline). Le "dopage" des matériaux organiques peut se faire par plusieurs méthodes parmi lesquelles on cite :

- dopage chimique ;
- dopage électrochimique ;

Le "dopage" chimique se fait par des réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes des polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères, cependant le "dopant" maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre -ion (Figure I-4).

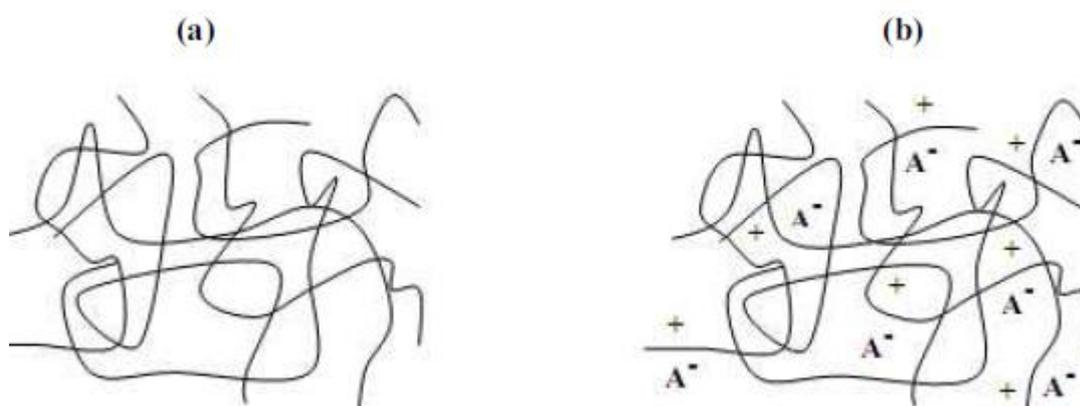


Figure I-4 : Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé ; (b) Polymère conjugué dopé : sel conducteur (polymère chargé et le dopant)

Le "dopage" chimique peut se faire aussi bien pour les systèmes moléculaires que polymériques, il est efficace mais difficile à contrôler. En effet, le taux de "dopage" introduit dans le matériau ne correspond pas toujours au taux de dopage souhaité. Toutes les étapes du processus de fabrication doivent être contrôlées avec précision pour obtenir un matériau très conducteur. Le dopage chimique a été le mécanisme utilisé dans la découverte des polymères conducteurs. Son utilisation dans le cas du trans-poly (acétylène) a permis de le rendre aussi conducteur que le cuivre.

Le "dopage" chimique peut aussi être effectué par des réactions acide-base comme dans le cas de la poly aniline. Le taux de "dopage" est généralement de l'ordre de 10 % à 30 %.

Pour le "dopage" électrochimique, l'électrode apporte les charges redox au polymère conducteur, alors que les ions diffusent à l'intérieur du polymère à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques. Le niveau de dopage est déterminé par la différence de potentiel entre le polymère conducteur et la contre électrode. Le taux de dopage est contrôlé par cette différence de potentiel ainsi que le temps de la réaction à l'équilibre électrochimique. Les deux types de dopages cités précédemment produisent des changements stables dans les polymères. Les conductivités électriques induites sont aussi permanentes tant que les porteurs de charges ne sont pas neutralisés chimiquement ou enlevés par "dédopage". Par ailleurs, il existe un autre type de dopage permettant l'augmentation de la conductivité des polymères, toutefois ce processus n'est pas fait par l'échange de charges. On l'appelle dopage secondaire. Il consiste à introduire des substances inertes qui permettent d'élever la conductivité d'un système dopé déjà une fois. L'introduction de solvants organiques va produire des changements divers dans les systèmes polymériques : changement dans la conformation de la chaîne, changement de la force des interactions entre le polymère et le contre-ion ou changements dans la morphologie. L'ajout d'un dopant secondaire permet d'améliorer l'empilement des chaînes qui favorise le transfert des charges entre les chaînes des polymères (conductivité inter-chaînes).

Dans les différents "dopages" cités auparavant, la nature du dopant et le taux de dopage pour les polymères conjugués engendrent des transitions isolant-conducteur voire même isolant métal.

1.4 Les porteurs de charges : solitons, polarons, bipolarons

L'injection d'une charge, positive (oxydation) ou négative (réduction), dans les polymères conjugués peut être associée à une déformation locale de la chaîne, polaron ou soliton pour le physicien, qui peut se propager tout au long de la chaîne conjuguée ou de

Chapitre 1 : Matériaux organiques conjugués

chaîne à chaîne, sous l'effet d'un champ électrique. Le défaut est créé par la perturbation apportée à l'alternance des simples et doubles liaisons, du fait de l'association de la molécule "dopante" à la chaîne polymère et du transfert de charge consécutif. Cette distorsion perturbe la structure électronique, et entraîne la création de nouveaux états énergétiques dans la bande interdite Eg. Comme il a été mentionné dans le paragraphe (I-1-2), les polymères conjugués peuvent avoir une structure dégénérée ou non dégénérée à l'état fondamental. Le premier cas correspond à la transe poly acétylène (Figure I-6) où le défaut créé par l'injection de charges (positive ou négative) est appelé soliton. Le soliton est chargé, ne possède pas d'extension spatiale finie et est donc délocalisé sur toute la chaîne conjuguée. La présence d'un soliton induit l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. Si deux solitons se trouvent sur la même chaîne conjuguée, ils n'entrent pas en interaction et restent indépendants. Le soliton peut être créé par une absorption de la lumière, ou par dopage, lors des procédés d'échange entre le polymère et le dopant (atome, molécule).

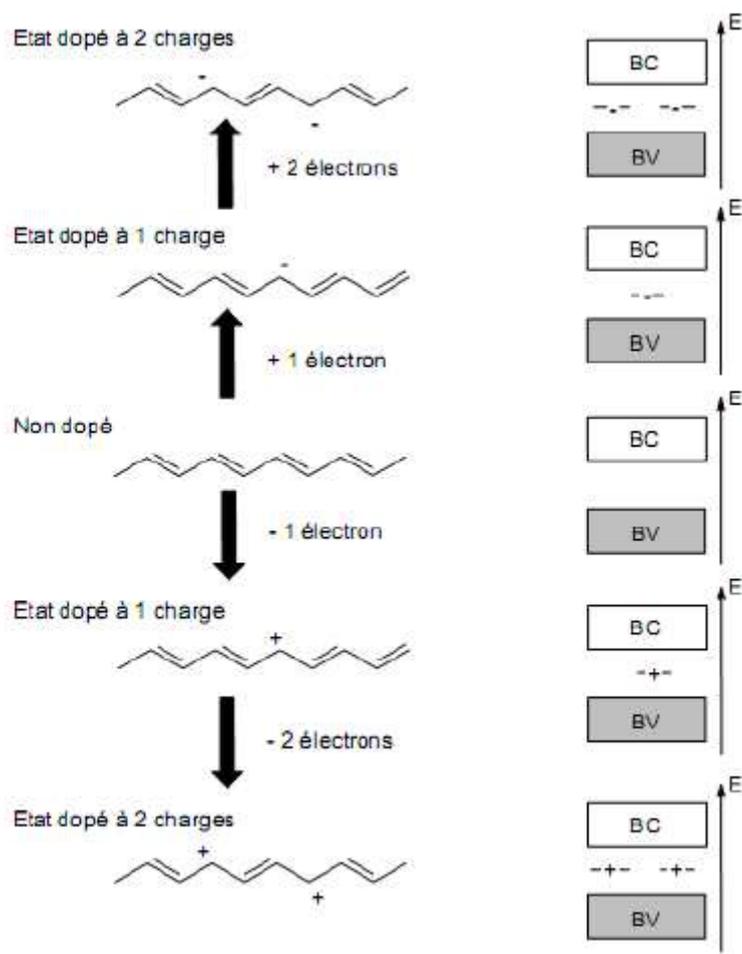


Figure I-5 : Mécanisme de dopage avec création de solitons pour le trans-poly(acétylène) (système dégénéré)

Cependant la majorité des polymères conjugués ont des structures non dégénérées à l'état fondamental. Par conséquent, dans ces systèmes, la formation de solitons engendra la conversion de la géométrie du polymère à une structure plus quinoïdique (Figure I-7). Ceci augmentera l'énergie totale de ces polymères. Cette augmentation de l'énergie va donc être proportionnelle à l'extension de la distorsion des liaisons. En d'autres termes, plus le polymère comporte des structures quinoïdiques, plus l'énergie totale augmentera. Il serait préférable énergétiquement de confiner la distorsion en réduisant la distance. Donc la configuration la plus stable comprendra deux défauts. Cette quasi particule est appelée polaron. Cette configuration correspond à deux nouveaux états dans la bande interdite. Si une seconde charge de même nature est injectée sur la même chaîne conjuguée, elles peuvent s'apparier pour former une nouvelle espèce de charge double et sans spin que l'on appelle bipolaron. Les configurations possibles sont illustrées par la Figure I-7. Dans certains matériaux, la combinaison de deux polarons en un bipolaron entraîne la diminution de l'énergie totale

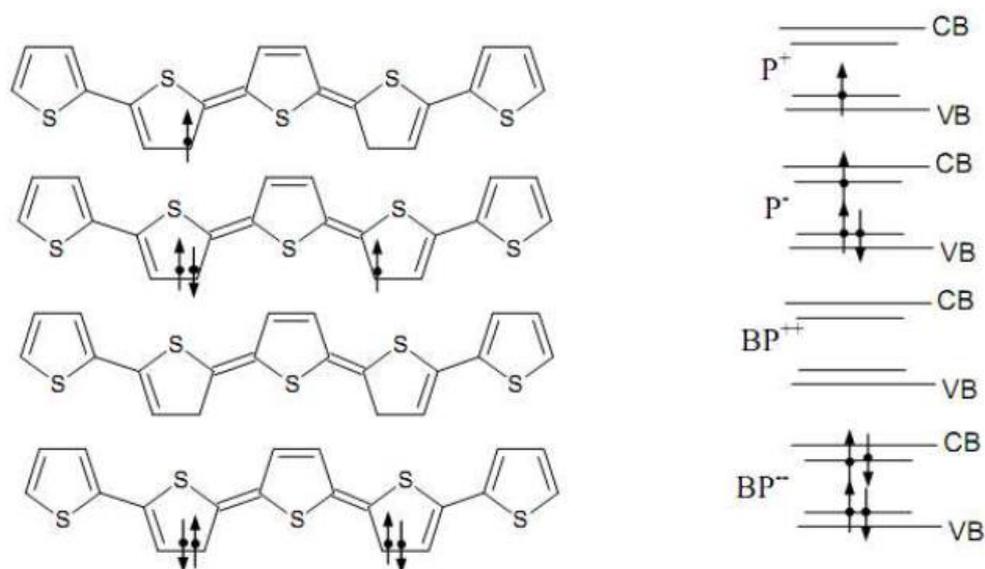


Figure I-6 : Représentation schématique de quasi particule : polarons et bipolarons du polythiophène (système non dégénéré)

1.5 Les applications :

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

1.5.1 conversion photovoltaïque

A l'état non dopé, le poly thiophène présente d'intéressantes propriétés semi-conductrices. Il a un coefficient d'absorption élevé ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ainsi la plupart des photons sont absorbés sur une faible épaisseur de quelques dizaines de nm. Sa largeur de bande interdite, relativement élevée, en fait une bonne fenêtre lorsqu'il est associé à un semi-conducteur de faible largeur de bande interdite. Associé à un métal le poly thiophène permet de fabriquer des diodes Schottky.

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

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

Une électrode de poly thiophène neutre immergée dans un électrolyte, constitue une jonction semi conducteur - électrolyte. Lorsque le potentiel redox est situé dans la bande interdite, il apparaît dans le semi-conducteur une zone de charge d'espace dans laquelle régnent un champ électrique et l'interface peut-être assimilée à une diode Schottky. A l'état fortement dopé, le poly thiophène a un comportement quasi-métallique, associé ainsi à un semi-conducteur de type n, on obtient une diode Schottky.

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

1.5.2 Autres applications :

1.5.2.1 Dispositif électro chrôme

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

Chapitre 1 : Matériaux organiques conjugués

Un film mince de poly thiophène déposé sur une électrode peut passer alternativement de l'état oxydé à l'état neutre. Le PT est de couleur rouge dans sa forme neutre et de couleur bleue dans sa forme dopée. Cette propriété peut être utilisée pour l'élaboration de cellules électrochromes dont l'assemblage permet la réalisation d'écrans de visualisation. Une cellule électrochrome (Figure I.16) lorsque l'interrupteur est en position (A) provoque une injection de trous de l'anode à la couche organique, tandis que les anions du milieu électrolytique migrent vers le film pour en assurer la neutralité électrique. Le PT ainsi oxydé est bleu. Cette coloration persiste quelques heures en circuit ouvert ("effet mémoire"). Lorsque l'interrupteur est en position (B), la cellule fonctionne comme une pile, le PT oxydé se réduit, l'électrode devient rouge. Le poly thiophène est ainsi un matériau électrochrome qui présente deux intérêts principaux:

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

Il ne nécessite pas comme dans les cristaux liquides de polariseurs et un réglage exact du parallélisme des faces de la cellule. Toutefois les temps de basculement (temps nécessaire au changement de coloration (20 ms [5]) et la durée de vie du dispositif (10^5 cycles [6]) doivent être améliorés avant d'envisager une commercialisation. L'amélioration des propriétés électrochromes passe par un meilleur contrôle des paramètres tels que: la nature du solvant et de l'électrolyte, la structure et l'homogénéité des films [7].

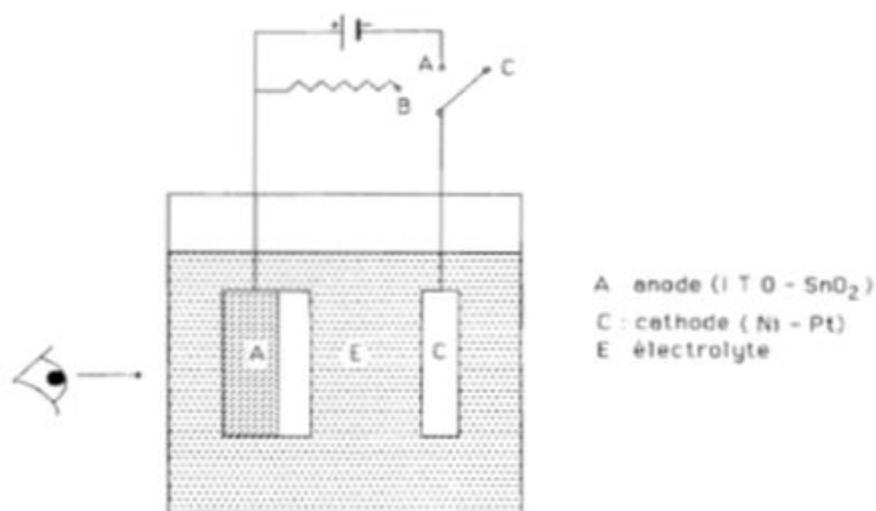


Figure I.7 : principe de fonctionnement d'un dispositif électronique

Chapitre II

*La Théorie de la Fonctionnelle de
Densité DFT*

II.1 Introduction

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer). D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. En science des matériaux, ce type d'approches s'est développé pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Nous nous efforcerons ici de présenter les usages et les limites des simulations numériques quantiques dans ce domaine. Les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. L'expérience acquise montre que des grandeurs aussi diverses que la structure atomique (distances et angles de liaisons), les coefficients élastiques ou fréquences de vibration, l'énergie de cohésion, la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou encore les spectres d'absorption optique peuvent être calculés avec des précisions de l'ordre de quelques pour cent par rapport aux résultats expérimentaux. La liste des grandeurs calculables ab-initio est longue et de nombreuses propriétés mécaniques ou électroniques des matériaux sont couramment calculées dans les laboratoires. Retrouver les valeurs expérimentales par un calcul complexe réalisé par l'ordinateur n'est certes pas une fin en soi. Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique, etc.).

II.2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ...

D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

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

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

Ou:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

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

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

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

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

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

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

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

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

II .4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

Historiquement, la méthode de résolution proposée par Hartree est à l'origine des méthodes plus récentes utilisées surtout en chimie du solide.

Les écoles « Hartree » et « Hartree-Fock », même si elles conduisent formellement à des équations similaires à celle de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, reposent sur une vision différente. Dans Hartree-Fock, l'élément central est la fonction d'onde mono-électronique.

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\begin{aligned} \psi &= \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n \\ &= \prod_{i=1}^n \phi_i \end{aligned} \quad (\text{II. 7})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). L'équation (II.6) est alors transformée en un système d'équations mono électroniques:

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

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

$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ est le potentiel associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons du gaz (également appelé "potentiel de Hartree") et v_{e-N} celui avec les ions.

Le fait d'écrire une relation telle que (II.8) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli et si l'on essaie de calculer la probabilité de trouver deux électrons à la même position en même temps, on la trouvera non nulle. La méthode de Hartree-Fock introduit alors ces effets quantiques désignés sous le nom de "échange".

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

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

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car ψ est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (II.6) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree-Fock:

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

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

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans le modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

celle déterminée à partir de (II.10) est l'énergie de corrélation. Un traitement "post Hartree-Fock" permet de combler le manque de corrélation en raffinant le modèle par une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde poly électronique.

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

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

II .5.1 Introduction

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

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

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

Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du coulomb due aux interactions électronique entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie totale des électrons est considérée comme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [7,8]. Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de Hartree-Fock.

La DFT a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la LDA, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [9]. En réalité, l'application de l'approche de Hartree-Fock et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance interatomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de Hartree-Fock, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (MO), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance interatomique. Mais si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance interatomique.

L'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la LDA [10, 11,12], ont montré que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés des métaux, des composés de métaux de transition, des moléculaires.

II.5.2 Les débuts de la DFT

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

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

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

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

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

La première solution approchée de l'équation:

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

est obtenue par Hartree en 1928 [16]. En faisant l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(r_0, \dots, r_{n-1})$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\Psi_i(r_i)$ pour lesquelles le hamiltonien s'écrit :

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

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

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

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

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

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

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

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

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

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

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

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

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

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

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

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

II.6 Equations de Kohn et Sham

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

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

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

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

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

- T est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit:

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

L'hamiltonien s'écrit :

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

La densité d'états s'écrivant alors :

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

Où f_i et Φ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état Φ_i . Le terme dit d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

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

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

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

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

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

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

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

II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La première, proposée dès 1965 par Kohn et Sham [18] est celle de la densité locale (LDA). Elle consiste à considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogène. Le terme d'échange et corrélation est donc séparé en deux :

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

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

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

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

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

II.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)

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

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

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

II.7.3 Approximation de Ceperly et Alder

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

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

Ce qui donne:

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

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

1- Pour $r_s < 1$

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

2- Pour $r_s \geq 1$

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

II.7.4 Approximation de Hedin et Lunqvist

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

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

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

$$\begin{aligned} &\frac{4\pi}{3} (r_{sa\beta}) \\ &= \frac{1}{\rho} \end{aligned} \quad (\text{II. 32})$$

Donc le potentiel d'échange devient:

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

L'énergie de corrélation prend la forme suivante:

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

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

Le potentiel de corrélation est donné par:

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

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

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

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

II.8 Le théorème de Kohn et Hohenberg

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

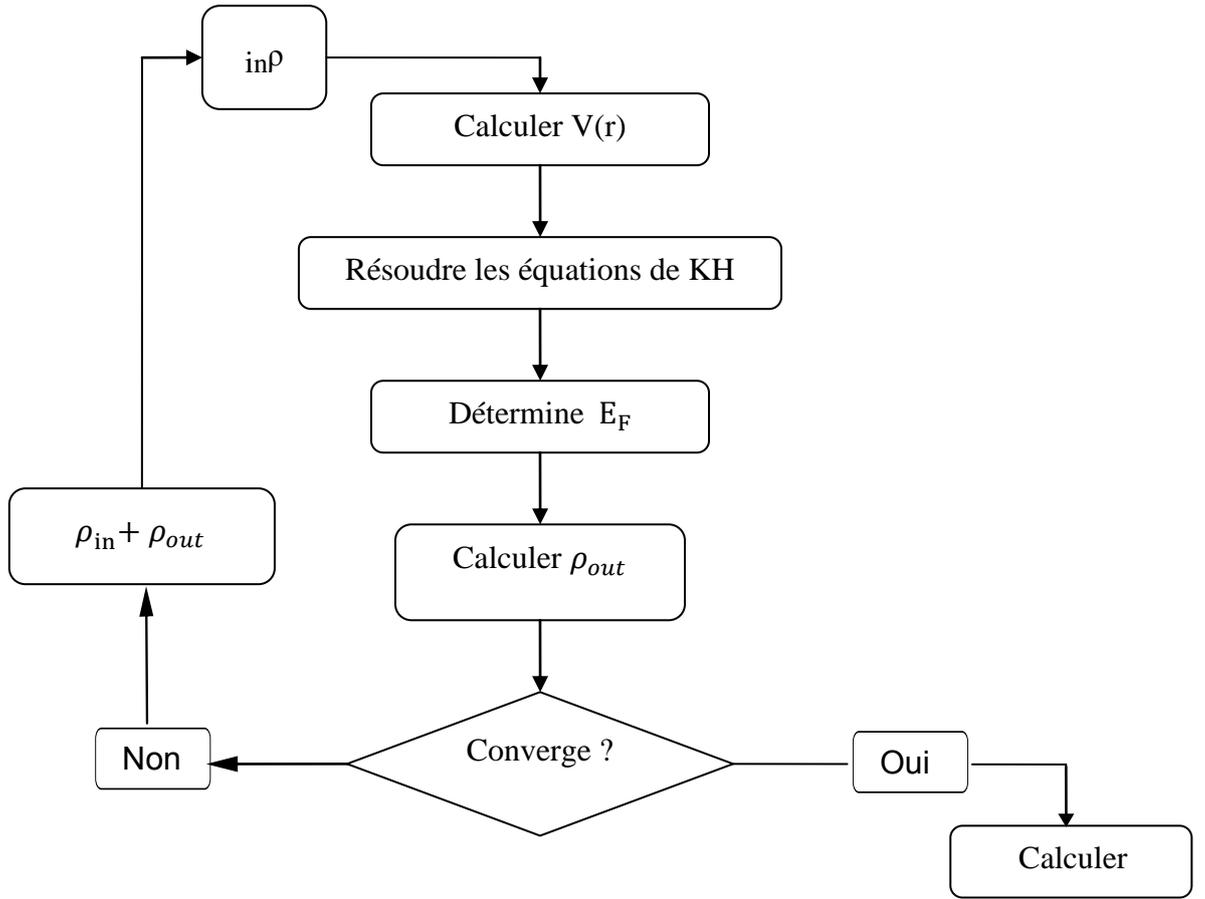


Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.11 Le transport dans des systemes hors equilibre :

II.11.1 Les fonctions de Green hors équilibre(NEGF) pour des systèmes ouverts

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

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

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

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

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

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

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

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

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

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

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

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

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

Et

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

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

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

Et

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

Note que $\mathcal{G}_L^{OR}(G_R^{OR})$ n'est pas la même que $\mathcal{G}_L^R(G_R^R)$ défini dans l'équation (II.46). Le fait que le premier est la fonction de Green d'électrode semi-infini isolée, alors que Ces derniers sont les mêmes quantités pour les électrodes attachées à la région de diffusion. Mais surtout on n'a pas besoin de résoudre les équations (II.52) et (II.53) pour calculer les fonctions de Green de surface des électrodes. Cependant il existe une méthode pour éviter l'inversion de la matrice infinie dans la référence [34].

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

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

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

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

Où

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

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

II.11.2 L'état Stationnaire et self-consistent procédure

Prenons maintenant le cas où les éléments de la matrice de l'hamiltonien du système sont pas connus explicitement, mais seulement leur dépendance fonctionnelle sur la densité de charge $n(\vec{r})$, $\mathcal{H} = \mathcal{H}[n]$, est connue. C'est le cas le plus courant en champ moyen standard, c'est-à-dire la théorie de la structure électronique, tels que la DFT [36, 37]. Si aucune polarisation externe n'est appliquée au dispositif (limite de réponse linéaire) l'hamiltonien du système peut être tout simplement obtenu à partir des procédures de calculs de la DFT standard en équilibre décrite dans les sections précédentes. Toutefois, lorsqu'une polarisation externe V est appliquée, la distribution de la charge dans la molécule étendue diffère de celle à l'équilibre depuis que la charge nette et la polarisation électrique tous les deux sont affectées par la polarisation externe. Cela permettra de déterminer un nouveau profil du potentiel électrostatique avec des propriétés de diffusion différentes. Ces modifications affecteront uniquement la molécule étendue, car les électrodes préservent la neutralité de la charge locale. Cela signifie que la densité de charge et donc l'Hamiltonien des électrodes ne sont pas modifiés par la polarisation externe appliquée. Comme nous l'avons discuté au début le seul effet de la polarisation externe sur la courant/tension des électrodes est le déplacement rigide des énergies des sites ceux-ci. Alors l'hamiltonien prend la forme suivante:

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

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

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

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

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

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

En équilibre, $G_M^<(E) = 2i\text{Im}[G^R(E)]f(E - \mu)$, alors il est seulement nécessaire de considérer la fonction de Green retardée, donnée par l'équation (II.49) hors d'équilibre,

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT

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

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

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

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

Et

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

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

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

Et par conséquent

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.12 Conclusion

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

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

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

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

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

Chapitre III
Discussion et Interprétation des
Résultats

III.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et à l'exploitation des systèmes à population d'électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. Le calcul de l'énergie totale d'un système à n électrons dans un cristal est très difficile, chaque particule interagit avec toutes les autres particules à cause de l'interaction coulombiennes et les corrélations entre les électrons.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Notre travail est fondé sur l'étude des propriétés structurales, densité d'état DOS et Transporte électronique du polythiophène, en employant l'approximation LDA, à l'aide du code de calcul Siesta

III.2 Historique :

Le thiophène a été polymérisé pour la première fois par voie chimique par Yamamoto et col [21] en 1980, puis par voie électrochimique par Kaneto et col [22] d'une part et Garnier et col [23] d'autre part en 1982. Le polythiophène (qu'on notera par la suite PT) est constitué d'une chaîne carbonée analogue à celle du cis-polyacétylène, stabilisée par le soufre. Sa structure électronique est la même que celle du thiophène, sauf dans le nombre des liaisons des atomes de carbone et d'hydrogène. Un cycle de polythiophène a 4 atomes de carbone, 2 atomes d'hydrogène et un atome de soufre. L'enchaînement idéal des hétérocycles en position α (Figure III.1a) autorise une délocalisation électronique par conjugaison sur l'ensemble de la chaîne. Il existe deux possibilités pour construire une structure alternée de simple et double liaison pour le PT. Les deux configurations (Figure III.1b) n'ont pas la même énergie.

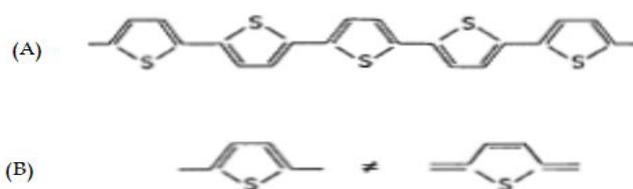


Figure III.1: a - Structure parfaite de la chaîne du polythiophène

b - Les deux configurations possibles du polythiophène

III.3 Structure chimique du polythiophène

Les polythiophènes (PT) constituent une famille de polymère (macromolécules) résultant de la réaction de polymérisation du thiophène (figure III.2), un hétérocycle sulfuré, qui peut devenir conducteur lorsque des électrons sont ajoutés ou enlevés des orbitales π conjuguées par dopage.

La propriété la plus remarquable de ces matériaux, la conductivité électrique, est une résultante de la délocalisation électronique le long de la chaîne polymère d'où parfois leur qualification de « métaux synthétiques ». Cependant, elle ne constitue pas la seule propriété intéressante due à cette délocalisation des électrons. Les propriétés optiques dépendent en effet des stimuli environnementaux, avec des modifications drastiques de couleur selon le solvant, la température, le potentiel appliqué, et les liaisons à d'autres molécules. Les changements de couleurs et de conductivité sont induits par le même mécanisme la torsion du squelette polymère, rompant la conjugaison ce qui fait d'eux des capteurs chimiques donnant une large gamme de réponses électroniques et optiques.

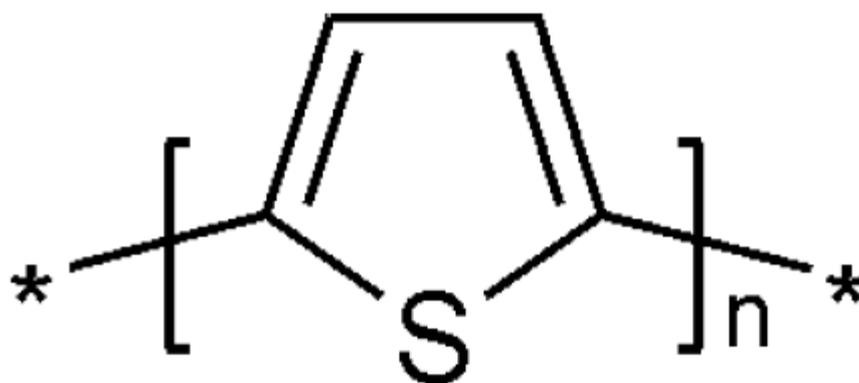
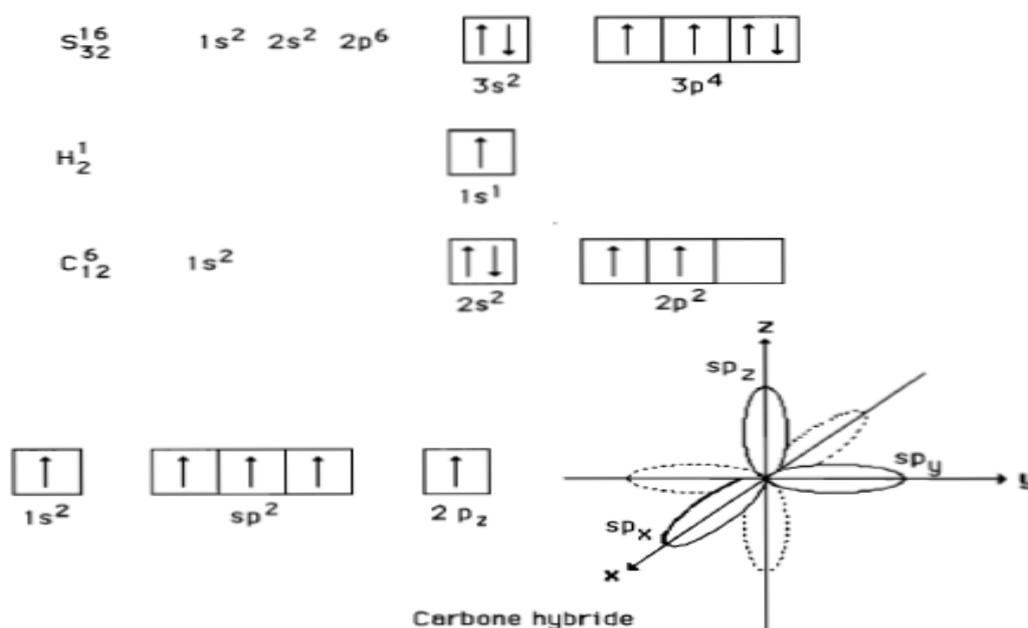


Figure III.2 : Unité de répétition monomère de polythiophène non substituée. Les étoiles indiquent les groupes de terminaison de la chaîne polymère.

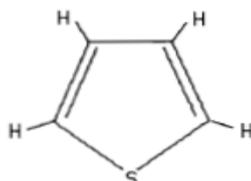
III.3.1 Structure du thiophène

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



L'atome de carbone se trouve souvent dans un état d'hybridation Sp^2pz où les orbitales sp^2 sont dans le même plan et l'orbitale Pz est perpendiculaire à ce plan. Une des orbitaux hybrides Sp^2 se recouvre avec les orbitales $3px$ et $3py$ du soufre pour former des liaisons σ (S-C). La deuxième orbitale sp^2 du carbone se recouvre avec l'orbitale $1s1$ de l'hydrogène

pour former une liaison σ (C-H). L'orbitale Sp^2 restante se recouvre avec l'autre orbitale analogue pour donner une liaison σ (C-C). L'orbitale $3s^2$ du soufre participe alors au cœur atomique et son doublet électronique $3p_z$ interagit avec les électrons $2p_z$ des carbones voisins qui forment des liaisons π (C=C). D'où la structure suivante de la molécule:



III.3.2 Structures étudiées :

Pour mettre en point le transport intra-chaine, on a proposé d'utiliser une structure orthorhombique des paramètres A, B, C où A, B sont placés suivant les axes x et y très larges pour éviter toutes interactions inter-chaines. Tandis que le paramètre C est placé suivant l'axe de transport z où la molécule est orientée et les conditions aux limites périodiques sont appliqués pour former un matériau constitué des chaînes parfaitement linéaires et parallèles. Alors l'unité structurale répétitive est constituée de deux monomère de liaisons cis placés au milieu de la cellule (Figure III.3)

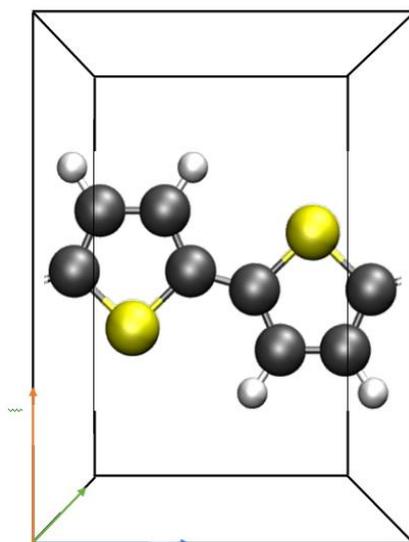


Figure III.3 : Représentation schématique de la structure PT étudié

III.4 Les détails de calcul

III.4.1 Le code SIESTA

Le terme SIESTA (acronyme de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [40, 41, 42] désigne à la fois une méthode, et son implémentation numérique pour réaliser des calculs de structure électronique et de dynamique moléculaire ab-initio. La méthode SIESTA est basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT » dans l'approximation des pseudo-potentiels. Toutefois au lieu d'être développée sur une base d'ondes planes la fonction d'onde est développée sur une base d'orbitales atomiques.

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

- Précision de la description de la structure électronique dans la DFT
- Fonctionnelle de Harris « HARRIS » (non auto-cohérente)

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

Approximation locale de la densité « LDA »

Base de développement des orbitales pseudo-atomiques

– Double orbitales radiales + orbitales de polarisation « DZP »

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

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

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

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

III.4.2 Les pseudo-potentiels

Un potentiel, une fonction d'onde de valence ainsi que le pseudo potentiels et pseudo fonctions d'onde correspondants sont illustrés sur la Figure (III.4) Le pseudo potentiel est idéalement construit, c'est-à-dire que les propriétés de diffusion ou les déphasages pour la pseudo fonction d'onde sont identiques aux propriétés de diffusion de l'ion et des électrons du cœur pour les fonctions d'onde de valence. Ceci de façon à ce que les pseudos fonctions d'onde n'aient pas de nœuds radiaux dans la région du cœur. Pour chaque nœud que les fonctions de valence possèdent dans la région du cœur, le déphasage total produit par l'ion et les électrons du cœur sera plus grand de r_c que celui produit par l'ion et les électrons de valence dans la même région. A l'extérieur de la région du cœur, les deux potentiels sont identiques.

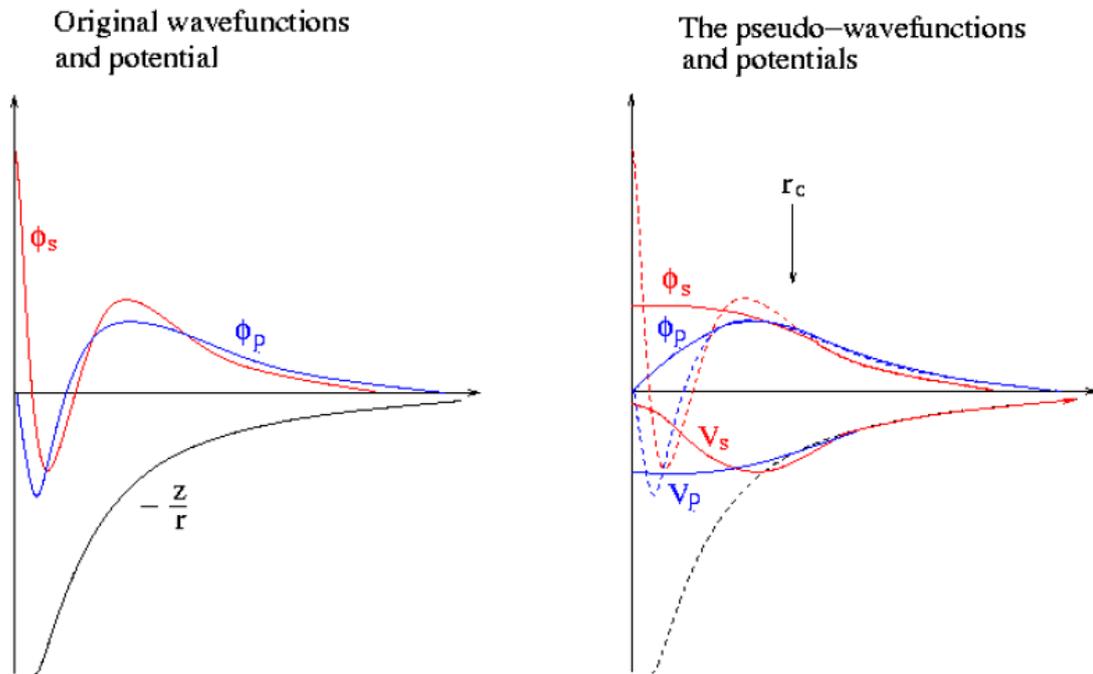


Figure III.4: Schémas représentant : (à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) le pseudo potentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo-fonctions d'onde se rejoignent est désigné par r_c .

Le déphasage produit par l'ion est différent pour chaque composante du moment angulaire des fonctions d'onde de valence, de ce fait la diffusion par le pseudo potentiel doit être dépendante du moment angulaire. La forme générale d'un pseudo potentiel est:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|$$

$|lm\rangle$ Sont les harmoniques sphériques et V_l le pseudo potentiel pour le moment angulaire l .

L'application de cet opérateur sur la fonction d'onde la décompose en harmoniques sphériques, chacune de ces derniers est multipliée par le pseudo potentiel ψ_1^{PS} . Un pseudo potentiel qui utilise le même potentiel pour toutes les composantes du moment angulaire des fonctions d'onde, est appelé un pseudo potentiel local, ce dernier est uniquement fonction de la distance du noyau. En utilisant un pseudo potentiel local, il est possible de produire arbitrairement les déphasages pour chaque état du moment angulaire. Cependant il y a des limites dans l'ajustement des déphasages pour les différents états du moment angulaire tout en préservant la douceur et la faiblesse du pseudo potentiel. Sans cette dernière particularité du pseudo potentiel, il est difficile de développer les fonctions d'onde en utilisant un nombre raisonnable d'ondes planes.

III.5 La convergence de l'énergie totale du système :

III.5.1 Le Paramètre MeshCutoff : on fixe la valeur de MeshCutoff égale à 300 Ry et on varie les valeurs du nombre de points k allant de 0 à 50, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure III.5) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points K . Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 30 points dans la première zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation LDA.

III.5.2 Le Nombre de points K : on fixe la valeur de Nombre de points K égale à 30 et on varie MeshCutoff de 5 à 150 à pas de 5 Ry, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure III.6) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de MeshCutoff. Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 150 en utilisant l'approximation LDA.

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

| Polythiophène | |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Méthode de calcul de l'échange-corrélation de Pseudo-Potentiel | Local Density Approximation (LDA) |
| K-points | 30 |
| Energie de cutoff | 100 |
| Configuration électronique | C: [He]2s ² 2p ² S : [Ne] 3s ² 3p ⁴ H : 1s ¹ |

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

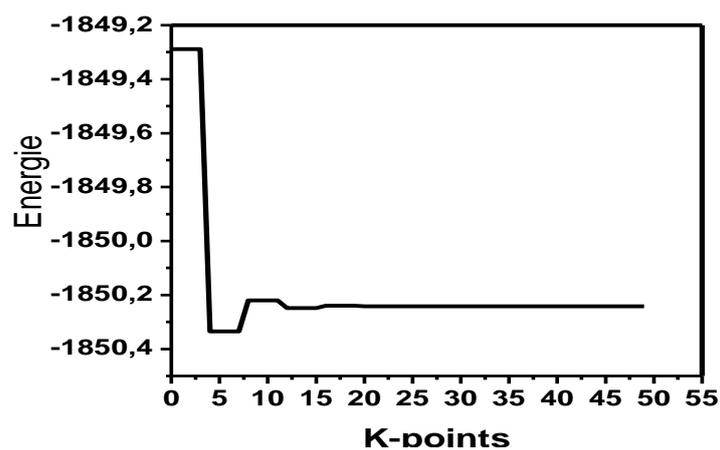


Figure III.5: Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.

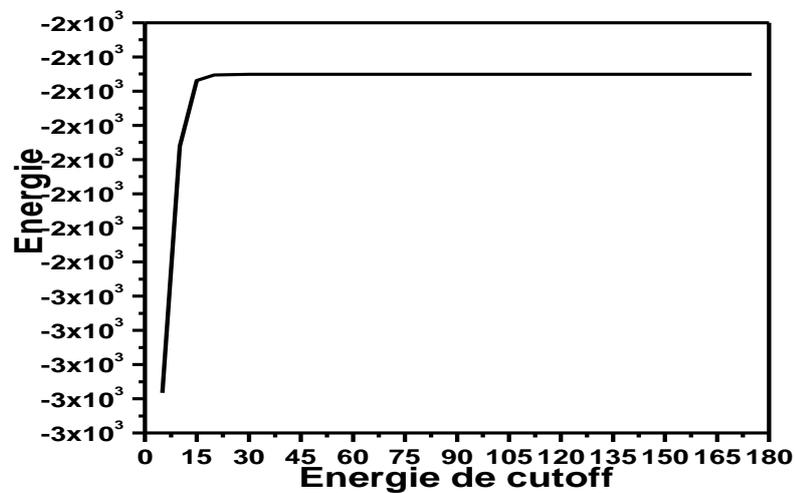


Figure III.6 : Convergence de l'énergie totale du Polythiophène en fonction de l'énergie de Cutoff en utilisant la LDA.

III.6 Le volume de la structure à l'équilibre :

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

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

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

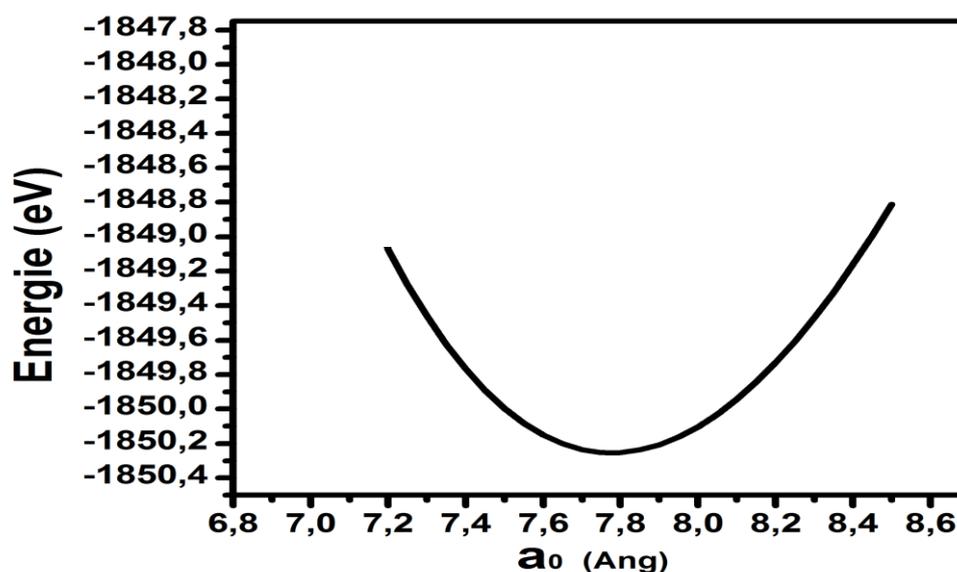


Figure III.7 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Poly thiophène.

Les paramètres structuraux de maille, le volume minimal V_0 est calculé par la approches (LDA) sont regroupés dans le (tableau III.2)

| $V_0(A^0)^3$ | A (A^0) | B (A^0) | C (A^0) |
|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 783 | 10.00 | 10.00 | 7.83 |

Tableau III.2: Les propriétés structurales du Polythiophène, volume minimal V_0 paramètre du réseau d'équilibre a_0 .

III.7. Bandes d'énergie

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

On définit l'énergie du gap comme la différence entre le maximum de la bande de valence HOMO et le minimum de la bande de conduction LUMO. Pour le polythiophène, le

maximum de la bande de valence HOMO et le minimum de la bande de conduction LUMO se trouvent au point de symétrie Γ . Par conséquent, le polythiophène possède un gap direct.

III.8 Les propriétés électroniques du polythiophène :

III.8.1 Structure de bandes d'énergie

Après l'optimisation de nos matériaux, on s'intéresse dans cette partie aux calculs des propriétés électroniques.

Les figures (III.8) représentent les structures de bandes électroniques calculées le long des lignes de hautes symétries en utilisant LDA

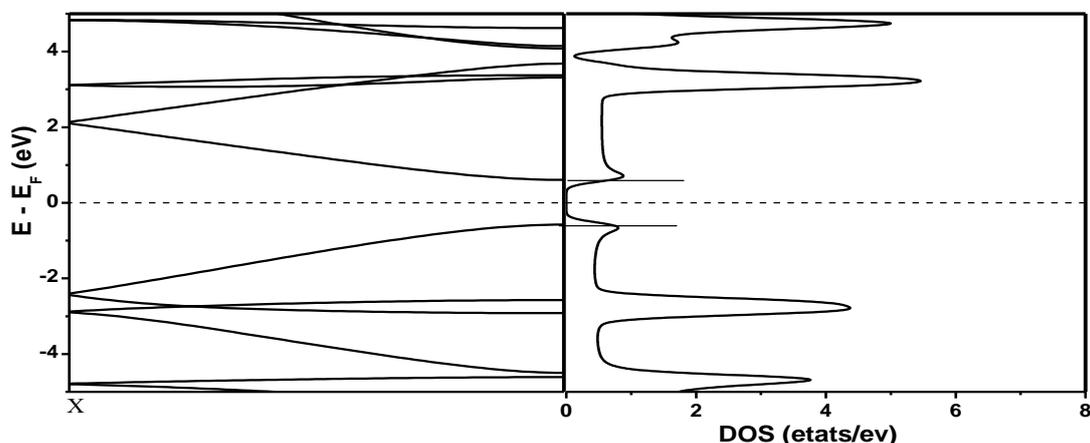


Figure III.8 : Structure de bandes et densité d'état total de polythiophène, obtenue par l'approximation LDA.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour le polythiophène, le maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM conduction band minimum) se trouvent au point de symétrie Γ . Par conséquent polythiophène, possèdent un gap direct.

| Pseudo-Potentiel | |
|-------------------------|-------------------|
| polythiéphène | Gap (eV) |
| Direct | |
| Γ - Γ | 1.1870899 |
| X-X | 4.47089947 |

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

III.8.2 Densité d'états électroniques de poly thiophène :

La densité des d'états (DOS) est une quantité physique importante par laquelle nous comprenons les conditions électroniques dans le matériau et leur effet sur les propriétés physiques. La densité des d'états nous permet d'identifier la plupart des propriétés du transport électronique.

Utilisez le gradient d'approximation pour calculer la densité de casse

Et la figure III.9 représente la densité de d'états d'un échantillon

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles(PDOS) de poly thiophène

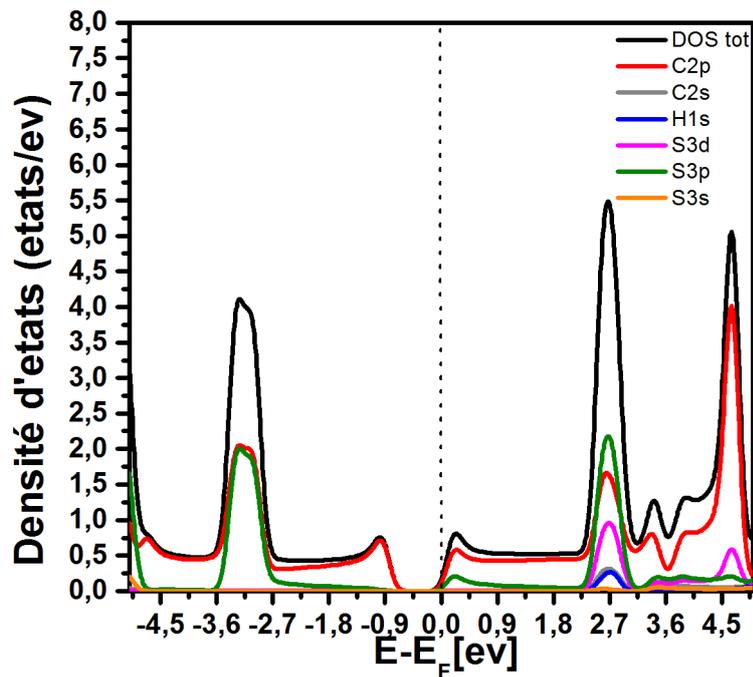


Figure III.9 Densités d'états totale et partielle pour chaque canal s,p,d du polythiophène.

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

III.9 ETUDE DE TRANSPORT

III.9.1 description du dispositif

La technique NEGF utilisée pour étudier le transport électronique emploie des systèmes à deux sondes « two-probe system » dans lesquels une région centrale dispersive est mise en contact entre deux électrodes de même matériau ou matériau différent par exemple des électrodes en métal. La Figure III.10 représente un système à deux sonde où les trois régions (électrode gauche - région centrale dispersive- électrode droite) sont réalisées de même matériau le polythiophène. Des conditions aux limites périodiques sont imposées dans le plan perpendiculaire à l'axe de transport (z) où les molécules de polythiophène sont orientées. La région centrale contient 6 unités de cellule primitive c'est à dire 6 monomères avec une longueur totale de $23,16\text{\AA}$. La longueur de la région centrale est assez suffisante pour éviter un changement abrupt dans la structure électronique dû aux effets des électrodes sur la région centrale Figure III.10.

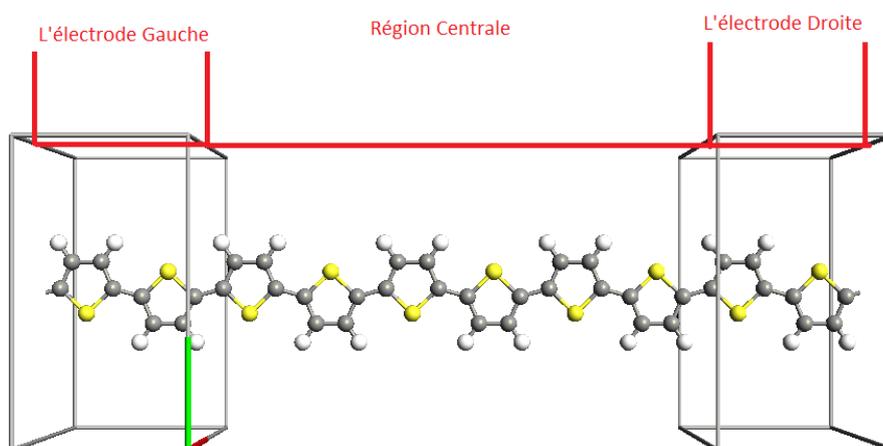


Figure III.10 : représentation de dispositif utilisé pour calculer le transport

III.9.2 Transport à l'état d'équilibre.

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

Pour fournir une compréhension intuitive du phénomène de transport, la densité d'états du système à une tension nulle $V_b = 0$ est présentée sur la (Figure III.11) Le plus basses orbitales de conduction LUMO et plus hautes orbitales de valence proviennent principalement des états π et π^* des atomes de carbone qui constituent le squelette de la chaîne du polythiophène. Le polythiophène parfaitement 1D a un gap directe ayant une valeur 1,20 eV. Dans le but de comparer l'allure de la densité d'états avec l'allure du coefficient de transmission, on a tracé dans la même Figure III.11 le coefficient de transmission $T(E)$ pour la même valeur de $V_b = 0$ avec une échelle plus grande. A partir de cette figure on peut voir que le spectre de transmission imite apparemment la densité d'états de polythiophène. Le coefficient de transmission est nul dans une région de largeur 1,20 eV situé autour du niveau de Fermi, coïncidant avec la bande interdite de polythiophène. De même, le comportement de la marche graduée apparaît dans le spectre de la transmission est relié avec les canaux conducteurs disponibles dans les bandes d'énergie. Alors Le coefficient de transmission est proportionnel au nombre des canaux ou nombre de modes disponibles.

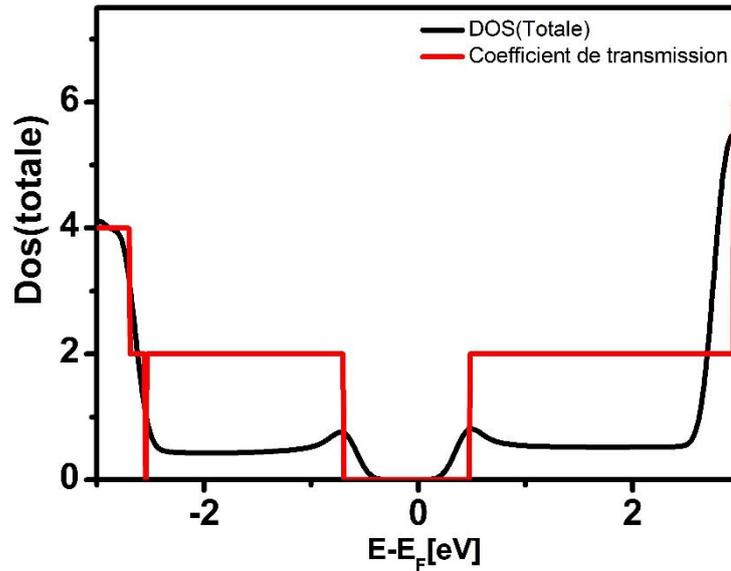


Figure III.11 : La densité d'états totale (la ligne noire) le coefficient de transmission (la ligne rouge)

III.9.3 Transport hors équilibre.

Le courant en fonction de la tension de polarisation appliquée V_b est présenté dans la figure. III.12. Pour ce type de calculs, nous avons augmenté V_b par un pas de 0,1 V et nous avons utilisé la matrice de densité convergée de l'étape antérieure comme une estimation initiale pour la prochaine étape. Alors il est clair de cette figure que le courant commence à passer dans le système à partir d'une valeur seuil $V_S = 1.2V$, au-delà de cette valeur le courant commence à augmenter presque linéairement avec la tension appliquée. Ce phénomène est peut être expliqué de la manière suivante : L'application d'une tension de polarisation V_b déplace le niveau de Fermi de l'électrode gauche E_{Fg} par rapport au niveau de Fermi de l'électrode droite E_{Fd} par une valeur $\Delta E_F = E_{Fg} - E_{Fd} = eV$. Le courant commence à circuler lorsque le sommet de la bande de valence HOMO d'électrode gauche est aligné avec le minimum de la bande de conduction LUMO de l'électrode droite, ce qui est confirmé par le spectre de transmission $T(E, V_b)$ pour les valeurs de polarisation faible figure III.13 où Le $T(E, V)$ ne modifie pas beaucoup avec la tension, car il s'agit d'un système uniforme et aucune migrations importantes de charge permanentes devrait se produire. Ce phénomène est évident à partir de la réponse linéaire du courant à la tension de polarisation pour des

valeurs de $V_b > 1.2$ eV. Comme le calcul du courant est très coûteux en temps, la gamme de polarisation utilisée dans ce calcul est limitée de 0 à 1.5 V.

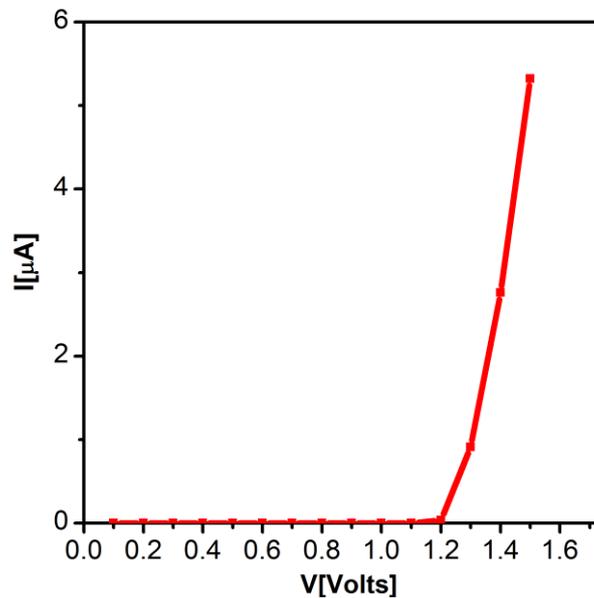


Figure III.12 : Le courant en fonction de la tension de polarisation v_b de la jonction du polythiophène.

Comme il est décrit précédemment, le courant est calculé à partir de la formule $I(V) = 2e/h \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)] T(E, V)$ où μ_L et μ_R sont les potentiels chimiques des électrodes gauche et droite respectivement. La région énergétique qui se trouve entre μ_L et μ_R est appelé fenêtre énergétique ou intégrale fenêtre [49]. Alors le courant est déterminé par $T(E, V_b)$ qui se trouve dans cette fenêtre, plus exacte seul les canaux dont l'énergie qui appartiennent à cette fenêtre énergétique peuvent contribuer au transport. Alors l'application d'une tension de polarisation V décale les bandes d'énergie de l'électrode gauche vers le haut par une valeur $eV/2$ par rapport à la région centrale et décale aussi les bandes d'énergie de l'électrode droite vers le bas par une valeur $-eV/2$ par rapport à la région centrale Figure III.13. Seul quelques canaux qui sont proches de niveau de Fermi entrent dans la fenêtre énergétique $\mu_L - eV/2 < E < \mu_R + eV/2$ et contribuent réellement au transport. En

augmentant la tension de polarisation à la limite où le sommet de la bande de valence HOMO d'électrode gauche est aligné avec le minimum de la bande de conduction LUMO de l'électrode droite le courant augmente linéairement avec la tension et ça peut être dû à l'augmentation de nombre des canaux qui entre dans la fenêtre énergétique. Cela est vrai pour les tensions de polarisation que nous avons considéré dans cette étude.

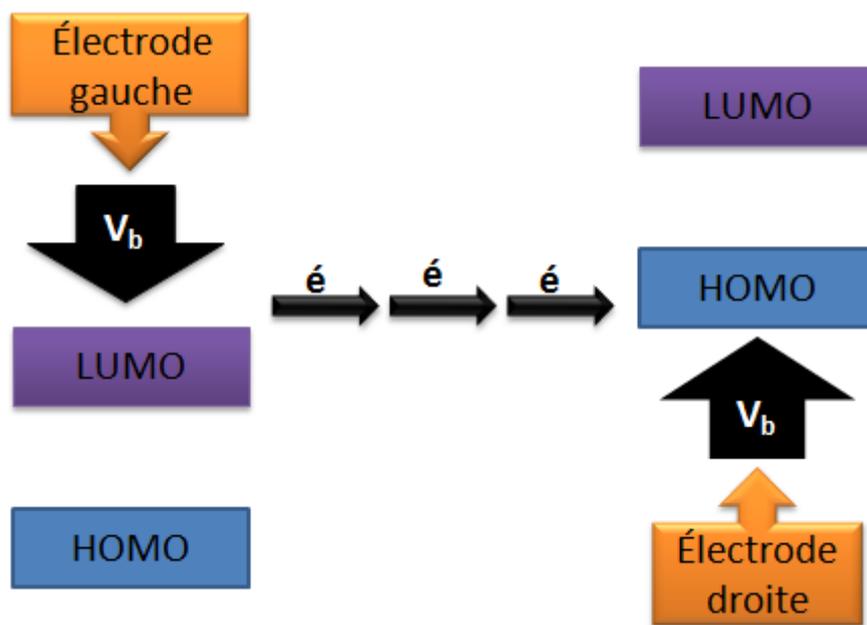


Figure III.13 : Diagramme de niveaux d'énergie électrode -molécule- électrode quand l'électrode gauche est porté à une polarisation négative et l'électrode droite est porté à une polarisation positive

III.10 CONCLUSION

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

Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille (a_0), sont calculées en utilisant une cellule des paramètres B, C suivant les axes x et y très larges pour éviter toutes interaction inter-chaines. Tandis que dans l'axe de transport z où la molécule est orientée on a

appliqué les conditions aux limites périodiques pour former une chaîne parfaitement linéaire. Dans l'étude des propriétés électroniques de polythiophène, la valeur de gap d'énergie calculée montre que le polythiophène est semiconducteur et montre aussi que le polythiophène possède un gap direct au point de haute symétrie Γ qui correspond à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

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

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

Conclusion Générale

Conclusion générale

La majorité des polymères conjugués dans leur état neutre sont des semi-conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10^{12} S/m à 10^{-7} S/m. Ces polymères semi-conducteurs trouvent leur application en tant que couche active dans des dispositifs de type diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques, transistors, capteurs ou mémoire en remplacement des semi-conducteurs inorganiques.

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

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

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

Bibliographie

- [1] H. Shirakawa; E.J.Louis; A.G.MacDiarmid; C.K. Chiang; A.J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1977**, 16, 578
- [2] S. Lefrant; L.S. Lichtmann; H. Temkin; D.B. Fitchen; D.C. Miller; G. E.Whitwell; J.M. Burlitch, *Solid State Communications*, **1979**, 29, 191.
- [3] C. K. Chiang; Y.W. Park; A.J. Heeger; H. Shirakawa; E.J. Louis; A.G . MacDiarmid, *The Journal of Chemical Physics*, **1978**, 69, 5098.
- [4] H. Shirakawa; Y.X. Zhang; T. Okuda; K. Sakamaki; K. Akagi, *Synthetic Metals*, **1994**, 65, 93.
- [5] K. Kaneto , H. Agawa,K Yoshino; *J. Appl. Phys.*, 61 ,1197 (1987)
- [6] F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard, J. C. Dubois; *J. Electroanal. Chem.*, 148, 299 (1983)
- [7] M. Gazard; in "Handbook of Conducting Polymers" edited by T.A. Skotheim (Dekker Inc New York,1986) vol. 1 , p. 673
- [8] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [9] E. Schrödinger, *Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire* (J. Gabay, Paris, 1988).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas *Phys. Rev.* 136: B, 864 (1964).
- [11]W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects *Phys. Rev.* 140 : A, 1133 (1965).
- [12] T.L. Loucks, "the Augmented Plane Wave Methode ", Benjamin, New York (1967).
- [13] E. Wimmer, H.Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Pyhs. Rev B* 24, 864 (1981).
- [14] G. Ortiz, *Phys. Rev. B*45 (1992).
- [15] C. Bowen, G. Supiyama. And B. J. Alder, *Phys. Rev. B*50, 14838 (1994), S. Moino, M. Ceperley, and G. Senatore, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1995).
- [16] G. Ortiz, *Phys. Rev. B*45 (1992).
- [17] E. I Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. *Int. J. Quantum Chem. S* 29, 61 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Korling. *Phys. Rev. B*48, 18304 (1993).
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umringar; *Phys. Rev. B*10, 14947 (1994).
- [20] L.H. Thomas, *Proc. Cambrige Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [21] E. Fermi, *Z. Phys. Rev.* 53, (1951).
- [22] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 1133 (1965.)
- [23] D.R. HARTREE : *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24:89, 1928.
- [24] V. FOCK: *Zeitschrift für Physik*, 61:126, 1930.
- [25] J.P. PERDEW et A. ZUNGER : Self-interaction correction to density-functional approximation formany-electron systems. *Physical Review B*, 23(10) : 5048, 1981.

Bibliographie

- [26] P. Hohenberg and W. KOHN: Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [27] W. Kohn and L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [28] D.M. Ceperley and B.J. Alder: Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.
- [29] L. Hedin and B. I. Lundqvist. *J. Phys. C4*, 2064 (1980).
- [30] Perdew, J. P. Chevary, J.A. Vosko, S.H, Jackson, K.A., Perderson, M.R., Singh, D.J. and F.Olhai, C. (1992). *Phys. Rev. B*46, 6671.
- [31] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) *Phys. Rev. B*46, 11570.
- [32] Karling, M. and Haglund.J. (1992). *Phys. Rev. B*45, 13293.
- [33] J.I. Perdew, in *electronic structure of solids 91*, edited by. Zeishe and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin).
- [34] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett*77, 3865 (1992).
- [35] C. Kittel 'Introduction à la physique de l'état solide' John Wiley & Sons, 8 ed.(2005).
- [36] H.J. Monkhorst, J.D. Pack 'Special points for Brillouin-zone integrations' *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [37] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995).
- [38] H. Haug and A. P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semi-conductors* (Berlin, 1996).
- [39] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James, *J. Phys. C* 5, 21 (1972).
- [40] J. Ferrer, A. Martín-Rodero, and F. Flores, *Phys. Rev. B* 38, 10113 (1988).
- [41] S. Sanvito, C. J. Lambert, J. H. Jefferson, and A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. B* 59, 11936 (1999).
- [42] A. R. Rocha, V. M. G. Suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, *Phys. Rev. B* 73, 085414 (2006).
- [43] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [44] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [45] L. Kadanoff and G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (W.A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1962).
- [46] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* 20, 1018 (1965).
- [47] D. Fisher and P. Lee, *Phys. Rev. B* 23, 6851 (1981).
- [48] Y. Meir and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2512 (1992).

Bibliographie

[49] X.Q. Shi, X.H. Zheng, Z.X. Dai, Y. Wang, Z. Zeng, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3334

الملخص

قمنا في هذه المذكرة بالدراسة العددية للنقل الإلكتروني و الخصائص البنيوية والالكترونية للبولي ثيوفين نظرا لأهمية هذه الدراسة و ذلك باستعمال كود سياستا و استعمال نظرية الكثافة التابعة في تقريب الكثافة المحلية ,وبهذه الطريقة قمنا بتحديد كلا من (كثافة الحالات ,وكثافة الشحنة وعصابات الطاقة للبولي ثيوفين.

الكلمات المفتاحية

نظرية الكثافة التابعة, كود سياستا, تقريب الكثافة المحلية

Résumé

Nous avons dans cette note d'examiner l'étude numérique dans le transport électronique et les propriétés de la structure et électroniques du poly thiophène Étant donné l'importance de cette étude en utilisant la simulation programme SIESTA et l'utilisation de la théorie DFT à la densité de LDA collégial arrondi, et de cette façon, nous avons identifié deux (densités cas, la densité de charge, les bandes d'énergie du poly thiophène).

Mots-clés: la théorie des fonctions de densité DFT, La densité d'état,code SIESTA