

Université de Montréal

**Application de méthodes *ab initio* à l'étude de
polymères semi-conducteurs**

par
Jean-François Brière

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Juin, 2003



QC

3

UB4

2003

V.020

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Application de méthodes *ab initio* à l'étude de
polymères semi-conducteurs**

présenté par:

Jean-François Brière

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Normand Mousseau,	président-rapporteur
Michel Côté,	directeur de recherche
Richard Leonelli,	membre du jury

Mémoire accepté le:

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier plusieurs personnes sans qui la complétion de ce mémoire aurait été moins agréable. Dans un premier temps, je me dois de souligner l'approche très interactive de mon directeur de recherche, Michel Côté. La disponibilité et la simplicité dans les relations qu'il entretient avec ses étudiants contribuent à instaurer un climat de recherche des plus favorables.

Je ne peux passer sous silence l'apport, peut-être distant mais crucial, de Mario Leclerc et de son équipe qui, par leur travail sur la synthèse de nouveaux polymères, nous ont donné l'idée de base du mémoire.

Merci à tous mes colocataires de bureau, Pierre, Philippe, Fedwa et Jean-François pour des discussions intéressantes et une atmosphère à la fois détendue et sérieuse. Par extension, je dois souligner l'aide appréciée de Normand, Laurent, Danny, Nassima, Patrick, Pierre, Sébastien, Colin et des autres membres plus temporaires du groupe qui m'ont souvent dépanné (en particulier avec la boîte grise et rectangulaire qui se trouve sous mon bureau).

Je ne peux terminer sans mentionner ma correctrice personnelle, Catherine, celle pour qui la grammaire n'a aucun secret, ainsi que ma famille pour lesquels la physique sera sûrement un peu plus concrète avec ce mémoire.

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire, on effectue une étude comparative de polymères conjugués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité, une méthode *ab initio*, en utilisant une base d'ondes planes, des pseudo-potentiels ainsi qu'une énergie d'échange et de corrélation locale. Certains des polymères considérés sont déjà synthétisés, d'autres non, mais tous possèdent une structure atomique similaire à celle du poly(*para*-phénylène), un polymère électroluminescent. Pour chacune des molécules constitutives, le fluorène, le carbazole et le borafluorène, deux polymères sont analysés : l'un possède un degré de liberté dû à la torsion et l'autre, le polymère ponté, est rigide et plat. La présence d'azote ou de bore dans la structure atomique modifie la configuration des fonctions d'onde situées immédiatement autour du niveau de Fermi en comparaison à celle du fluorène et de ses polymères. L'exception à cette affirmation provient du poly(2,7-carbazole), pour lequel la configuration demeure la même. Cette modification des fonctions d'onde provoque une diminution des gaps minimums d'énergie. De plus, les gaps des polymères pontés sont inférieurs à ceux de leur équivalent non-ponté. Nous avons identifié la planarité de leur structure atomique en tant que contribution importante à ce changement. De bons accords sont trouvés entre la théorie et l'expérience quant à la polarisation de chacune des premières excitations et aux différences entre les gaps des polymères. Le plus petit gap calculé est celui du polymère ponté basé sur le borafluorène qui devrait être observé à environ 1.5 eV selon nos résultats.

Mots-clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité, Polymères conjugués, Gap minimum d'énergie, Polarisation, Fluorène, Carbazole, Borafluorène.

ABSTRACT

An analysis of the properties of conjugated polymers is done using density functional theory, an *ab initio* method, with a plane-waves basis set, pseudopotentials and local exchange-correlation energy. The atomic structure of the polymers considered, including the new predicted polymers, is based on poly(*para*-phenylene), an electroluminescent polymer. Each of the constitutive molecules, fluorene, carbazole and borafluorene, are associated with two polymers, one with an extra degree of freedom due to torsion, the single stranded polymer, and the other, which is rigid and planar, the ladder-type polymer. The presence of boron or nitrogen, in the atomic structure of these polymers, modifies the configuration of the wave functions located immediately around the Fermi level in comparison to fluorene and its associated polymers. An exception to this statement is poly(2,7-carbazole), which configuration stays the same because of dispersion effects. The wave functions' modification provokes a decrease of the minimum energy gaps. In addition, the gaps of the ladder-type polymers are smaller than those of their equivalent single stranded polymer. We identify an important part of this change to the planarity of their atomic structure. Good agreements are found between the calculated and experimental values for polarization of each first excitation and gap differences between the polymers. The ladder-type polymer based on borafluorene has the smallest computed gap, it should be observed at $\simeq 1.5$ eV according to our calculations.

Key-words : Density Functional Theory, Conjugated polymers, Minimum energy gap, Polarization, Fluorene, Carbazole, Borafluorene.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES	xi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ	7
1.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	10
1.2 Formulation de Kohn-Sham	13
1.3 Fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation	18
1.4 Pseudo-potentiels	19
1.5 Formulation de Kohn-Sham pour un système périodique	21
1.6 DFT dépendante du temps	24
CHAPITRE 2 : APPLICATION DE LA DFT À L'ÉTUDE DES POLYMÈRES CONJUGUÉS	27
CHAPITRE 3 : ELECTRONIC, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CONJUGATED POLYMERS BASED ON CARBAZOLE, FLUORENE AND BORAFLUORENE	35
3.1 Introduction	36
3.2 Methods	37

3.3	Structural properties	38
3.4	Molecular electronic and optical properties	42
3.5	Electronic and optical properties of polymers	47
3.6	Conclusion	52
 CHAPITRE 4 : ELECTRONIC, STRUCTURAL AND OPTICAL PRO-		
PERTIES OF CONJUGATED LADDER-TYPE PO-		
LYMERS BASED ON CARBAZOLE, FLUORENE		
AND BORAFLUORENE		
		54
4.1	Introduction	55
4.2	Methods	56
4.3	Structural properties	57
4.4	Electronic properties	58
4.5	Ladder-type polymer based on both carbazole and borafuorene . . .	65
4.6	Conclusion	66
4.7	Acknowledgements	67
 CONCLUSION		
		68
 BIBLIOGRAPHIE		
		72

LISTE DES FIGURES

1	Structure atomique du polyacétylène	1
2	Structures atomiques des polymères étudiés ainsi que de leur molécule constitutive	4
2.1	Spectres d'absorption du biphenyle dans différents milieux	28
2.2	Spectres d'absorption et d'émission du PF	29
2.3	Spectres d'absorption et d'émission du LPPP	29
2.4	Spectres d'émission du PC	30
2.5	Énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le LPBF	32
3.1	Atomic structures of the molecules and their single stranded polymers	39
3.2	Dependence of the total energy on the dihedral angle for the polymers	40
3.3	Energy spectra of the molecules	42
3.4	Wave functions of the molecules	43
3.5	Wave functions of poly(2,7-carbazole) and poly(2,7-boraffluorene)	48
3.6	Wave functions of poly(<i>para</i> -phenylene) and poly(2,7-fluorene)	49
3.7	Band structures of the single stranded polymers	50
4.1	Atomic structure of the polymers ladder-type polymers	57
4.2	Wave functions of the ladder-type polymers	59
4.3	Changes in the occupied bands from LPC to LPBF	60
4.4	Band structures of the ladder-type polymers	62
4.5	Band structure of LPCBF	66
5.1	Structure atomique du polythiophène(PTh) et de sa forme ponté(LPTh)	70

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Torsion angle and energy for the polymers	40
3.2	First excitation energy and polarization of the molecules	45
3.3	First excitation energy and polarization of the single stranded polymers	52
4.1	First excitation energy and polarization of the ladder-type polymers .	63

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

- DFT : (Density Functionnal Theory) Théorie de la fonctionnelle de la densité
- TDDFT : (Time Dependant Density Functionnal Theory) Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
- LDA : (Local Density Approximation) Approximation locale de la densité
- HOMO : (Highest Occupied Molecular Orbital) Dernière orbitale moléculaire occupée
- LUMO : (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Première orbitale moléculaire inoccupée
- BP : Biphényle
- F : Fluorène
- C : Carbazole
- BF : Borafluorène
- PPP : Poly(*para*-phénylène)
- PF : Poly(2,7-fluorène)
- PC : Poly(2,7-carbazole)
- PBF : Poly(2,7-borafluorène)
- LPPP : Poly(*para*-phénylène) ponté ou poly(2,7-fluorène) ponté
- LPC : Poly(2,7-carbazole) ponté
- LPBF : Poly(2,7-borafluorène) ponté
- LPCBF : polymère ponté mélangeant les structures atomiques du LPC et du LPBF
- Pth : Polythiophène
- LPth : Polythiophène ponté

INTRODUCTION

La découverte, durant les années 1970, de la conduction électrique d'un premier polymère, le polyacétylène, a valu le prix Nobel de chimie de l'année 2000 à Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ^[1]. En réalité, le polyacétylène conduit uniquement lorsqu'il est dopé avec une autre substance. La forte variation de sa conductivité selon la concentration du dopant révèle un comportement caractéristique des matériaux semi-conducteurs. Depuis cette percée, la synthèse des polymères a été motivée non seulement par leurs propriétés structurales intéressantes mais, également, par leurs propriétés optiques et électroniques. On rassemble les polymères possédant des propriétés similaires à celles des semi-conducteurs inorganiques sous l'appellation de polymères conjugués. La structure atomique du polyacétylène, présentée à la figure 1, expose une caractéristique structurale propre aux polymères conjugués, soit l'alternance des liens simples et doubles entre les atomes de carbone de la chaîne principale.

Les polymères sont des macromolécules pour lesquelles une unité de base, le monomère, est répétée un grand nombre de fois suivant une direction donnée. Par conséquent, les polymères peuvent être considérés comme des systèmes périodiques en une dimension. Leur chaîne principale est presque toujours constituée d'une majorité d'atomes de carbone. Les matières plastiques sont des polymères pour lesquels la plupart des atomes de carbone de cette chaîne sont hybridés sp_3 , comme pour le diamant. Les polymères conjugués sont caractérisés par un mélange différent des orbitales des atomes de carbone de la chaîne principale, ces derniers étant hybridés sp_2 et π , comme pour les atomes du graphite. Les électrons des orbitales π sont responsables des propriétés électroniques intéressantes de ces polymères. En raison de l'association par paire des orbitales π , cette hybridation différente est souvent

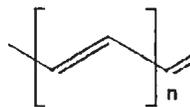


FIG. 1: Structure atomique du polyacétylène.

représentée par l'alternance de liens simples et doubles, comme on peut le voir dans la figure 1.

Tout comme les matériaux semi-conducteurs conventionnels, les polymères conjugués possèdent des propriétés électroniques très intéressantes pouvant servir dans la composition de plusieurs types de dispositifs électroniques. Ils sont déjà commercialisés en tant que recouvrements anti-statiques ou anti-corrosifs, éléments actifs de diodes, et pourraient être utilisés, à l'avenir, dans la fabrication d'anodes transparentes, de transistors et de lasers. Plus malléables, plus légers et ayant des coûts de production plus faibles que les semi-conducteurs inorganiques, les polymères remplaceraient avantageusement ces derniers pour certains dispositifs tels que les écrans et les cellules photovoltaïques.

Les écrans et autres dispositifs d'émission sollicitent l'électroluminescence des matériaux, *i.e.* la capacité qu'ils ont d'émettre de la lumière lorsque mis sous tension électrique. En 1989, l'électroluminescence d'un premier polymère conjugué a été découverte [2]. Par la suite, d'autres polymères, tels que le poly-(*para*-phénylène) (PPP) et ses dérivés, ont montré les mêmes qualités [3, 4] et des diodes électroluminescentes efficaces ont été fabriquées en les utilisant [5]. Présentement, certaines de ces diodes sont suffisamment lumineuses et durables pour servir dans la fabrication d'écrans d'affichage monochromes très légers employés pour certains téléphones portables. Des prototypes d'écrans minces, légers et surtout souples ont aussi été réalisés récemment, ouvrant la voie à de toutes nouvelles formes d'affichage lumineux. Toutefois, de nombreux problèmes de durabilité, d'intensité et de variété de couleurs disponibles freinent la commercialisation de tels dispositifs.

Du côté de l'effet photovoltaïque, le processus inverse de l'électroluminescence, un courant électrique est induit à partir de l'absorption de lumière par le matériau. Cette propriété des cellules photovoltaïques sert pour certains types de détecteurs et, surtout, pour produire de l'électricité à partir de la lumière solaire. Les dispositifs de conversion de l'énergie solaire conçus à partir de polymères conjugués ont, tout comme les diodes, l'avantage d'être légers, malléables et faciles à fabriquer. Peu de polymères ont par contre leur gap minimum d'énergie à moins de 1.8 eV, la valeur autour de laquelle se trouve l'énergie optimale pour la conversion de l'énergie solaire en électricité [6].

Le développement de nouveaux polymères conjugués pourrait résoudre certains

problèmes associés à leur utilisation dans des dispositifs électroniques ou optiques. Par exemple, la synthèse de polymères réagissant moins au contact de l'air pourrait améliorer la stabilité et la durée de vie des dispositifs tout en facilitant leur production. L'existence d'une plage de gaps minimums d'énergie plus large pour les polymères électroluminescents diversifierait également les couleurs d'émission pour les diodes et les énergies d'absorption pour les cellules photovoltaïques, augmentant ainsi leur polyvalence.

La conception de nouveaux polymères, effectué en modifiant la structure atomique de polymères conjugués existants, permet de raffiner les propriétés électroniques et optiques afin de satisfaire de façon optimale aux caractéristiques désirées pour une application donnée. La synthèse de ces nouveaux polymères peut cependant s'avérer longue et ardue. L'utilisation des méthodes de calculs dites *ab initio* permet de résoudre l'équation de Schrödinger de ces systèmes et de déterminer leur structure électronique. Ces méthodes constituent une bonne manière d'étudier les polymères susceptibles de posséder les caractéristiques requises avant de tenter leur synthèse.

Les méthodes *ab initio* offrent l'opportunité d'étudier des systèmes sur lesquels peu ou pas de résultats expérimentaux sont disponibles, rendant possible le calcul de certaines propriétés structurales, électroniques et optiques de polymères dont la synthèse n'a pas encore été réalisée. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes *ab initio* les plus utilisées présentement. Elle a servi à de nombreuses études sur les polymères, tels que les travaux de Brocks *et al.* [7], publiés en 1993, qui considèrent les caractéristiques électroniques du PPP ainsi que d'autres polymères existants. La DFT, requérant moins de ressources informatiques que les autres méthodes *ab initio* tout en nécessitant aucun paramètre, s'avère un précieux outil pour la conception de nouveaux matériaux.

À partir d'un polymère de base qui possède certaines propriétés intéressantes, nous pouvons étudier d'autres polymères ayant une structure atomique semblable à celle du modèle et, par conséquent, des propriétés optiques et électroniques qui devraient être similaires. Le design de nouveaux polymères dérivés peut s'effectuer, entre autres, par l'ajout de groupes d'atomes à la chaîne principale ou par un changement du type de certains atomes de cette chaîne. Les méthodes *ab initio* permettent non-seulement d'accéder aux propriétés de ces nouveaux polymères, mais aussi d'expliquer certaines de leurs différences à partir des résultats obtenus. Nous réaliserons

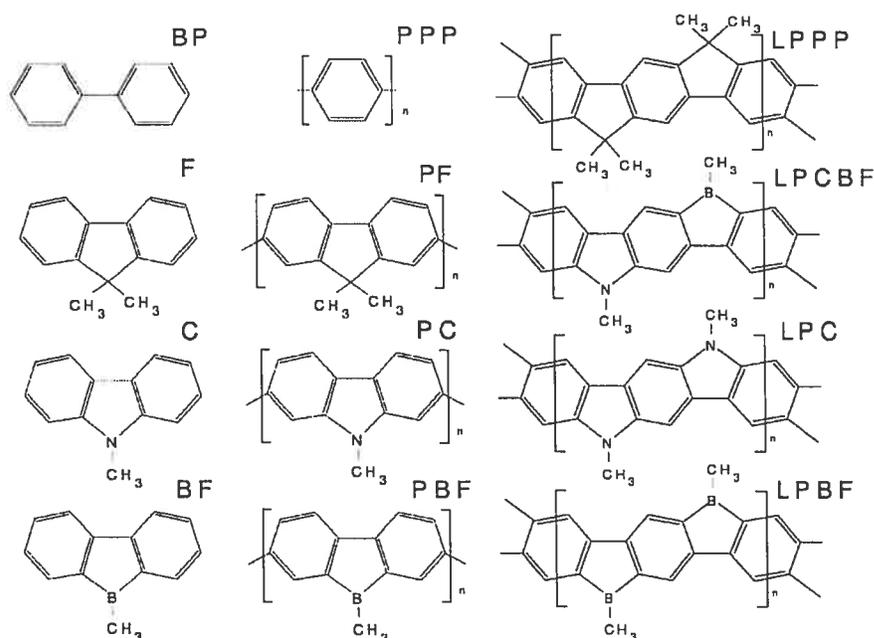


FIG. 2: Structures atomiques des polymères étudiés et de leur molécule de base : le biphényle(BP), le fluorène(F), le carbazole (C) et le borafleurène(BF).

cette étude en prenant comme polymère de départ le PPP et en nous intéressant à l'étude de l'effet de la présence d'azote et de bore dans ses dérivés ainsi qu'aux conséquences liées à la présence ou à l'absence d'un degré de liberté dû à la torsion.

Le PPP et ses dérivés ont été beaucoup étudiés depuis la découverte de leurs propriétés électroluminescentes [8, 9]. La solubilité et la forte intensité d'émission de certains des dérivés en font d'excellents candidats pour plusieurs dispositifs, tels que les diodes électroluminescentes [4, 10] et les lasers [11]. Conséquemment, il s'avère intéressant d'étudier d'autres polymères possédant une structure atomique similaire à celle du PPP. La structure atomique du PPP, celle des polymères dérivés considérés dans cette étude ainsi que celle de leur molécule constitutive, sont présentées à la figure 2.

La structure atomique du PPP est caractérisée par une chaîne infinie de cycles de benzène, où un seul lien fait la jonction entre deux cycles consécutifs, permettant ainsi une torsion entre les benzènes. Le poly(2,7-fluorène)(PF), basé sur la molécule de fluorène, possède les particularités de la structure du PPP, mais l'unité de base étant le fluorène, les cycles de benzène y sont réunis en groupes de deux. Le poly(2,7-

carbazole)(PC) et le poly(2,7-borafluorène)(PBF), ayant respectivement le carbazole et le borafluorène comme molécules constitutives, possèdent une structure atomique similaire à celle du PF. La différence principale entre eux et le PF est l'échange d'un atome de carbone pour un atome d'azote ou de bore sur le monomère. Le PF a déjà été utilisé pour plusieurs applications et a été l'objet de plusieurs études ^[12, 13], par contre, les propriétés du PC et du PBF sont encore très peu connues puisque la synthèse du PC a été réussie pour la première fois en 2001 ^[14] et que celle du PBF est encore à réaliser. Jusqu'à présent, aucune étude théorique ne s'est intéressée à ces deux polymères. Tout comme le PPP, ces polymères ont un degré de liberté dû à la torsion puisque les unités de base sont reliées par un seul lien. Ils seront appelés polymères non-pontés en opposition aux polymères pontés qui sont rigides et plats en raison de contraintes structurales.

Chacun des polymères pontés étudiés possède une structure atomique très similaire à celle d'un polymère non-ponté. Ils diffèrent cependant de ces derniers par l'ajout d'un groupement d'atomes par monomère, identique à celui faisant la différence entre les polymères non-pontés et le PPP, qui les rend rigides et plats, leur enlevant le degré de liberté dû à la torsion. La forme pontée du PF (LPPP), du PC(LPC), du PBF(LPBF) ainsi que celle d'un polymère hybride basé sur le carbazole et le borafluorène (LPCBF) seront considérées. La planarité de leur structure atomique cause un plus grand recouvrement de certaines orbitales, déterminantes pour le comportement électronique, et, pour cette raison, suggère de plus petits gaps minimums d'énergie que pour les polymères non-pontés. Outre le LPPP, déjà synthétisé, les autres polymères pontés n'ont pas encore été ni étudiés ni synthétisés.

La réalisation récente d'une diode électroluminescente avec une bonne intensité lumineuse à partir du PC ^[15] augmente l'intérêt accordé à ces polymères, d'autant plus que l'émission de cette diode se fait dans le bleu, couleur difficile à obtenir à partir des semi-conducteurs conventionnels. Il est intéressant d'étudier les polymères ayant une structure similaire puisqu'ils sont susceptibles de conserver les mêmes propriétés, tout en offrant des variations quantitatives de valeurs caractéristiques telles que le gap minimum d'énergie ou la probabilité de la première transition optique.

Nous proposons une étude comparative des propriétés structurales, optiques et électroniques de ces polymères et des molécules les constituant à partir de résultats

obtenus à l'aide de méthodes *ab initio* basées sur la DFT. Nous acquerrons ainsi une meilleure compréhension de la structure électronique des polymères conjugués et une connaissance approfondie des propriétés particulières des polymères considérés. Les informations ainsi acquises peuvent servir de base pour la sélection des polymères à synthétiser afin de combler les besoins liés à une application technologique donnée.

Dans le chapitre 1, les fondements de la méthode *ab initio* principalement utilisée, la DFT, sont décrits. Tout d'abord, on présente la preuve d'un théorème essentiel au développement de cette théorie, le théorème de Hohenberg-Kohn, puis, en utilisant les conclusions obtenues, on formule une équation facilitant la résolution des systèmes électroniques, l'équation de Kohn-Sham. On aborde également d'autres techniques de calculs auxquelles on fera appel par la suite.

Le chapitre 2 sert d'introduction aux chapitres suivants qui sont présentés sous forme d'article. On y discute de la démarche suivies, des résultats qui seront évalués ainsi que des polymères considérés.

La première partie des résultats est présentée dans le chapitre 3. L'étude de la longueur des liens atomiques, des angles de torsion, des fonctions d'onde, des structures de bande et des polarisations de la première transition de dipôle électrique nous permet de comparer les polymères non-ponté et leur molécule constitutive. Une discussion des ressemblances et des différences de ces différents composés est menée parallèlement à la présentation des résultats.

Au chapitre 4, la discussion met l'accent sur les polymères pontés. Le procédé utilisé est similaire à celui du chapitre 3. En s'appuyant sur les nouveaux résultats présentés de même que sur ceux obtenus précédemment, on compare les propriétés des polymères pontés à celles des autres composés, polymères et molécules, étudiés au chapitre 3.

CHAPITRE 1

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

Pour la majorité des nouveaux matériaux étudiés actuellement, la complexité des composantes de l'unité de base à considérer dans les calculs devient de plus en plus grande. La complexité provient soit des types d'atomes utilisés, soit d'un nombre important d'atomes dans la cellule primitive, et résulte, dans tous les cas, en un nombre encore plus important d'électrons à inclure dans les calculs. Cette affirmation est justifiée, autant par l'étude de l'addition d'impuretés ou de défauts dans un semi-conducteur que par celle des matériaux organiques, tels que les polymères considérés dans cette étude, ou encore celle de matériaux hybrides intégrant des structures organiques et inorganiques. Dans la majorité de ces systèmes atomiques, l'approximation des électrons indépendants ne permet pas d'obtenir des résultats pour les propriétés électroniques qui concordent bien avec les observations expérimentales. Il semble alors nécessaire d'inclure les interactions entre électrons dans la formulation du problème. Les équations à résoudre pour chaque système à N -électrons interagissants deviennent celles d'un problème à N -corps. La résolution des problèmes de cette catégorie s'avère très complexe et, lorsque traitée numériquement, requiert énormément de ressources informatiques.

L'équation de Schrödinger d'un système atomique décrit correctement les interactions électroniques. Pour simplifier le problème, on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer, qui considère que les ions sont fixes puisque leur dynamique est très lente comparativement à celle des électrons. Avec cette approximation, l'interaction coulombienne avec les électrons devient la seule contribution restante des ions sur le système. Si l'on intègre cet effet des ions au potentiel externe du système électronique, il est possible de reformuler le problème pour qu'il dépende uniquement des électrons. L'équation de Schrödinger à résoudre devient,

$$\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \Psi + V_{ext} \Psi + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi = \varepsilon \Psi. \quad (1.1)$$

Elle inclut, dans l'ordre, l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentielle externe du système électronique, de même que l'énergie d'interaction entre les électrons. La

fonction d'onde à trouver, $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, dépend des positions de chacun des atomes et consiste en une fonction à $3N$ variables indépendantes pour un système en trois dimensions*. Le grand nombre de variables impliquées rend la résolution de cette équation très difficile. En pratique, l'équation de Schrödinger est uniquement résoluble, numériquement, pour des systèmes avec un très petit nombre d'électrons†.

Pour étudier des systèmes avec un nombre d'électrons plus élevé, il est nécessaire d'approcher le problème différemment. L'approximation de Hartree-Fock réduit la complexité du problème sans modifier l'équation de Schrödinger utilisée mais en restreignant plutôt l'espace des fonctions d'onde considéré. Les fonctions d'onde de Hartree-Fock, Ψ_{HF} , sont construites à partir de termes provenant de la multiplication de N fonctions d'onde orthogonales décrivant chacune le comportement d'un électron. Une condition supplémentaire est imposée sur les combinaisons de produits de fonctions d'onde utilisées afin de satisfaire au principe d'exclusion de Pauli : les fonctions d'ondes du système doivent être antisymétriques lors de l'échange de deux électrons. Par la suite, on minimise l'énergie totale du système,

$$\varepsilon_{HF} = \frac{\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \quad (1.2)$$

par rapport aux changements de la fonction d'onde pour trouver l'énergie et la fonction d'onde de Hartree-Fock pour l'état fondamental. Le principe de variation de Rayleigh-Ritz assure que l'énergie trouvée sera supérieure ou égale à la véritable énergie de l'état fondamental.

La restriction faite sur la forme des fonctions d'onde introduit une approximation dans la résolution de l'équation de Schrödinger. L'espace des fonctions d'onde, dans lequel la minimisation de l'énergie est effectuée, n'est plus suffisamment général pour assurer que le minimum d'énergie trouvé corresponde à la véritable énergie fondamentale du système. Cette différence entre les énergies minimales est causée par la mauvaise représentation de l'énergie d'interaction des électrons. La formulation du problème inclut uniquement l'énergie due à l'échange de deux électrons ; l'énergie

*En toute généralité, la fonction d'onde devrait également dépendre du spin de chaque électron. Toutefois, si aucun potentiel ne dépend explicitement de celui-ci et si les couches électroniques sont complètes, il n'est pas nécessaire d'inclure la dépendance en spin dans la fonction d'onde.

†La mémorisation de la fonction d'onde demande, à elle seule, pour une grille avec p positions possibles et N électrons, p^N nombres complexes. Par exemple, pour 9 électrons et une grille de 10 positions, 10^9 nombres complexes sont nécessaires, soit environ 16 gigaoctets de mémoire.

de corrélation, associée aux autres interactions entre électrons, n'est pas intégrée.

Malgré ces approximations, les résultats obtenus sont généralement en bon accord avec les valeurs expérimentales. L'utilisation de N fonctions à trois variables, plutôt que d'une fonction à $3N$ variables, permet de réduire la taille du problème et d'étudier des systèmes qui restaient inaccessibles par la résolution directe de l'équation de Schrödinger. La résolution numérique des structures électroniques avec l'approximation de Hartree-Fock demeure cependant très coûteuse et le nombre de systèmes accessibles, bien que supérieur, est encore très limité.

La DFT permet de réduire davantage le temps de calcul et la mémoire nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Le principe de base est de transformer l'équation initiale en une équation qui ne dépend plus de la fonction d'onde mais seulement de la densité de l'état fondamental. Avec cette nouvelle formulation, le système de N -électrons interagissants devient un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif. En principe, peu importe la taille du système, le problème est réduit à la résolution d'une fonction à trois variables, la densité. Par contre, il s'avère plus efficace de résoudre le problème pour les N fonctions d'onde mais, à la différence de la formulation de Hartree-Fock, pour un système électronique sans interaction. La formulation de la DFT a l'avantage de demeurer exacte, bien que certaines approximations doivent être faites en pratique sur le potentiel effectif. La solution de l'équation provient de la minimisation de l'énergie totale en fonction des changements de la densité, sous la contrainte que le nombre d'électrons demeure constant. Si le potentiel effectif est exact, il est ainsi assuré que la densité trouvée est identique à la véritable densité de l'état fondamental. C'est cette méthode que nous utiliserons pour étudier les propriétés des systèmes considérés.

Les fondements théoriques de la DFT ont été établis au milieu des années 1960 par Hohenberg, Sham et Kohn. Ce dernier a obtenu le prix Nobel de chimie en 2000 pour sa contribution au développement de cette théorie. Depuis cette époque, la DFT est peu à peu devenue l'une des méthodes *ab initio* les plus utilisées, autant en chimie quantique qu'en physique de la matière condensée. Tout comme pour les autres méthodes *ab initio*, il est possible de s'en servir afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes, sans nécessiter de paramètres expérimentaux. Les ressources informatiques requises par la DFT étant plus faibles que pour les autres méthodes, elle permet de considérer des systèmes de plus grande

taille, comportant jusqu'à quelques centaines d'atomes.

Il existe plusieurs références abordant la DFT. Le livre de Taylor et Heinonen ^[16] offre une bonne introduction, assez poussée, établissant les bases de cette théorie. Une description plus complète peut être trouvée dans le livre de Dreizler et Gross ^[17] de même que dans celui de Koch et Holthausen ^[18], deux ouvrages traitant exclusivement de la DFT.

La suite du chapitre présente les deux étapes importantes du fondement de la DFT : le théorème de Hohenberg-Kohn, qui permet d'écrire tout opérateur en fonction de la densité, et l'équation de Kohn-Sham, qui transforme le problème afin de travailler avec un système d'électrons sans interaction.

1.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

Le théorème de Hohenberg-Kohn ^[19] énonce un principe général qui a permis à Kohn et Sham de trouver une formulation pratique afin de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système électronique. Le théorème affirme que :

le potentiel externe, V_{ext} , et la densité de l'état fondamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, sont en bijection si l'état fondamental du système est non-dégénéré [‡].

Une des conséquences importantes du théorème est que la valeur moyenne de tout opérateur peut être écrite en fonction de la densité de l'état fondamental. Cette propriété de l'opérateur d'énergie totale sera utilisée dans la formulation de l'équation de Kohn-Sham.

La preuve du théorème de Hohenberg-Kohn se sépare en deux parties. Montrons d'abord que $V_{ext} \longrightarrow \rho_0$, *i.e.* que chaque potentiel externe est associé à une et seulement une densité de l'état fondamental si celui-ci n'est pas dégénéré. Puisque la densité électronique peut être calculée à partir d'une fonction d'onde,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1.3)$$

il suffit de montrer que chaque potentiel externe engendre une et seulement une fonction d'onde de l'état fondamental s'il n'est pas dégénéré, soit $V_{ext} \longrightarrow \Psi_0$. L'ha-

[‡]Toutes les densités considérées sont v -représentables, *i.e.* qu'il existe toujours un système électronique et, par conséquent, un potentiel externe qui engendre cette densité.

miltonien,

$$H_{V_{ext}} = T + U + V_{ext}, \quad (1.4)$$

est déterminé, pour sa part, uniquement par le potentiel externe V_{ext} car T , l'énergie cinétique, et U , l'énergie d'interaction des électrons, sont identiques pour tous les systèmes électroniques. L'équation de Schrödinger de l'hamiltonien défini par V_{ext} , $H_{V_{ext}}$, assure qu'il existe au moins une fonction d'onde pour l'état fondamental de cet hamiltonien et, si cet état est non-dégénéré, qu'il ne peut y en avoir plus d'une.

Pour compléter la preuve, il faut à présent montrer l'implication dans le sens inverse, soit $\rho_0 \rightarrow V_{ext}$, *i.e.* que chaque densité est associée à un et un seul potentiel externe si l'état fondamental est non-dégénéré. Supposons le contraire dans le but d'arriver à une contradiction. Dans ce cas, deux potentiels externes distincts sont reliés à la même densité. Tout au long de la preuve, deux potentiels externes seront considérés distincts s'ils diffèrent par plus d'une constante[§].

Soit deux potentiels externes distincts, V_{ext} et V'_{ext} , ainsi que leur hamiltonien respectif H et H' . Pour un état fondamental non-dégénéré, les énergies ε_0 et ε'_0 de même que les fonctions d'onde Ψ_0 et Ψ'_0 sont associées à ces deux potentiels externes. Les hamiltoniens différant uniquement par leur potentiel externe, on obtient la relation

$$H = H' + (V_{ext} - V'_{ext}) \quad (1.5)$$

entre les deux hamiltoniens. Lorsque la moyenne de H est calculée avec la fonction d'onde Ψ'_0 , on obtient

$$\begin{aligned} \langle \Psi'_0 | H | \Psi'_0 \rangle &= \langle \Psi'_0 | H' + (V_{ext} - V'_{ext}) | \Psi'_0 \rangle \\ &= \langle \Psi'_0 | H' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | (V_{ext} - V'_{ext}) | \Psi'_0 \rangle \\ &= \varepsilon'_0 + \int \rho'_0(\mathbf{r})(V_{ext} - V'_{ext}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

D'un autre côté, le principe de variation de Rayleigh-Ritz affirme que

$$\varepsilon_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | H | \Psi'_0 \rangle \quad (1.7)$$

puisque Ψ'_0 n'est pas la fonction d'onde de l'état fondamental de l'hamiltonien H .

[§]L'ajout d'une constante au potentiel externe signifie seulement une translation du zéro d'énergie qui ne modifie ni les fonctions d'ondes, ni la densité.

L'inégalité est stricte en raison de l'hypothèse sur la non-dégénérescence de l'état fondamental du système considéré. En jumelant les deux résultats précédents, on obtient

$$\varepsilon_0 < \varepsilon'_0 + \int \rho'_0(\mathbf{r})(V_{ext} - V'_{ext})d\mathbf{r}. \quad (1.8)$$

Les équations (1.5) à (1.8) peuvent être réécrites pour l'hamiltonien H' moyenné par la fonction d'onde Ψ_0 . Outre l'échange des quantités primes et non-primes, l'inégalité obtenue,

$$\varepsilon'_0 < \varepsilon_0 + \int \rho_0(\mathbf{r})(V'_{ext} - V_{ext})d\mathbf{r}, \quad (1.9)$$

est identique à celle de l'équation (1.8).

L'hypothèse de départ supposait que les densités associées aux deux potentiels externes considérés étaient identiques, soit $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho'_0(\mathbf{r})$. Si l'on tient compte de cette hypothèse en additionnant les équations (1.8) et (1.9), on obtient

$$\varepsilon_0 + \varepsilon'_0 < \varepsilon'_0 + \varepsilon_0, \quad (1.10)$$

une contradiction. L'hypothèse de départ était donc fausse et chaque densité ne peut être associée qu'à un et seulement un potentiel externe pour un système où l'état fondamental est non-dégénéré.

La preuve du théorème de Hohenberg-Kohn est maintenant complétée et la bijection entre le potentiel externe et la densité de l'état fondamental a été établie pour tout système où l'état fondamental est non-dégénéré. Tel que mentionné précédemment, le potentiel externe détermine la fonction d'onde de l'état fondamental et cette dernière définit à son tour la valeur moyenne des opérateurs pour l'état fondamental. Puisque le potentiel externe est déterminé par la densité de l'état fondamental, la moyenne de tout opérateur pour l'état fondamental est définie par cette même densité. On peut donc affirmer qu'une des conséquences du théorème de Hohenberg-Kohn est que toutes les propriétés de l'état fondamental peuvent s'écrire comme une fonctionnelle[¶] unique de la densité de l'état fondamental,

$$\langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = O[\rho_0]. \quad (1.11)$$

[¶] Contrairement à une fonction ordinaire qui dépend de variables indépendantes, une fonctionnelle est une fonction qui dépend d'autres fonctions.

Il s'avère utile d'écrire la valeur moyenne de l'opérateur de l'énergie fondamentale du système sous la forme d'une fonctionnelle de la densité dans le but de formuler un principe de minimisation menant à l'équation de Kohn-Sham. On obtient alors la fonctionnelle

$$\varepsilon[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

Si cette fonctionnelle est évaluée à la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$, l'énergie trouvée doit être celle de l'état fondamental du système. En utilisant à nouveau le principe de variation de Rayleigh-Ritz, on obtient, pour un système où l'état fondamental n'est pas dégénéré,

$$\varepsilon_0 = \varepsilon[\rho_0(\mathbf{r})] < \varepsilon[\rho(\mathbf{r})] \quad \forall \quad \rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r}), \quad (1.13)$$

où toutes les densités considérées satisfont la contrainte sur le nombre d'électrons du système, soit

$$N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.14)$$

Ceci démontre que pour toute densité qui répond à la contrainte mais qui diffère de $\rho_0(\mathbf{r})$, l'énergie calculée sera plus élevée que celle de l'état fondamental. Ce principe de variation est un premier pas vers une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger utilisant la densité de l'état fondamental.

1.2 Formulation de Kohn-Sham

Le théorème d'Hohenberg-Kohn fournit un procédé pour déterminer la densité de l'état fondamental d'un système. Pour ce faire, il faut observer le changement de l'énergie totale qui résulte d'une modification de la densité satisfaisant à la contrainte sur le nombre d'électrons. Le principe de minimisation de la DFT ressemble à celui de l'approximation de Hartree-Fock. La minimisation est cependant plus facile dans le cadre du théorème de Hohenberg-Kohn puisque la variation d'une seule fonction est nécessaire, contrairement à N fonctions pour Hartree-Fock.

En suivant le formalisme de Hohenberg-Kohn, il faut trouver une fonctionnelle non seulement pour l'interaction entre les électrons, mais également pour l'énergie cinétique. Ceci s'avère très ardu. L'approche de Kohn-Sham ^[20] permet d'évaluer

une bonne partie de l'énergie cinétique sans avoir à trouver une fonctionnelle la décrivant. Le reste de l'énergie cinétique ainsi que les autres approximations à effectuer sont rassemblés dans une seule fonctionnelle. Bien que cette approche utilise les fonctions d'onde et ne dépende pas seulement de la densité, elle facilite grandement l'évaluation de l'énergie cinétique et offre un procédé efficace pour la résolution du problème.

La minimisation de l'énergie par la variation de la densité n'est pas un procédé de résolution pratique et efficace. Il n'est pas évident d'effectuer les variations de la densité qui permettront d'obtenir la véritable densité de l'état fondamental. Une autre approche peut être développée en reformulant la condition de minimisation comme une condition sur le minimum d'une fonctionnelle, soit

$$\frac{\delta\varepsilon[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0, \quad (1.15)$$

lorsque cette dérivée est évaluée à la densité de l'état fondamental. L'équation de Kohn-Sham est construite à partir de cette condition sur la densité et offre un procédé plus formel pour résoudre l'équation de Schrödinger. Le but consiste à transformer le système réel en un système auxiliaire dans lequel le problème à N -électrons interagissants devient un problème à N -électrons sans interaction dans un potentiel effectif.

Pour y arriver, la fonctionnelle de l'énergie totale peut être réécrite en séparant les termes différemment,

$$\varepsilon[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})], \quad (1.16)$$

où le second terme à droite correspond à l'énergie potentielle due à l'interaction coulombienne des électrons. La nouvelle fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, généralement nommée la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, contient l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction électronique à laquelle on enlève l'énergie coulombienne. Cette fonctionnelle est universelle, *i.e.* qu'elle est indépendante du potentiel externe. Il suffit de trouver la forme de sa dépendance par rapport à la densité pour un système, puis d'utiliser la même forme dans les autres cas, peu importe le potentiel externe ou le nombre d'électrons. La formulation demeure valide pour tous les systèmes où l'interaction entre électrons est de même nature.

Afin de formuler le problème pour un système d'électrons sans interaction, il est nécessaire de diviser $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ différemment :

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (1.17)$$

où $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction. L'énergie d'échange et de corrélation, $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, contient le reste des contributions à l'énergie, soit

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.18)$$

Cette fonctionnelle d'énergie renferme tout ce qui n'est pas connu de façon exacte. En théorie, elle comprend la différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système auxiliaire, de même que les énergies associées à toutes les interactions entre électrons, à l'exception du terme de Coulomb. La dépendance exacte de cette fonctionnelle par rapport à la densité n'est toutefois pas connue. En pratique, une approximation de cette quantité doit être effectuée et, par ce fait, l'exactitude de la théorie se perd.

La fonctionnelle de l'énergie totale du système d'électrons sans interaction,

$$\varepsilon_s[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int V_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.19)$$

est plus simple que celle du véritable système. Pour utiliser cette équation, il faut trouver la valeur du potentiel effectif $V_s(\mathbf{r})$. Si l'on pose que la densité de l'état fondamental doit être la même pour le système réel et le système auxiliaire, il est possible de trouver la valeur de $V_s(\mathbf{r})$ en comparant les dérivées fonctionnelles de $\varepsilon[\rho(\mathbf{r})]$ et $\varepsilon_s[\rho(\mathbf{r})]$ lorsqu'elles sont évaluées pour cette densité. On obtient donc

$$0 = \frac{\delta\varepsilon[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.20)$$

$$0 = \frac{\delta\varepsilon_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_s(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

où le potentiel d'échange et de corrélation, $V_{xc}(\mathbf{r})$, est défini comme la dérivée fonc-

tionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation,

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.22)$$

La comparaison des équations (1.20) et (1.21) permet de formuler le potentiel effectif en termes de potentiels du système d'électrons interagissants,

$$V_s(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.23)$$

une formulation valable pour la densité de l'état fondamental. Cette relation nous permet d'écrire l'équation de Schrödinger pour le système auxiliaire :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}), \quad (1.24)$$

où l'indice i parcourt les niveaux électroniques et où KS spécifie que ce sont les énergies propres et les fonctions d'onde de Kohn-Sham, soit celles du système auxiliaire. L'équation est construite pour que la densité de l'état fondamental obtenue en utilisant les fonctions d'onde de Kohn-Sham,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2, \quad (1.25)$$

soit identique à celle du système réel.

Puisque le potentiel effectif dépend de la densité et, par conséquent, des fonctions d'onde, l'équation de Kohn-Sham n'a pas réellement un comportement linéaire mais représente plutôt une équation implicite. Cette équation doit donc être résolue itérativement à l'aide d'une méthode auto-cohérente. Tout d'abord, soit la densité de l'état fondamental, soit le potentiel effectif ou encore les fonctions d'onde doivent être initialisés. Le choix de la quantité à initialiser change l'ordre des calculs à effectuer mais ne modifie en rien l'allure générale de la procédure. Commençons avec l'initialisation des fonctions d'ondes de Kohn-Sham. Une fois ces fonctions connues, il est possible de calculer la densité associée aux N niveaux électroniques occupés qui détermine à son tour le potentiel effectif. Le cycle d'itération est complété par la résolution de l'équation de Kohn-Sham qui fournit de nouvelles fonctions d'onde. Il suffit, par la suite, de recommencer cette procédure jusqu'à ce que les fonctions

d'onde, le potentiel effectif et l'énergie soient suffisamment convergés, *i.e.* que le changement, entre deux cycles consécutifs, de certaines valeurs indicatrices, telles que l'énergie totale et la moyenne quadratique du potentiel effectif ou de la densité, soit plus petit qu'un critère de tolérance donné.

Il est important de s'interroger sur la validité des fonctions d'onde et des niveaux d'énergie de Kohn-Sham qui sont ceux du système d'électrons sans interaction. Rien ne prouve que ces valeurs correspondent à celles du système réel, même si la densité de l'état fondamental calculée avec les fonctions d'onde de Kohn-Sham constitue la véritable densité. Malgré tout, ces fonctions d'onde sont très semblables aux fonctions d'onde ^[18] obtenues avec d'autres méthodes théoriques. Il est donc justifié de s'en servir pour étudier qualitativement les propriétés du système réel. De même, les niveaux d'énergie de Kohn-Sham sont en bon accord avec ceux provenant d'autres méthodes théoriques.

Toutes les équations présentées dans ce chapitre ont été formulées dans l'espace réel pour une dépendance sur les vecteurs position des électrons. Cette formulation est élaborée pour les systèmes finis et s'adapte difficilement à l'étude de systèmes périodiques tels que les polymères. Pour contourner le problème, de nombreuses études s'effectuent sur des molécules finies ressemblant aux polymères : les oligomères, des macromolécules qui contiennent seulement quelques répétitions de l'unité de base du polymère. En étudiant ainsi des oligomères de plus en plus longs, il est possible d'analyser la tendance de certaines quantités, comme le gap minimum d'énergie, afin d'extrapoler les propriétés du polymère ^[21, 22]. Avec cette approche, il est cependant nécessaire d'ajouter des unités terminales, distinctes de l'unité de base, à chaque extrémité de l'oligomère. Ces unités modifient la structure et, conséquemment, les propriétés optiques et électroniques des oligomères par rapport à celles du polymère associé. En réalité, les polymères fabriqués ne sont pas infinis et ces unités terminales sont également présentes dans leur structure atomique. Leur influence s'avère toutefois presque nulle pour les polymères en raison de la grande dimension de la chaîne principale.

Une autre approche, permettant d'éviter les problèmes dus aux unités terminales consiste à reformuler les équations pour traiter naturellement les systèmes périodiques. La périodicité des polymères nous permet d'affirmer que ses fonctions d'onde sont des fonctions de Bloch. Il est par conséquent possible d'écrire les fonc-

tions d'onde comme une combinaison d'ondes planes puis, de reformuler les équations afin de travailler avec des vecteurs de l'espace réciproque. Nous considérerons cette formulation de l'équation de Kohn-Sham à la section 1.5.

1.3 Fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation

Il a été démontré précédemment que toutes les contributions énergétiques pour lesquelles la dépendance par rapport à la densité n'est pas connue explicitement dans la formulation de Kohn-Sham sont rassemblées dans la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, $\epsilon_{xc}[\rho]$. Ainsi, toutes les approximations à effectuer dans cette formulation se retrouvent dans ce terme. Il existe plusieurs approches pour déterminer la fonctionnelle en question. La plus simple, l'approximation locale de la densité (LDA), reproduit localement le comportement d'un gaz homogène d'électrons. L'approximation du gradient généralisé (GGA) améliore pour sa part l'approximation LDA en y ajoutant le traitement de petites variations locales de la densité par l'addition, au développement linéaire en densité, de termes dépendant du gradient ou du laplacien de cette dernière. D'autres types d'approximation sont également utilisés afin de considérer exactement l'énergie d'échange du système. Ces fonctionnelles demandent par contre beaucoup plus de ressources informatiques puisqu'elles ne dépendent plus de la densité mais plutôt des fonctions d'onde orbitales ^[23].

Même si les conditions posées sur la variation de la densité semblent très restrictives avec la LDA, cette approximation donne de bons résultats pour un grand nombre de systèmes électroniques. En effet, il n'est pas nécessaire que leur densité soit globalement homogène, il suffit qu'elle varie lentement afin de respecter la condition sur l'homogénéité locale de la densité. Nous utiliserons cette fonctionnelle pour tous nos calculs avec la paramétrisation de Teter-Padé ^[24] qui reproduit la formule d'interpolation de Ceperley-Alder ^[25] obtenue à partir de résultats Monte-Carlo sur un gaz électronique homogène.

Pour écrire cette fonctionnelle en LDA, on suppose que la dépendance par rapport à la densité est locale, soit que

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.26)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation par électron

pour un système homogène. Généralement, cette fonctionnelle est écrite en fonction du rayon associé au volume d'un électron, r_s , déterminé à partir de la densité^{||},

$$r_s = \left(\frac{4\pi a_0^3 \rho}{3} \right)^{-1/3}. \quad (1.27)$$

La paramétrisation de Teter-Padé est formulée à partir d'un approximant de Padé en termes de r_s , soit une division de polynômes en r_s . La fonctionnelle est donnée par

$$\epsilon_{xc}(r_s) = -\frac{a_0 + a_1 r_s + a_2 r_s^2 + a_3 r_s^3}{b_1 r_s + b_2 r_s^2 + b_3 r_s^3 + b_4 r_s^4}. \quad (1.28)$$

Les différents paramètres sont choisis afin de reproduire les résultats de Ceperley-Alder.

Bien que la plupart des systèmes électroniques soient très différents du gaz homogène, les résultats obtenus avec la LDA concordent généralement bien avec l'expérience. Cette surprenante constatation provient entre autres d'une annulation partielle des erreurs dues à l'énergie d'échange et à l'énergie de corrélation. Par exemple, la longueur des liens interatomiques relaxés est en général à environ 1% des valeurs expérimentales.

Ce ne sont cependant pas toutes les propriétés qui sont évaluées adéquatement. Pour représenter correctement les liens de Van der Waals, il est nécessaire de considérer la densité en deux points différents de l'espace. La LDA étant locale, ce type d'interaction n'est pas inclus convenablement. Aussi, les gaps minimums d'énergie calculés entre le dernier niveau électronique occupé et le premier niveau inoccupé pour les isolants et les semi-conducteurs sous-estiment systématiquement les valeurs expérimentales. Le gap évalué pour le silicium avec la LDA vaut environ 50% du gap observable et le germanium, quant à lui, devient conducteur^[26] selon les calculs effectués avec cette fonctionnelle.

1.4 Pseudo-potentiels

Les propriétés physiques d'un atome sont principalement définies par ses électrons de valence, *i.e.* ceux qui font partie des couches électroniques incomplètes. En com-

^{||}En toute généralité, la densité et, par conséquent, r_s dépendent de r . Cependant, pour un système homogène la densité est constante et toutes les positions sont équivalentes.

paraison, les autres électrons, les électrons de coeur, ne jouent quasiment aucun rôle. Leur apport à la structure électronique sera essentiellement toujours le même puisque leurs fonctions d'onde sont très peu modifiées par l'ensemble des autres atomes du système étudié. Il est alors justifié de réunir les effets dus au noyau et aux électrons de coeur sur les électrons de valence à l'intérieur d'un seul potentiel effectif, nommé pseudo-potentiel. L'utilisation des pseudo-potentiels en DFT réduit considérablement le nombre d'électrons à traiter et, par conséquent, diminue la taille du système ainsi que le temps de calcul.

Les pseudo-potentiels ont un effet encore plus bénéfique lorsque l'on étudie des systèmes décrits en termes d'ondes planes. Pour ces systèmes, en plus de la réduction sur le nombre d'électrons à considérer dans les calculs, l'emploi de pseudo-potentiels diminue le nombre d'ondes planes nécessaires à une description adéquate du problème. Les électrons de coeur étant beaucoup plus localisés que les électrons de valence, un grand nombre d'ondes planes est requis afin de décrire leur comportement. Les pseudo-potentiels qui remplacent l'effet des électrons de coeur varient plus doucement et, conséquemment, sont représentables avec un nombre inférieur d'ondes planes, réduisant davantage la taille du problème.

Il existe plusieurs façons de construire un pseudo-potentiel. La condition primordiale à satisfaire est que les résultats obtenus en effectuant le calcul avec tous les électrons ou en utilisant les pseudo-potentiels soient les mêmes et ce, peu importe la situation. Certaines conditions de base peuvent être suivies pour en guider la génération ^[27] :

- Les énergies propres des niveaux de valence doivent être les mêmes avec ou sans l'utilisation de pseudo-potentiels.
- Au-delà d'un rayon de coupure choisi, r_c , les fonctions d'onde atomiques calculées avec ou sans l'utilisation de pseudo-potentiels doivent être identiques.
- La charge à l'intérieur du volume engendré par r_c doit être la même pour les deux types de fonctions d'onde.
- Il ne doit pas y avoir de zéro dans les fonctions d'onde générées avec le pseudo-potentiel. Cette condition est formulée par analogie avec les fonctions d'onde du premier niveau électronique d'un atome.

La dernière étape à effectuer afin d'obtenir un pseudo-potentiel valable pour tous les environnements atomiques consiste à enlever les contributions au potentiel

provenant de l'écrantage des électrons des couches de valence. Cette opération est nécessaire en raison du changement important de l'écrantage de ces électrons selon la structure atomique dans laquelle l'atome est inclus.

Une des conséquences des conditions imposées est que le pseudo-potentiel s'avère différent selon le moment angulaire de la fonction sur laquelle il agit, ce qui est nécessaire afin de retrouver les énergies propres obtenues avec un calcul incluant tous les électrons. À cause de cet ajustement, la fonction d'onde utilisée doit être séparée selon ses composantes de moment angulaire à l'aide d'un opérateur de projection. Le pseudo-potentiel n'est par conséquent plus complètement local lorsqu'il est appliqué sur une fonction d'onde. La formulation du pseudo-potentiel

$$\sum_l V_l^{ps}(r) \hat{P}_l = V_{local}^{ps}(r) + \sum_l V_{non-local,l}^{ps}(r) \hat{P}_l \quad (1.29)$$

contient des opérateurs \hat{P}_l qui extraient la composante de moment angulaire l lorsqu'ils sont appliqués sur une fonction d'onde. La partie locale qui subsiste peut être considérée comme une partie commune aux pseudo-potentiels de tous les moments angulaires. Cette partie inclut généralement l'interaction à longue portée du pseudo-potentiel [28].

1.5 Formulation de Kohn-Sham pour un système périodique

Outre la possibilité de considérer des systèmes périodiques, la description d'un système électronique en termes d'ondes planes permet de reformuler l'équation de Kohn-Sham dans l'espace réciproque. Toutefois, ce ne sont pas tous les calculs à effectuer qui se traitent plus facilement dans cet espace. Les transformées de Fourier rapides permettant de passer efficacement d'un espace à l'autre, il s'avère avantageux d'évaluer chaque partie du problème dans l'espace où son calcul est le plus simple, quitte à transformer les résultats obtenus dans l'autre espace si cela devient nécessaire.

La quantité principale à évaluer pour résoudre cette équation itérativement est $H\psi$, qui peut être séparée en une partie associée à l'énergie cinétique et une autre reliée à l'énergie potentielle. On obtient ainsi la composante décrivant le changement de la nouvelle fonction d'onde par rapport à l'ancienne, puis, on poursuit le processus itératif en réévaluant $H\psi$ avec cette nouvelle fonction.

Avant tout, il est important de décrire les fonctions d'onde en termes d'ondes planes. De façon générale, pour des systèmes périodiques, à la dépendance des fonctions d'onde sur le niveau électronique s'ajoute une dépendance sur les vecteurs de l'espace réciproque. Ces vecteurs décrivent la phase relative entre les fonctions d'onde de deux cellules primitives. Cette variation périodique des fonctions d'onde est plus explicite lorsque ces dernières sont écrites sous la forme de fonctions de Bloch,

$$\psi_{k,i}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{k,i}(\mathbf{r}), \quad (1.30)$$

où \mathbf{k} est un vecteur de l'espace réciproque et $u_{k,i}(\mathbf{r})$ une fonction périodique. Puisque pour toute fonction périodique il existe un développement en série de Fourier, il est possible d'écrire $u_{k,i}(\mathbf{r})$, puis $\psi_{k,i}(\mathbf{r})$, comme des combinaisons d'ondes planes :

$$\psi_{k,i}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{k,i}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{k,i}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.31)$$

À partir des fonctions d'onde, la densité peut être évaluée. Son calcul s'effectue beaucoup plus facilement en espace réel. En espace réciproque, deux sommes apparaissent sur l'ensemble des ondes planes de la base utilisée, en plus de la somme sur les niveaux électroniques occupés. Il s'avère plus simple d'évaluer la densité en espace réel, comme à l'équation (1.25), où subsiste seulement la somme sur les niveaux électroniques dans laquelle chaque terme à additionner est le produit d'une fonction d'onde avec son conjugué complexe.

La nouvelle formulation de la fonction d'onde facilite par contre le calcul du terme associé à l'énergie cinétique. En effet, lorsque l'opérateur d'énergie cinétique est appliqué sur le développement en ondes planes, on obtient,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi_{k,i} = \sum_{\mathbf{G}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 C_{k,i}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.32)$$

Il n'y a plus de laplacien à calculer mais seulement des additions et multiplications de vecteurs et de fonctions. Il est donc avantageux de considérer cette partie de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace réciproque.

Avant d'évaluer la contribution de l'énergie potentielle, $V_s \psi$, à la nouvelle fonction d'onde, le potentiel effectif, V_s , doit être connu. Afin d'avoir plus de liberté pour le calculer, il est pertinent de le décomposer en ses trois parties habituelles : le

potentiel coulombien, le potentiel d'échange et de corrélation ainsi que le potentiel externe. Certains potentiels peuvent alors être évalués dans l'espace réel, d'autres dans l'espace réciproque.

En espace réel, le calcul du potentiel coulombien représente une convolution de fonctions et s'avère difficile à calculer. La transformée de Fourier d'une convolution étant le produit des transformées de Fourier de chaque fonction, on gagne à traiter le potentiel coulombien dans l'espace réciproque. En effectuant la transformée de Fourier, on obtient, si $\mathbf{q} \neq 0$,

$$\begin{aligned}
 V_c(\mathbf{q}) &= \frac{1}{V} \int V_c(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\
 &= \frac{1}{V} \int \int e^2 \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
 &= \frac{e^2}{V} \int \rho(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{|\mathbf{x}|} d\mathbf{x} \\
 &= \rho(\mathbf{q}) \frac{4\pi e^2}{V q^2}
 \end{aligned} \tag{1.33}$$

pour le potentiel coulombien dans l'espace réciproque**. Pour $\mathbf{q} = 0$, en raison de son interaction à longue portée, la composante du potentiel coulombien diverge. Cependant, des contributions similaires provenant de l'interaction coulombienne entre ions et électrons ainsi qu'entre ions et ions s'ajoutent au potentiel total. Les trois composantes se compensent exactement, ce qui donne un potentiel effectif fini. La convolution de fonctions du potentiel coulombien est donc changée en une multiplication de fonctions, ce qui simplifie considérablement son évaluation.

Dans la formulation LDA, le potentiel d'échange et de corrélation, V_{xc} , s'exprime par un développement basé sur le rayon associé à un électron, r_s . Puisque le développement est construit dans l'espace réel avec un approximant de Padé en r_s , il n'y a pas d'intérêt à considérer ce potentiel dans l'espace réciproque.

S'il n'y a aucune autre contribution au potentiel externe sur le système électronique que celle des noyaux atomiques, les potentiels associés aux noyaux détermineront entièrement le potentiel externe. Dans le cas qui nous occupe, les potentiels dus aux électrons de coeur sont combinés à ceux des noyaux dans un ensemble de pseudopotentiels, qui remplacent chacun des potentiels ioniques, à partir desquels le poten-

**La transformée de Fourier de la fonction en \mathbf{x} s'effectue en remplaçant le potentiel coulombien par un potentiel de Yukawa, $e^{-\lambda r}/r$, puis en faisant tendre λ vers 0, une fois la transformée terminée.

tiel externe est construit.

Le potentiel effectif étant évalué, il reste à le multiplier avec la fonction d'onde. Pour un potentiel ne dépendant que de la variable \mathbf{r} , le calcul de $V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ en espace réel consiste en une simple multiplication de deux fonctions dépendant de la même variable alors qu'en espace réciproque, il est nécessaire d'évaluer une convolution. Il est par conséquent préférable de transformer le potentiel coulombien, trouvé dans l'espace réciproque, dans l'espace réel. La contribution du potentiel d'échange et de corrélation ainsi que celle du potentiel coulombien à la nouvelle fonction d'onde est alors évaluée directement.

Le calcul des termes associés aux pseudo-potentiels est moins évident. Il a été montré précédemment que les pseudo-potentiels se séparent en une partie locale et une autre non-locale. Pour la partie locale, on retrouve la même situation que pour le potentiel coulombien ou celui d'échange et de corrélation. Par contre, la partie non-locale dépend du moment angulaire. Le terme à évaluer n'est plus une simple multiplication dans l'espace réel, un opérateur de projection du moment angulaire est également inclus. L'évaluation de ce terme non-local, un peu plus compliquée, se traite avec la procédure de Kleinman et Bylander ^[29].

La nouvelle fonction d'onde peut être construite à partir de la mise en commun de toutes ces contributions. Pour compléter le cycle itératif, il reste à évaluer le nouveau potentiel effectif à partir de la densité. Le procédé décrit contribue à optimiser l'efficacité de la résolution d'un système électronique. À l'aide des pseudo-potentiels et du développement en ondes planes, il est possible d'étudier des systèmes contenant plus d'une cinquantaine d'atomes, comme en font foi les calculs que nous avons effectués sur les polymères.

1.6 DFT dépendante du temps

La DFT est valable pour étudier les systèmes électroniques dans leur état fondamental. Toutefois, il est possible de considérer les énergies d'excitation en étudiant les énergies propres et les fonctions d'onde des niveaux de valence et de conduction pour un calcul où les niveaux occupés sont ceux de l'état fondamental, même si, comme expliqué précédemment, les énergies de Kohn-Sham obtenues n'ont pas de sens physique. La valeur correspondant au gap minimum d'énergie, la plus petite différence entre l'énergie de la dernière bande occupée et celle de la première bande

inoccupée, sous-estime généralement le gap expérimental, un problème très bien documenté dans la littérature. Ce problème est dû à l'absence d'une discontinuité ^[30], dans le potentiel d'échange et de corrélation utilisé, lorsque le nombre d'électrons du système passe de N à $N + 1$. Il s'avère par conséquent pertinent d'utiliser certaines généralisations de la DFT afin d'étudier les propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs.

Les problèmes soulevés peuvent être réglés par l'utilisation de la DFT dépendante du temps (TDDFT). Dans notre cas, la TDDFT s'avère intéressante car elle permet l'étude de l'évolution des systèmes, ce qui rend accessible l'évaluation des énergies d'excitation. En ajoutant le temps comme variable du problème, il est possible d'effectuer une analyse de la réponse linéaire du système à une perturbation ou une stimulation qui varie dans le temps. En étudiant les fréquences propres d'oscillation du système qui sont présentes dans sa réponse à une perturbation, on obtient la valeur des énergies d'excitation. Le gap minimum d'énergie, qui correspond à la première excitation du singulet, peut alors être évalué adéquatement avec cette méthode.

Les principes à la base de la TDDFT demeurent très près de ceux de la DFT. Tout comme dans le cas sans dépendance en temps, il existe un théorème montrant la bijection entre le potentiel externe et la densité. C'est le théorème de Runge-Gross qui affirme plus précisément que :

deux densités dépendantes du temps, $\rho(\mathbf{r}, t)$ et $\rho'(\mathbf{r}, t)$, provenant de la même fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$ au temps initial t_0 , évolueront différemment si les potentiels externes associés à ces densités, $V(\mathbf{r}, t)$ et $V'(\mathbf{r}, t)$, diffèrent par plus qu'une fonction dépendant uniquement du temps ^[31].

En utilisant ce théorème, on peut formuler un équivalent à l'équation de Kohn-Sham en TDDFT. À nouveau, la densité du système auxiliaire sera identique à celle du système réel et cette équation correspondra à l'équation de Schrödinger de particules sans interaction dans un potentiel effectif :

$$i \frac{\partial \phi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(- \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_s[\rho(\mathbf{r}, t)] \right) \phi_i(\mathbf{r}, t). \quad (1.34)$$

Le potentiel effectif V_s se décompose comme pour la DFT selon l'équation (1.23). Toutefois, les potentiels d'échange et de corrélation, externe et coulombien impliqués

ne dépendent plus uniquement de la valeur de la densité électronique à un temps donné mais aussi de son évolution dans le temps ^[32].

Bien que la nouvelle équation de Kohn-Sham pose les bases pratiques de la TDDFT, il n'est pas nécessaire de la résoudre afin de trouver les énergies d'excitation. Il suffit de calculer la réponse linéaire à une perturbation sur les fonctions d'onde obtenues avec la DFT. Dans le programme que nous utilisons, le calcul de la réponse linéaire est basé sur les travaux de M. E. Casida ^[33]. En utilisant ce développement, il suffit donc de résoudre une équation matricielle à partir des fonctions d'onde et des énergies de Kohn-Sham calculées en DFT pour obtenir les énergies d'excitation.

Dans le chapitre 3, nous utiliserons cette méthode afin de trouver la première énergie d'excitation pour les molécules constitutives des polymères considérés. Malheureusement, la TDDFT n'est pas encore implémentée pour les systèmes étendus tels que les polymères. Pour ce type de système, il est important que le comportement asymptotique du potentiel d'échange et de corrélation soit le bon afin d'obtenir des résultats valables avec la TDDFT ^[34]. Or, les fonctionnelles disponibles pour ce potentiel ne remplissent pas cette condition, leur comportement asymptotique décroissant trop rapidement. Certaines avenues prometteuses sont actuellement étudiées pour définir des fonctionnelles adéquates telles que l'inclusion d'un potentiel d'échange exact ^[35] et l'utilisation de courants de la densité électronique ^[36].

L'étude comparative des polymères nous permet de contourner le problème de l'évaluation du gap minimum d'énergie en considérant un ensemble de polymères avec des structures atomiques similaires, engendrant des ressemblances dans leurs propriétés électroniques. Il est alors possible de comparer les valeurs théoriques et expérimentales, non pas des gaps minimums d'énergie mais plutôt des différences de ces gaps entre les différents polymères.

CHAPITRE 2

APPLICATION DE LA DFT À L'ÉTUDE DES POLYMÈRES CONJUGUÉS

Dans cette étude, les polymères sont considérés davantage en tant que cristaux en une dimension qu'en tant que macromolécules. Nous utiliserons par conséquent une formulation de la DFT qui est adaptée à l'évaluation des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes périodiques tels que les chaînes de polymères isolées. Comme mentionné précédemment, cette formulation du problème requiert une décomposition des fonctions d'onde à partir d'une base d'ondes planes. Afin de réduire à la fois le nombre d'ondes planes nécessaires et le nombre d'électrons considérés, les pseudo-potentiels, incluant autant les effets dus au noyau que ceux des électrons de coeur d'un atome, ont été utilisés. Des tests ont également montré qu'une fonctionnelle locale de l'énergie d'échange et de corrélation suffisait pour l'évaluation des propriétés désirées.

Plutôt que de considérer un cristal ou un enchevêtrement complexe de polymères, nous étudions ces derniers sous la forme de chaînes isolées. Il est ainsi possible de réduire largement la taille et la complexité du problème de la résolution de leur structure électronique. Parallèlement, en procédant de cette manière, on élimine les interactions entre les chaînes qui compliquent l'analyse des propriétés électroniques et optiques. Les propriétés trouvées peuvent alors être attribuées à des processus impliquant une seule chaîne. En réalité, les chaînes d'un polymère ne sont ni complètement isolées, ni parfaitement alignées. Notre étude permet de considérer les caractéristiques essentielles des polymères qui, comme l'étude des molécules constitutives le démontre, demeurent généralement les mêmes, indépendamment de la phase de l'échantillon bien que les valeurs numériques des propriétés changent. La figure 2.1 présente un bon exemple de ce phénomène pour le spectre d'absorption du biphenyle, la molécule constitutive du PPP. On peut voir que bien que le maximum des différents spectres se déplacent, leur forme demeure très semblable que les mesures soient prises sur un échantillon cristallin, gazeux ou en solution.

Le groupe de polymères étudiés comprend d'une part, des polymères existants et de l'autre, des polymères dont la synthèse n'a pas encore été réalisée. Il est de

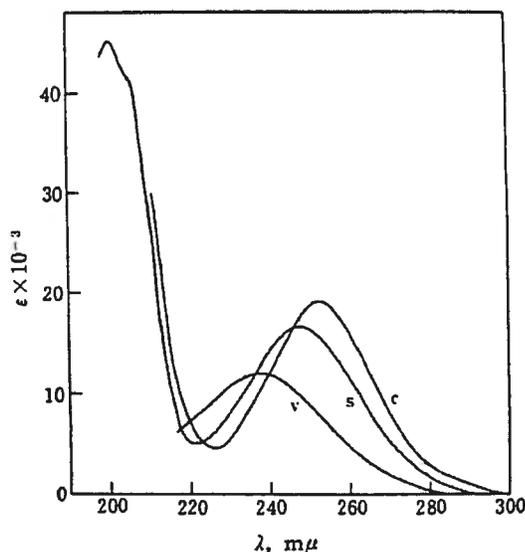


FIG. 2.1: Spectres d'absorption du byphényle obtenus à partir de différents états : en cristal(c), dans une solution de *n*-heptane(s) et en vapeur(v). Bien que le spectre varie d'une phase à l'autre, sa forme générale demeure constante. Cette figure est tirée d'un article de H. Suzuki ^[37]

cette manière possible de comparer nos résultats avec des valeurs expérimentales avant de faire des prédictions sur les propriétés des nouveaux polymères. Le choix des polymères a été guidé par les caractéristiques du PPP et de certains de ses dérivés qui affichent des propriétés d'électroluminescence comme par exemple le PC, synthétisé en 2001^[14], qui sert à la fabrication de prototypes de diodes émettant de la lumière bleue avec une intensité lumineuse appréciable. Les figures 2.2, 2.3 et 2.4 montrent certains spectres d'absorption et d'émission, en photoluminescence et en électroluminescence des trois polymères étudiés qui sont déjà synthétisés : le PF, le LPPP et le PC. Les propriétés intéressantes des dérivés ont justifié la sélection de polymères possédant tous des structures atomiques analogues à celle du PPP. L'ensemble des polymères choisis nous permet d'analyser le changement des propriétés par rapport à deux types de modification de la structure atomique : l'échange d'un atome de carbone de la chaîne principale d'un polymère par un atome de bore ou d'azote, de même que l'effet de la variation de l'angle de torsion entre deux monomères consécutifs.

Afin de mieux comprendre le premier type de variation, nous avons considéré des polymères construits à partir de trois molécules constitutives : le fluorène, le carba-

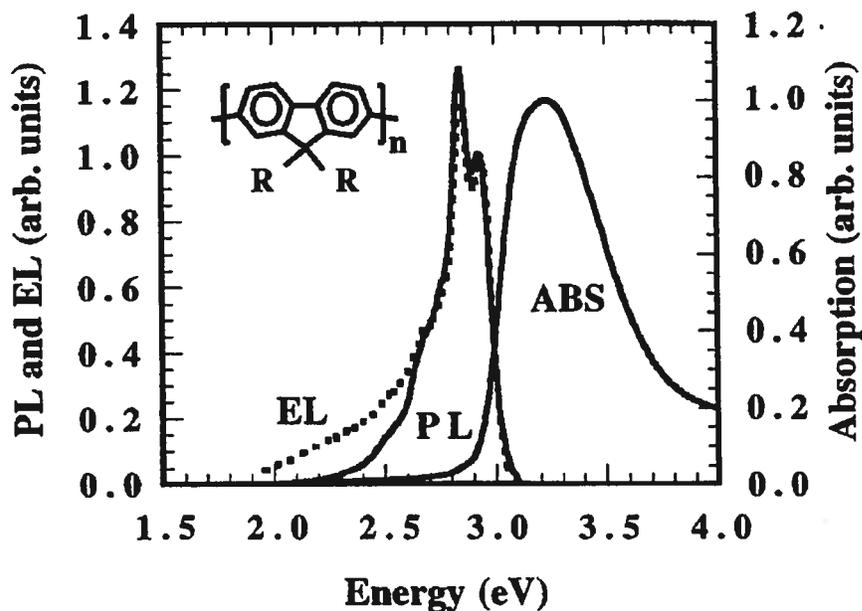


FIG. 2.2: Spectres d'absorption(ABS), de photoluminescence(PL) et d'électroluminescence(EL) d'un film de PF. Cette figure est tirée d'un article de A. W. Grice *et al.* [10]

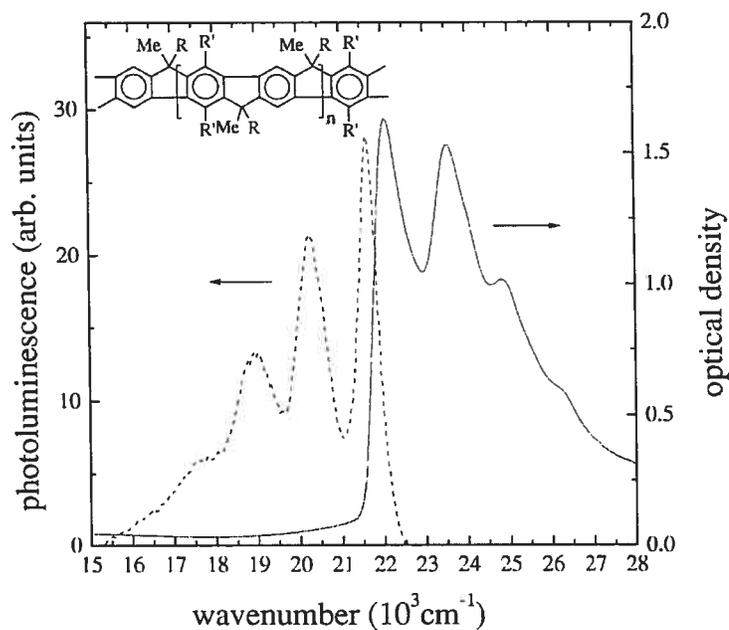


FIG. 2.3: Spectres d'absorption et de photoluminescence d'un film de LPPP. Cette figure est tirée d'un article de B. Schweitzer *et al.* [38]

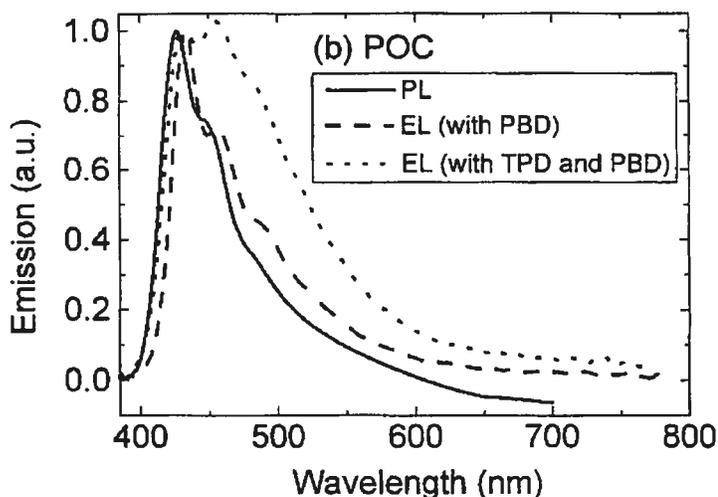


FIG. 2.4: Spectres de photoluminescence(PL) et d'électroluminescence(EL) d'un film de PC. Les spectres d'électroluminescence ont été mesurés à partir de films de PC dans lesquels étaient ajoutées du TPD et du PBD, deux molécules qui permettent de faciliter l'accord des fonctions de travail dans la diode. Cette figure est tirée d'un article de J. F. Morin *et al.* ^[15]

zole et le borafluorène. L'échange d'un atome de carbone par un atome d'azote ou de bore constitue la principale différence de structure atomique entre ces molécules. Puisque cette substitution d'atomes s'avère également la distinction la plus notable entre la structure atomique de leurs polymères, les différences trouvées entre les structures électroniques sont probablement beaucoup plus imputables à l'échange d'atomes qu'aux variations des positions atomiques.

L'étude des effets de la torsion s'effectue majoritairement par la comparaison de deux classes de polymères. La première est constituée de polymères construits à partir de monomères reliés entre eux par un seul lien. Un degré de liberté dû à la torsion entre les monomères se retrouve dans ces polymères. Les éléments de la seconde classe, les polymères pontés, possèdent des atomes additionnels ajoutant des liens entre les monomères, ce qui rend la structure atomique rigide et plane. Pour chaque polymère de la première classe, il en existe un de la seconde. Il est ainsi possible d'évaluer les effets dus à la torsion sur la structure électronique.

Dans le but de compléter les résultats sur l'effet de la torsion, nous avons également étudié les propriétés des polymères non-pontés pour plusieurs valeurs de l'angle de torsion. La DFT nous permet de fixer les positions atomiques et de calculer la struc-

ture électronique pour la géométrie désirée même si cette dernière ne correspond pas aux positions relaxées des atomes. De cette façon, nous avons pu évaluer le changement des propriétés selon l'angle de torsion, de même que séparer l'effet dû à l'absence de torsion dans les polymères pontés de celui provoqué par l'ajout des nouveaux groupes d'atomes.

Afin d'obtenir les résultats désirés pour l'analyse des propriétés, nous avons dans un premier temps effectué les tests de convergence sur trois quantités pouvant influencer les résultats. La dépendance de l'énergie totale a été évaluée par rapport à l'énergie de coupure déterminant la base d'ondes planes requise, à la distance entre les voisins immédiats, nécessaire pour que les interactions avec les images périodiques de la chaîne du polymère soient négligeables, et enfin à l'échantillonnage de la zone de Brillouin afin de nous assurer que l'énergie totale soit suffisamment convergée. Nous avons ensuite relaxé les positions atomiques pour chaque molécule ou polymère. Pour ces derniers, il est également nécessaire de relaxer le paramètre de maille parallèle à leur axe périodique. Une fois les positions obtenues, nous avons calculé la densité électronique servant à l'évaluation de la structure de bande pour les polymères. Dans chaque cas, nous avons également obtenu les fonctions d'ondes pour les bandes autour du niveau de Fermi.

Pour les chaînes de polymères isolées, la relaxation simultanée des positions atomiques et du paramètre de maille cause parfois problème. En général, la relaxation de la cellule périodique se fait en calculant la contrainte, *i.e.* la force par unité de surface, exercée sur les parois de la cellule et en modifiant les dimensions de la cellule pour réduire cette contrainte. Les forces sont évaluées grâce au théorème de Hellman-Feynman en utilisant la dérivée de l'énergie totale par rapport aux différents paramètres de maille. Il est difficile d'obtenir une valeur précise de la contrainte dans le cas de polymères isolés. Pour ces derniers, la surface en question est énorme alors que la force est seulement due à une chaîne d'atomes, ce qui rend l'évaluation de la contrainte difficile. Cette complication fait en sorte que la relaxation du paramètre de maille en utilisant la contrainte sur la cellule ne fonctionne pas toujours adéquatement.

Dans les cas problématiques, on peut obtenir la relaxation du paramètre de maille en minimisant l'énergie par rapport à ce dernier. Pour le calcul de chaque énergie associée à un paramètre de maille fixé, il est alors nécessaire de relaxer les positions

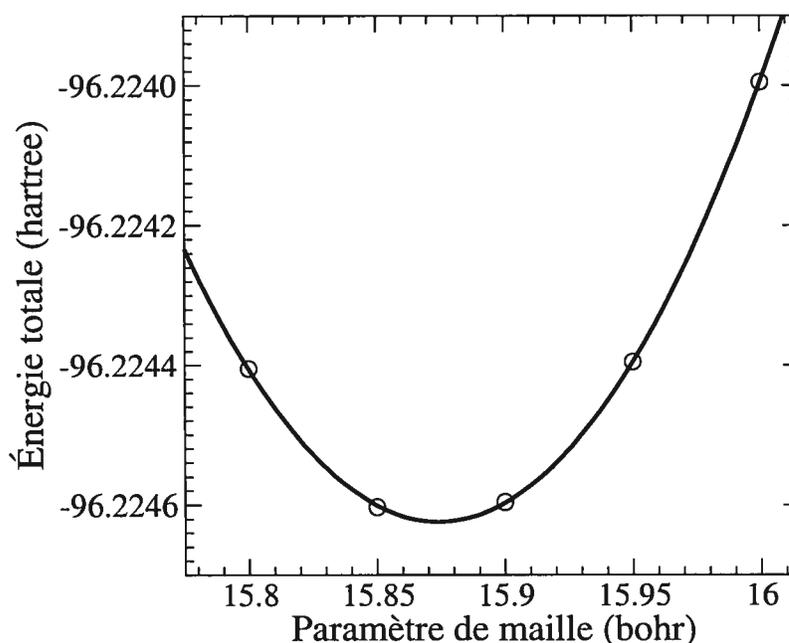


FIG. 2.5: Graphique de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le LPBF. La courbe représente une régression quadratique des points et sert à déterminer le paramètre de maille qui minimise l'énergie totale.

atomiques. Ce processus est plus long que celui utilisant les contraintes car, pour chaque point obtenu sur le graphique présenté à la figure 2.5, il faut mener à terme un cycle de relaxation. Une fois le graphique de l'énergie en fonction du paramètre de maille obtenu, il suffit d'effectuer une régression quadratique des points près du minimum afin de trouver le bon paramètre de maille que l'on peut utiliser pour la suite des calculs.

L'utilisation de la DFT nous a permis de considérer plusieurs quantités pour évaluer les changements entre les différents polymères et molécules. Nous avons calculé la longueur des liens et les angles de torsion pour comparer les structures atomiques, ainsi que les structures de bandes, les gaps minimums d'énergie, les fonctions d'onde près du niveau de Fermi et les polarisations des premières excitations afin d'étudier les propriétés optiques et électroniques des polymères et de leur molécule constitutive.

La densité électronique totale des polymères fournit certaines informations sur leur structure électronique. Il y a cependant beaucoup plus de conclusions qui peuvent être tirées des fonctions d'onde de chaque orbitale. Les calculs de DFT

utilisent ces fonctions d'onde dans le cycle itératif de minimisation. Toutefois, il n'était pas possible d'avoir accès à la valeur de ces fonctions avec le programme que nous utilisons, Abinit^[43], un programme gratuit résultant d'une collaboration internationale. J'ai par conséquent ajouté une fonctionnalité au programme qui permet d'obtenir les parties réelles et imaginaires des fonctions d'onde de chaque orbitale, dans l'espace réel, pour chacun des vecteurs de l'espace réciproque utilisés. Cette fonctionnalité est à présent incluse dans la distribution du programme.

Ces fonctions d'onde s'avèrent très utiles pour la comparaison de la structure électronique des polymères. Beaucoup de ressemblances sont trouvées dans ces fonctions entre des polymères ayant des structures atomiques similaires. Il est ainsi possible d'associer des orbitales entre elles et même parfois d'observer un changement dans l'ordre de ces dernières d'un polymère à l'autre. Les fonctions d'onde nous permettent également d'étudier certaines propriétés optiques. En analysant la symétrie des fonctions d'onde impliquées dans les transitions de dipôle électrique, nous pouvons utiliser la théorie des représentations pour indiquer les transitions permises et même donner leur polarisation.

Les gaps minimum d'énergie constituent un autre problème que nous avons rencontré et qui a été mentionné précédemment. La DFT utilisée avec la LDA sous-estime systématiquement le gap des semi-conducteurs et des isolants. Cette difficulté nous a amené à considérer des groupes de polymères. De cette façon, si les structures atomiques et électroniques s'avèrent suffisamment similaires, il est justifié de penser que les erreurs entre les valeurs obtenues expérimentalement et avec la DFT-LDA des gaps sont presque identiques pour les polymères d'un même groupe. En se basant sur cette hypothèse, il est possible d'étudier les différences entre les gaps calculés des polymères et de comparer ces valeurs à celles tirées des résultats expérimentaux. Ainsi, on contourne le problème du gap et on peut indiquer les valeurs probables pour les gaps minimums d'énergie des nouveaux polymères à partir des gaps connus pour les polymères existants.

Puisque beaucoup des résultats obtenus avec la DFT sont intéressants mais ne sont pas directement utilisables, il a été nécessaire de chercher comment obtenir les propriétés des polymères à partir des résultats obtenus. Pour ce faire, nous avons développé certains outils de comparaison. Certes, les comparaisons entre les différences d'énergies des gaps des différents polymères sont très utiles et nous per-

mettent de comparer nos résultats avec les valeurs expérimentales, mais il faut tout d'abord justifier cette approche. C'est dans cette optique que nous avons utilisé l'analyse des fonctions d'onde. Grâce à celles-ci, les associations entre les différents niveaux électroniques des polymères ont été grandement facilitées. Ainsi, en comparant les énergies associées à des fonctions d'onde qui sont récurrentes d'un polymère à l'autre, nous pouvons montrer que la structure électronique des polymères considérés est effectivement similaire.

Dans les chapitres suivants, nous utiliserons cette approche pour étudier deux groupes de polymères. Dans le chapitre 3, nous appliquerons nos méthodes sur les molécules constitutives pour lesquelles beaucoup de données expérimentales sont disponibles. Nous étudierons également les polymères non-pontés avec lesquels nous pourrions à nouveau justifier nos procédés en comparant avec les résultats expérimentaux tout en indiquant les valeurs encore inconnues de certaines propriétés. Au chapitre 4, nous analyserons les propriétés des polymères pontés. Un seul de ces polymères est synthétisé pour l'instant. Nous utiliserons les valeurs expérimentales connues pour ce polymère, de même que celles des polymères non-pontés afin d'indiquer les valeurs probables pour les gaps des nouveaux polymères. Nous présenterons finalement d'autres résultats quant à leurs propriétés optiques et électroniques.

CHAPITRE 3

ELECTRONIC, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CONJUGATED POLYMERS BASED ON CARBAZOLE, FLUORENE AND BORAFLUORENE

Ce chapitre est constitué d'un article ayant pour thème l'étude des propriétés électroniques, structurales et optiques de polymères conjugués qui a été soumis à la revue *Journal of Physical Chemistry B*. J'ai effectué toutes les simulations nécessaires à l'obtention des résultats de même que le traitement requis pour la présentation des données. L'analyse des résultats ainsi que l'écriture de l'article se sont déroulées sous la supervision de Michel Côté, mon directeur de recherche, qui est également le coauteur de cet article.

Abstract

We present an *ab initio* study of the structural, electronic and optical properties of four conjugated polymers : poly(*para*-phenylene)(PPP), poly(2,7-fluorene)(PF), poly(2,7-carbazole)(PC) and poly(2,7-boraffluorene)(PBF), and of their isolated constituent molecules. All the calculations were done using density functional theory (DFT) with a plane-wave basis set, pseudopotentials and local exchange-correlation energy. Resemblances in the atomic structure of the systems studied allow us to make correspondence between their wave functions near the Fermi energy. The dihedral angles of the polymers under consideration are all similar, varying between 26° and 27°. In agreement with experimental data, we find smaller energy gaps for carbazole and boraffluorene, compared to biphenyl and fluorene, which is due to differences in the HOMO or LUMO wave functions. However, for the polymers, the experimental gap for PC was found to be almost the same as for PPP and PF. Our calculations explain this experimental observation which is attributed to a change in the ordering of the last two valence bands between carbazole and its polymer. We also find that the energy gap of PBF, which has not been synthesized yet, should be smaller than the minimum energy gaps of the other studied polymers by $\simeq 0.5$ eV. The polarizations for the first electronic transitions are presented from the analysis of the wave functions' symmetries. We find excellent agreement between the calculated and available experimental data, validating the predictions made.

3.1 Introduction

The use of conjugated polymers for the development of electronic devices has been, and still is, fruitful and varied. Many applications such as organic light emitting diodes [15, 39, 40] and possibly solid state organic lasers [11] use poly(*para*-phenylene) (PPP) or its derivatives. It is interesting to consider polymers with variations of the atomic structure of PPP. The polymers based on the molecules of fluorene, carbazole and boraffluorene all possess the succession of bonded benzene rings characteristic of the geometry of PPP. The similarity in the atomic structure of the polymers and molecules suggests a resemblance in their electronic and optical properties.

Ab initio methods, for which no experimental parameters are necessary, enable us to study systems where few or no data are available. The plane-wave development of

these *ab initio* methods is a natural choice when studying periodic systems like polymers. The knowledge acquired about the electronic structure gives us information on the interesting optical properties of the polymers under consideration. Many theoretical studies were done on PPP [7, 8, 41] and some on poly(2,7-fluorene) [42] polymers. However, we are not aware of any theoretical work on poly(2,7-carbazole), which is a very recent polymer [14], and poly(2,7-borfluorene), which has not been synthesized yet. We propose a comparative study of electronic and structural properties of these systems.

The computational details are discussed in section 3.2. In section 3.3, we emphasize the similarity in the atomic structure of the molecules and polymers studied by comparing some characteristic bond lengths and dihedral angles. These systems are alike, so their electronic and optical properties should be comparable. The electronic properties of the molecules obtained from density functional theory(DFT) and time dependent DFT(TDDFT) are presented in section 3.4. The results for the energy spectra as well as for the first transitions and their polarization are shown with the corresponding experimental data. In section 3.5, we report a comparative study of the electronic properties of the polymers amongst themselves, and also with their constituent molecules. The comparison in the energy ordering of the wave functions of both the polymers and the molecules shows the resemblances and differences between some of their electronic and optical properties. The band structure, wave functions and first transition's polarization of the polymers under consideration are also presented.

3.2 Methods

All the calculations were done with the Abinit code [43] which is based on DFT and uses a plane-wave basis set. The exchange-correlation energy is introduced through the local density approximation(LDA) with the Teter-Padé parametrization which reproduces the Ceperley-Alder interpolation formula [25]. The core electrons were included in pseudopotentials generated by the method of Trouiller and Martins [27]. Because periodic boundary conditions are used, convergence tests were performed on the unit cell volume to assure that the properties studied were not affected by the periodic images. The ions' positions were relaxed, with residual forces of less than 4 mRy/Bohr, as was the lattice constant in the case of calculations

involving polymers. Numerical convergence of the total energy necessitated a number of plane-waves in the basis set corresponding to an energy cutoff of 70 Ry. In the case of calculations on molecules, only the Γ -point is required to sample the Brillouin zone whereas for calculations on polymers, shifted grids of four k-points were employed. These parameters assure that the total energy of the systems was converged to better than 0.4 mRy/atom.

The excitation energies of the molecules were computed using TDDFT^[31]. We used the method previously presented to calculate the density required by the TDDFT calculations. The excitation energies were then computed from linear response theory^[33] with the same LDA exchange-correlation energy. Between 100 and 200 excitations, depending on the molecule considered, had been included in the calculations to converge the first excitation energy sufficiently. Tests were also done to assure that the periodic images had little influence on the excitation energies. The parameters used assure that the first excitation energies were converged to better than 0.1 eV.

3.3 Structural properties

Since the properties of the polymers depend greatly on their constituent monomer, we begin by studying the properties of the four molecules that will form the repeated unit of the polymers under consideration. These molecules are biphenyl(BP), fluorene(F), carbazole(C) and borfluorene(BF). Their atomic structure is depicted in Fig. 3.1. All these molecules are composed of two benzene rings bonded together. In biphenyl, only one bond, labeled *L1* in Fig. 3.1, links the benzene rings, leaving a torsional degree of freedom. The dihedral angle, used to quantify the torsion, is defined as the angle between the planes formed by the two benzene rings. The ground state configuration of biphenyl has a dihedral angle of 34° according to our calculations. The experimental value observed in the vapor phase^[37, 44] is $\simeq 44^\circ$. The discrepancies in these results can be explained by the small energy difference obtained when varying the dihedral angle. In fact, the variation of the total energy between the relaxed and planar conformation is only 0.07 eV per inter-ring bond. For this reason, the calculated torsion angle will depend on the choice of the exchange-correlation energy. Unlike biphenyl, the atomic structure of the other molecules is forced to be planar by additional bonds linking the benzene rings together through

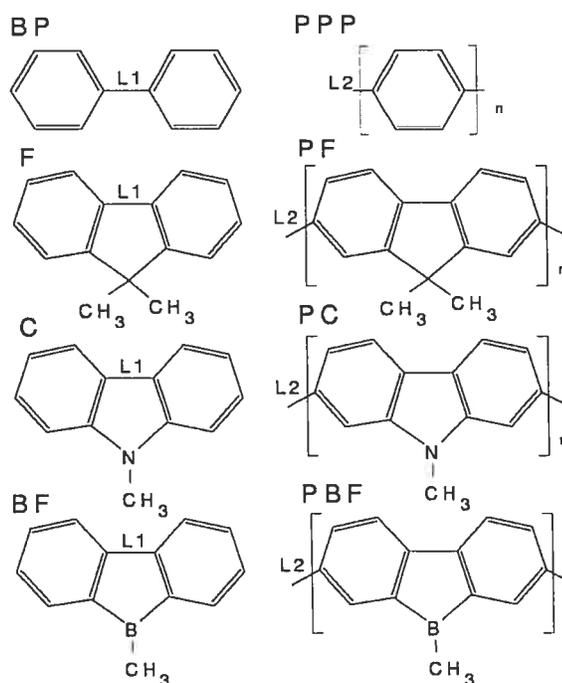


FIG. 3.1: Atomic structure of the molecules and polymers.

an added atom.

The bond linking the two benzene rings in biphenyl ($L1$ of Fig. 3.1) is calculated at 1.47 \AA . The corresponding bond has nearly the same value in fluorene, 1.46 \AA , and borafluorene, 1.47 \AA . However, carbazole has a significantly smaller bond of 1.43 \AA . Even if this bond is shorter in carbazole, it is still longer than the inner ring carbon-carbon bonds. For these molecules, the calculated length of the inner ring bonds varies between 1.38 and 1.41 \AA .

The polymers studied— all of which are made of the previously stated molecules— are poly(*para*-phenylene) (PPP), poly(2,7-fluorene) (PF), poly(2,7-carbazole) (PC) and poly(2,7-borafluorene) (PBF). Their atomic structure is presented in Fig. 3.1. The polymers all possess the same backbone structure made of a linear succession of linked benzene rings. The bond linking the monomers, $L2$ in Fig. 3.1, is a single bond connecting two benzene rings like the bond $L1$ in biphenyl. The calculated length of this bond in biphenyl is 1.47 \AA , compare to 1.46 \AA for the bond $L2$ in PPP and 1.47 \AA for the corresponding bond in the other polymers.

The total energy of these polymers depends on the dihedral angle, which in this case describes the twisting between the monomers. We study this dependence

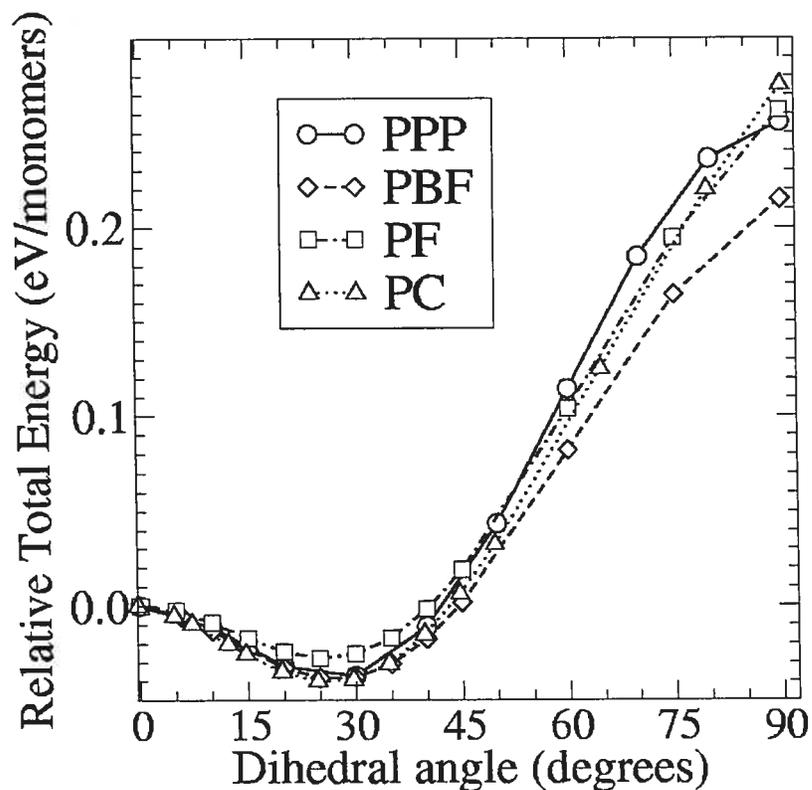


FIG. 3.2: Dependence of the total energy on the dihedral angle for different polymers. The calculations were done with an LDA exchange-correlation functional. The zero energy corresponds to the energy of the planar polymers.

TAB. 3.1: Calculated torsion angles and total energy differences between the planar and relaxed configurations for biphenyl and the polymers considered. The differences in energy are given per torsional degree of freedom (*i.e.* per bond which allows torsion).

	BP	PPP	PF	PC	PBF
Torsion angle	34°	27°	26°	26°	27°
$\Delta E_{p,r}$ (eV)	0.07	0.04	0.03	0.04	0.04

by calculating the total energy for systems of fixed atomic coordinates describing different dihedral angles. The torsional energy dependence on the dihedral angle is shown in Fig. 3.2 with respect to the energy of the planar configuration. As seen from these results, the polymers studied have similar behaviors relative to this degree of freedom.

This can be explained by similar contributions of the two principal mechanisms defining the torsion angle in these polymers. As the electronegativity is stronger for carbon than for hydrogen, a charge transfer takes place from the hydrogen atoms to the carbon atoms. The electrostatic repulsion between the two pairs of positively charged hydrogen ions around the inter-monomer bond ($L2$) attempts to increase the dihedral angle. Since the local geometry around the inter-monomer bond is almost the same in each case, we can affirm that this contribution to the dihedral angle is approximately equal for all the polymers studied. The other major contribution comes from the electronic density. The π orbital involved in the inter-monomer bond favors the planarity of the polymers because it allows a stronger delocalization of the electrons involved. It will be shown later that the wave functions made from π atomic orbitals are situated around the Fermi energy and are similar for all the polymers.

These two contributions balance to give a calculated dihedral angle that varies between 26° and 27° depending on the polymer (see Table 3.1)*. The experimental dihedral angle for crystalline oligomers of PPP^[45] is observed between 20° and 30° in agreement with our results. The total energy difference between the planar and relaxed polymers are also alike, varying between 0.03 and 0.04 eV per inter-monomer bond. These values are below the 0.07 eV per inter-ring bond obtained for biphenyl. This difference is due to the stronger delocalization of the π orbitals in the polymers, which favors a more planar form. The dihedral angles of the polymers are also slightly below the angle of 34° computed for biphenyl because of the weaker delocalization.

*The value of the dihedral angle is known to be very sensible on the choice of the exchange-correlation functional. Here, all the calculations were done with the same functional, allowing comparison between the polymers.

3.4 Molecular electronic and optical properties

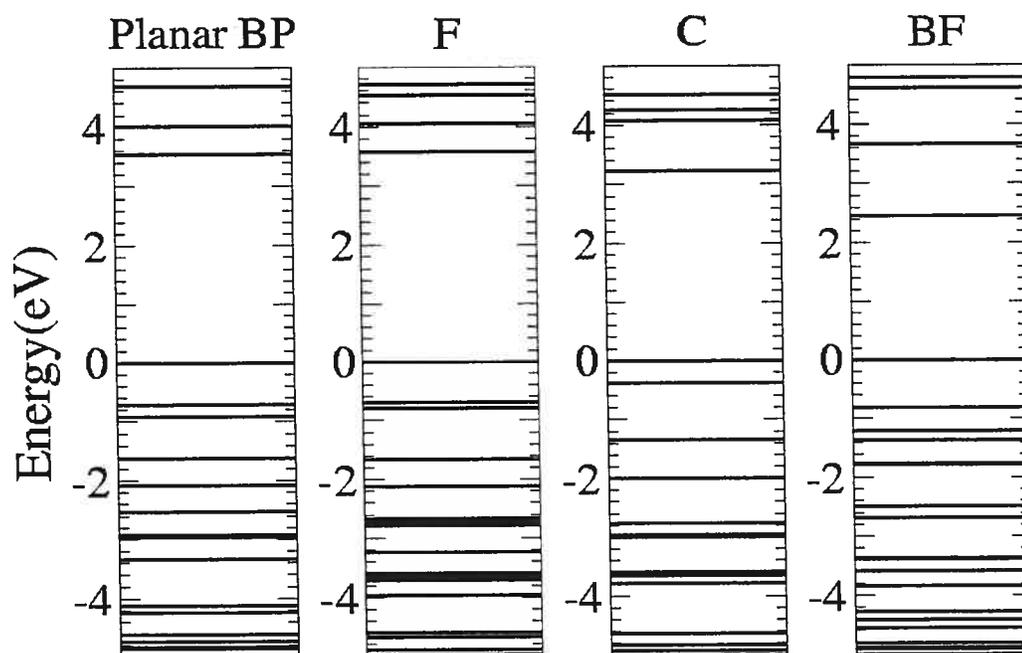


FIG. 3.3: Calculated energy levels of biphenyl, fluorene, carbazole and borfluorene. The zero energy is set to be the HOMO energy.

DFT calculations give access to the wave functions of the systems studied [†], providing information about the electronic density associated with each energy level, the atomic orbitals involved and the bonding and antibonding structures. The molecular orbitals that most determine the optical and electronic properties are those near the Fermi energy. The energy spectra near the Fermi level are shown in Fig. 3.3 for the molecules considered and the isosurfaces of their wave functions are shown in Fig. 3.4. Even if the atomic structure of the molecules is different, a correspondence can be made between the wave functions involving the same atomic orbitals. For example, the highest occupied molecular orbital(HOMO) of biphenyl(BP(H)) corresponds to the HOMO of fluorene(F(H)) and of borfluorene(BF(H)), and to the previous occupied molecular orbital (HOMO-1) of carbazole(C(H-1)).

The same comparison can be done for the lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) of biphenyl(BP(L)) that is similar to the LUMO of fluorene(F(L)) and

[†]The wave functions obtained are in fact the Kohn-Sham wave functions. They however generally agree with real wave functions as the correspondance between our DFT results and other calculations shows ^[46], ^[47].

of carbazole(C(L)), and to the LUMO+1 for borafuorene(BF(L+1)). This suggests that fluorene and biphenyl should have similar characteristics for their first excitation since they have the same wave functions involved in that transition. Consequently the different HOMO of carbazole and LUMO of borafuorene indicate different characteristics for the transitions of carbazole and borafuorene. The ordering and electronic configurations of the wave functions calculated agrees with previous theoretical studies for biphenyl [46], fluorene [47] and carbazole [48]. However, no previous study has been done on borafuorene.

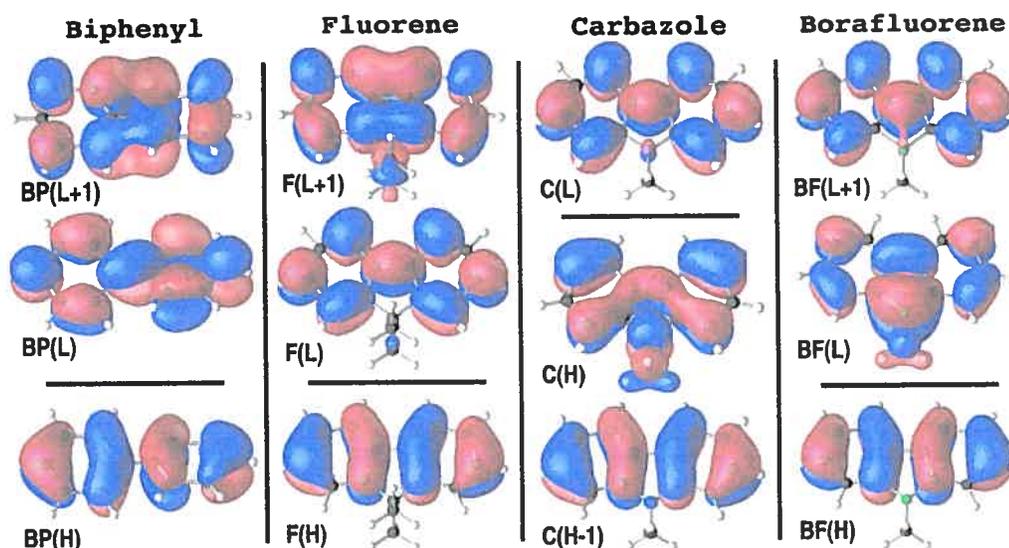


FIG. 3.4: Calculated wave functions of biphenyl, fluorene, carbazole and borafuorene. Depicted are two isosurfaces of equal values but opposite sign. The valence and conduction wave functions are respectively under and over the horizontal lines.

It is a well known fact that energy gaps computed with DFT using local exchange-correlation energy underestimate the experimental values [30] and the same will be true for molecules considered in this study. However, since the atomic structure of the molecules are alike and because almost only carbon atoms are involved in their wave functions near the Fermi energy, the hypothesis can be made that the difference between the theoretical and experimental gaps will be similar for all molecules. Using this assumption, we find that the relative differences between the calculated gaps of molecules agree with the differences between their experimental gaps.

Ab initio methods offer the opportunity to study particular configurations of a

molecule. Therefore, it is possible to study the planar form of biphenyl, which is closer to the geometry of the other studied molecules. We also know from experiments that biphenyl is almost planar in the crystalline phase ^[49, 50]. The data on crystalline biphenyl can then be seen as an approximation of the observations on planar biphenyl. The difference of 0.29 eV between the calculated energy gap of relaxed and planar biphenyl agree with the experimental difference of 0.26 eV found between the free and crystalline phases of biphenyl (Table 3.2). The HOMO-LUMO gap of planar biphenyl is of 3.55 eV. The energy differences between the wave functions of the other molecules that correspond to the HOMO and LUMO of biphenyl (F(H)-F(L); C(H-1)-C(L); BF(H)-BF(H+1)) is 3.58 eV for fluorene, 3.60 eV for carbazole and 3.65 eV for borafuorene as shown in Fig. 3.3. The similarity between these results shows the resemblance in the electronic structure of the molecules. The data found experimentally in the crystalline phase show that the gap of biphenyl and fluorene are similar, their respective values being 4.11 eV ^[51] and around 4.1 eV ^[52, 53]. From the analysis of the calculated energy spectra, the transition involving the corresponding wave functions for carbazole is the second excitation, observed at 4.21 eV ^[54] in the crystalline phase. As was the case for theoretical calculations, the experimental energies are almost the same. This shows that there are many common features in the overall electronic structure of the molecules even if the different HOMO or LUMO wave functions modify the primary electronic properties.

We stated previously that the HOMO wave functions of biphenyl and fluorene correspond to the HOMO-1 wave function of carbazole. Still, the difference in energy between the HOMO-1 and the LUMO of carbazole has nearly the same value as the energy gaps in fluorene and planar biphenyl. Thus the different wave function for the HOMO of carbazole has the effect of decreasing the gap relative to planar biphenyl and fluorene. In fact, the difference of 0.36 eV found between the gaps of fluorene and carbazole with DFT agrees very well with the difference of 0.38 eV between the gaps obtained by supersonic jet laser spectroscopy of the free molecules (Table 3.2). As for carbazole, the energy spectra of borafuorene has an added energy level in comparison to biphenyl and fluorene. The different wave function becomes the LUMO. The decrease in the gap, calculated to be 1.12 eV relative to fluorene and planar biphenyl, is even more important than for carbazole.

TAB. 3.2: Calculated and experimental first excitation energies and polarizations of biphenyl, fluorene, carbazole and borafluorene. The symbols for the polarization refer to the long(L) and the short(S) molecular axis.

	Excitation energy				Polarization	
	vapor	crystal	DFT	TDDFT	exp.	DFT
	eV	eV	eV	eV		
Biphenyl	4.37 ^a	4.11 ^b	3.84	4.46	L ^b	L
Fluorene	4.19 ^c	4.07 ^d 4.10 ^e	3.58	4.24	L ^{d,e}	L
Carbazole	3.81 ^c	3.618 ^f	3.22	3.66	S ^f	S
Borafluorene	3.02 ^g	-	2.46	2.78	-	L

^a Supersonic jet spectroscopy [44].

^b Absorption spectrum at 4.2 K [51].

^c Absorption spectrum [55].

^d Absorption spectrum at 90 K [53].

^e Absorption spectrum at 15 K [52].

^f Absorption spectrum at 90 K [54].

^g Absorption spectrum in solution [56, 57]. No data are available in either the vapor or crystalline phases.

For molecules, it is also possible to calculate the excitation energies using TDDFT. The application of TDDFT gives quantitative results for the first singlet excitation energies that agree very well with the experimental data (Table 3.2), the biggest difference being $\simeq 0.24$ eV for borafluorene. Even if the difference is more important in that case, the general characteristics of the absorption spectra are well reproduced by TDDFT calculations. For instance, we calculated a difference in energy of 0.85 eV between the first and second excitations, in excellent agreement with the experimental data [56]. These results show that TDDFT is a good predictive tool for the first excitation energy of molecules. However, this method cannot yet be used to study extended systems such as polymers.

The symmetry of the wave functions gives information on the allowed electric dipole transitions whose matrix elements are proportional to $|\langle \phi_v | \mathbf{r} | \phi_c \rangle|$, where

\mathbf{r} is defined as the position operator, ϕ_v as a valence wave function and ϕ_c as a conduction wave function. The components of the position operator can be associated with representations from the symmetry group of the molecules. Since we can identify the character of the position operator, the transition will only be possible for the products of valence and conduction wave functions that possess at least one representation associated to one component of the position operator. The allowed polarization of the transition will then be determined by this analysis. The fluorene molecule has the C_{2v} symmetry group. If we neglect the methyl group of carbazole and borafuorene, they also possess the C_{2v} symmetry group. The planar form of biphenyl satisfies the larger D_{2h} symmetry group. We can consider this geometry to study the polarization of biphenyl since it is almost planar in the crystalline phase used to obtain the polarization properties [49, 50]. The coordinate system is defined so that the yz plane is placed in the molecular plane with the y axis parallel to the long molecular axis. The z axis then corresponds to the axis of the C_2 rotation included in the C_{2v} group and the x axis is perpendicular to the molecular plane.

The first excitation of fluorene involves the F(H) and F(L) wave functions which present the A_2 and B_1 representations of the C_{2v} group [58]. The product of these representations is equivalent to B_2 which transforms as y . In that case, the only non-zero component of $|\langle \phi_v | \mathbf{r} | \phi_c \rangle|$ will be along the y axis. It is therefore possible to say that the first electric dipole transition of fluorene is in the long axis of the molecule according to our analysis, in agreement with the experimental observations presented in Table 3.2. For biphenyl, the wave functions involved are almost the same as for fluorene. The representations of the HOMO and LUMO are B_{1g} and B_{3u} of the D_{2h} symmetry group. The product of the representations of these wave functions transforms like y , as expected given its resemblance to fluorene. The first transition of biphenyl is then also in the long axis of the molecule as observed experimentally [51]. The same reasoning can be applied to carbazole and borafuorene. The first transition for carbazole is between the C(H) and C(L) wave functions, which both have the B_1 representation. The product of the wave functions then transforms as z . This means that unlike fluorene and biphenyl, carbazole is polarized along the short axis of the molecule. The second electric dipole transition of carbazole occurs between the C(H-1) and C(L) wave functions that correspond to the HOMO and LUMO wave functions of fluorene. The representations are the same as the ones previously

stated for fluorene and hence, the second transition of carbazole is polarized along the long axis of the molecule. Both polarizations presented are in agreement with experimental observations [54]. We also find that even if the LUMO wave function of boraffluorene is not the same as for fluorene, the first electric dipole transition still involves the same representations and is then also polarized along the long axis of the molecule.

3.5 Electronic and optical properties of polymers

As was the case for the molecules, the electronic and optical properties of the polymers can be compared by studying their wave functions. The geometry of the monomers and molecules being almost identical, there is a correspondence between their wave functions near the Fermi energy. To represent correctly the degree of freedom due to torsion, the periodic calculations must be done with a primitive cell including two monomers. Because of the periodicity, the wave functions of the polymers are Bloch functions. The Bloch functions can be written as

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

where, $u_k(\mathbf{r})$ is a periodic function over the unit cell, and \mathbf{k} , the reciprocal vector, describes the phase difference from one periodic cell to the next. Since the periodicity of the polymers is only in one dimension for an isolated chain, the only significant component of \mathbf{k} is along the axis of the polymers.

Because there are two monomers in the primitive cell, there are two polymer wave functions associated with each molecular wave function. The two polymer wave functions correspond to the combination of the same molecular wave function with either the bonding or antibonding configuration. The wave functions PC(H-2) and PC(H-1) of Fig. 3.5 show the two possible combinations of the molecular orbital C(H) at the Γ point, $k = 0$, of the reciprocal space. The PC(H-2) orbital represents the bonding form that is lower in energy than the antibonding form of the orbital PC(H-1). This phase difference can influence the ordering of the polymers' bands relative to the molecular energy levels.

There is a correspondence between bands near the Fermi energy for the different polymers (Fig. 3.5 and 3.6). The LUMOs at Γ are similar for PPP(PPP(L)),

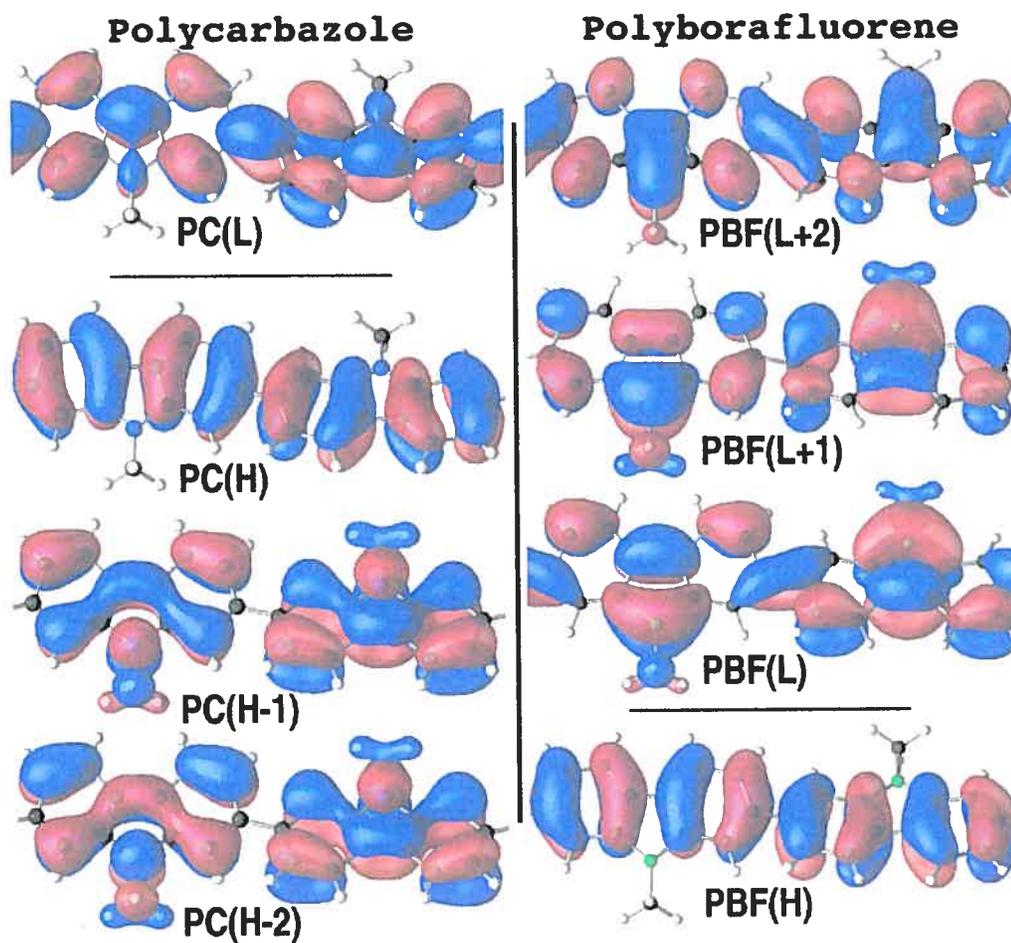


FIG. 3.5: Calculated wave functions of poly(2,7-carbazole)(PC) and poly(2,7-borofluorene)(PBF). Depicted are two isosurfaces of equal values but opposite sign. The valence and conduction wave functions are respectively under and over the horizontal lines.

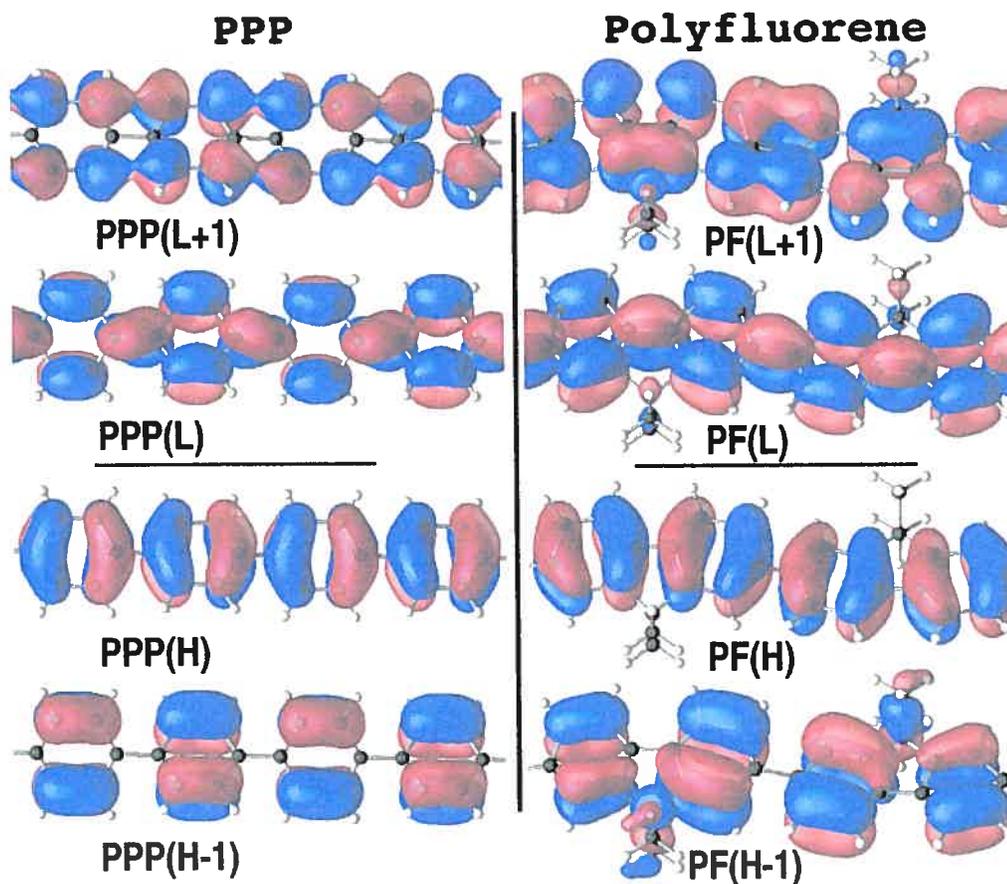


FIG. 3.6: Calculated wave functions of poly(*para*-phenylene)(PPP) and poly(2,7-fluorene)(PF). Depicted are two isosurfaces of equal values but opposite sign. The valence and conduction wave functions are respectively under and over the horizontal lines.

poly(2,7-fluorene)(PF(L)) and poly(2,7-carbazole)(PC(L)) but different for poly(2,7-borafluorene)(PBF(L)) as was the case for the molecules. However, the HOMOs, still at Γ , are now all similar(PPP(H), PF(H), PC(H), PBF(H)), in contrast with the molecular case where the HOMO of carbazole does not correspond to the other HOMOs. The HOMO of poly(2,7-carbazole)(PC(H)) is analogous to the HOMO-1 (C(H-1)) of the molecule, and the HOMO of carbazole (C(H)) corresponds to the HOMO-1 and HOMO-2 of poly(2,7-carbazole)(PC(H-1),PC(H-2)). Hence, our calculations predict an inversion in the order of the last occupied bands in the polymer.

This change is explained by the dispersion in energy of the bands PC(H-1) and PC(H) which is characterized by the energy difference between the bonding and antibonding configurations of these bands. If the electronic weight of the carbon atoms

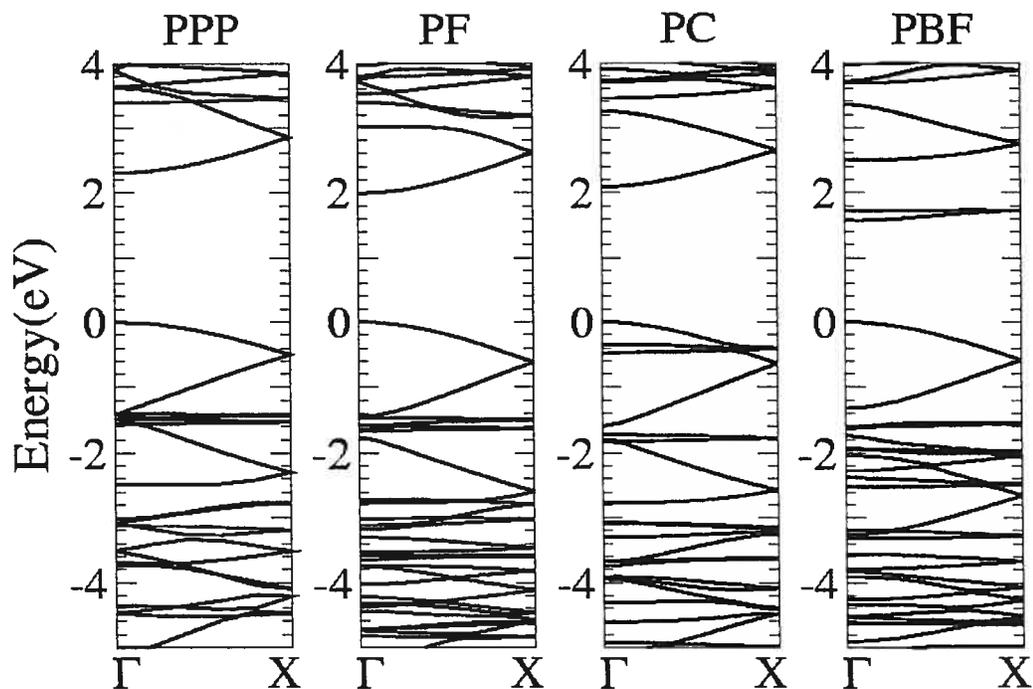


FIG. 3.7: Calculated LDA band structure of PPP, poly(2,7-fluorene)(PF), poly(2,7-carbazole)(PC) and poly(2,7-borfluorene)(PBF) with four benzene rings in the periodic cell. In each case, the zero energy is set at the maximum of the HOMO band.

involved in the inter-monomer π bond is important(PC(H)), the energy difference between the bonding and antibonding configurations will be significant, causing a large dispersion. The difference in energy between the two mentioned configurations for the PC(H) wave function is 1.6 eV, as can be seen in the band structure shown in Fig. 3.7. However there is almost no electronic density on the inter-monomer carbon atoms of the PC(H-1) and PC(H-2) bands, indicating a very weak dispersion of 0.2 eV between the bonding and antibonding configurations. Because of the dispersion's effects, the relative energies of the bands are modified, provoking an inversion in the order of the two last occupied bands of carbazole in the polymer at Γ , the reciprocal vector where the minimum energy gap is situated.

Since the inter-monomer π bond is stronger for planar configuration, the dispersion is influenced by the dihedral angle. At a dihedral angle of 65° , the dispersion is not strong enough to invert the last two occupied bands. This is well above the relaxed angle of 26° . Based on this analysis, our results indicate quite different electronic properties between poly(2,7-carbazole) and carbazole. It is also possible to

infer that even if the electronic properties of the molecules of carbazole and fluorene were different, those of their polymers should be similar.

For the molecules under consideration, the relative differences between the experimental and DFT-LDA energy gaps showed excellent agreement, even if there are discrepancies in the direct comparison of the gaps. The same disparities are observed for the polymers where DFT-LDA generally underestimates the experimental gaps [7]. Since the atomic structure and wave functions of the polymers studied are essentially the same as for molecules, we can again assert that the DFT-LDA errors are similar for all the considered polymers, justifying the analysis of the relative differences in the energy gaps of the polymers.

The HOMO and LUMO bands of PPP, poly(2,7-fluorene) and poly(2,7-carbazole) have the same electronic configuration, similar dependence on the reciprocal vector, and consequently similar dispersion (Fig. 3.7). Their minimum energy gaps are nearly the same, always at the Γ point, and vary between 2.0 and 2.3 eV (Table 3.3). The experimental results also show small differences for the gaps, observed between 3.2 and 3.5 eV for these polymers. As predicted from the analysis of the wave functions, poly(2,7-carbazole) and poly(2,7-fluorene) have similar gaps and dispersion unlike their constituent molecule, carbazole and fluorene, which differ by their electronic properties. The minimum energy gap of poly(2,7-borfluorene), still at Γ , is considerably smaller in comparison with the other polymers because of the different LUMO. The two different bands (PBF(L), PBF(L+1)) decrease the gap by 0.7 eV in comparison to PPP. This smaller value of the gap could be interesting for technological applications, but a very low dispersion of less than 0.2 eV in the first conduction band indicates a slow mobility for the excited electrons.

The dihedral angle of the polymers is smaller in their film or crystalline phase [45]. If we neglect the torsion so that the short molecular axes in the plane of the monomers are aligned in order to define the short axis of the polymers correctly, it is possible to apply the analysis of symmetry done for molecules to the electric dipole transitions of the polymers. With that approximation, all the polymers possess the C_{2v} symmetry group if we neglect the methyl group of poly(2,7-carbazole) and poly(2,7-borfluorene). The axes x, y and z are defined as for the molecules. We find that the representations involved in the first transition of PPP are the same as for planar biphenyl. The polarization should be along the axis of the polymer.

The HOMO and LUMO wave functions of poly(2,7-fluorene) and poly(2,7-carbazole) are almost the same as for PPP. Consequently, the polarization of their first transition is in the polymer axis. This agrees with the experimental results found for poly(2,7-fluorene)(Table 3.3). For poly(2,7-boraffluorene), the LUMO wave function is different, but the representations involved are the same as for the other polymers. The symmetry of the bands then permits the first transition along the polymer axis.

TAB. 3.3: Calculated and experimental energy gaps and polarizations of the first excitation of PPP, poly(2,7-fluorene), poly(2,7-carbazole) and poly(2,7-boraffluorene). The symbol for the polarization refers to the polymer long(L) axis.

	Excitation energy		Polarization	
	exp.(eV)	DFT (eV)	exp.	DFT
PPP	3.27 ^a 3.43 ^b	2.3	-	L
Poly(2,7-fluorene)	3.25 ^c 3.3 ^d	2.0	L ^e	L
Poly(2,7-carbazole)	3.24 ^e	2.1	-	L
Poly(2,7-boraffluorene)	-	1.6	-	L

^a Absorption spectra of films ^[59].

^b Absorption spectra of films made of ≈ 16 units chains ^[60].

^c Absorption spectra in liquid crystalline state ^[13].

^d Absorption spectra and polarization of films ^[12].

^e Absorption spectra of films ^[15].

3.6 Conclusion

Calculations of structural, electronic and optical properties for isolated biphenyl, fluorene, carbazole, boraffluorene and isolated conjugated polymers chains based on these molecules have been carried out with *ab initio* methods. The DFT and TDDFT schemes employed use a plane-wave basis set, pseudopotentials and local exchange-correlation energy.

Available experimental data for torsion angles, differences between the energy gaps and polarizations for the first electric dipole transitions, show excellent agreement with our results. The calculated wave functions for biphenyl, fluorene and

carbazole are in accordance with other theoretical studies. Even though these molecules and polymers are made of different atoms, we find many common features, such as their waves functions. The good comparison of our results with the available data and the similarities between the systems justify the predictions made.

The electronic properties of PPP and poly(2,7-fluorene) were similar as was the case for their associated constituents, biphenyl and fluorene. Calculations showed that the electronic properties of carbazole are different from those of fluorene and biphenyl. In contrast, the dispersion effects in poly(2,7-carbazole) provoke an inversion of the last two occupied bands of carbazole in the polymer that establishes the similarity of its electronic properties to poly(2,7-fluorene) and PPP. All these analyses are in accordance with the experimental data.

The calculated gap of borafuorene, which is in good agreement with experimental data, is smaller than the gap of carbazole. An even more important decrease should happen for the gap of its conjugated polymer, not yet synthesized, in comparison to poly(2,7-carbazole). A very weak dispersion of the first unoccupied band also differentiates poly(2,7-borafuorene) from the other polymers.

Acknowledgements

We wish to thank M. Leclerc and N. Drolet for helpful discussions. This work has been supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT). The computational resources were provided by the Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP).

CHAPITRE 4

ELECTRONIC, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CONJUGATED LADDER-TYPE POLYMERS BASED ON CARBAZOLE, FLUORENE AND BORAFUORENE

Ce chapitre est constitué d'un article, soumis à la revue *Journal of Physical Chemistry B*, ayant pour thème l'étude des propriétés électroniques, structurales et optiques de polymères conjugués possédant une structure atomique pontée. J'ai effectué toutes les simulations nécessaires à l'obtention des résultats de même que le traitement requis pour la présentation des données. L'analyse des résultats ainsi que l'écriture de l'article se sont déroulées sous la supervision de Michel Côté, mon directeur de recherche, qui est également le coauteur de cet article.

Abstract

We present *ab initio* calculations made on ladder-type polymers based on fluorene, carbazole and borrafluorene. We compare the structural, electronic and optical properties obtained with those of the single stranded polymers, and the constituent molecules. The calculations were done using the density functional theory(DFT) with a plane-wave basis set, pseudopotentials and local exchange-correlation energy. Common features are found in the wave functions near the Fermi energy as a consequence of the similarities in the atomic structure of the polymers. From the analysis of the wave functions' symmetries, the polarization of the first transition is computed. The minimum energy gaps obtained are smaller than for the single stranded polymers as expected from the stronger delocalization of the π orbitals which is caused by the planarity of the ladder-type polymers. All the gaps are at the Γ -point and direct, except for a polymer based on both carbazole and borrafluorene whose minimum energy gap is indirect. The calculated gaps of the ladder-type polymers based on carbazole and borrafluorene are, respectively, 0.4 and 1.2 eV below the gap of the ladder-type poly(*para*-phenylene), which is observed at 2.7 eV experimentally.

4.1 Introduction

The discovery, in the early 1990's, of the blue electroluminescence of poly-(*para*-phenylene)(PPP) [3] and some of its derivatives stimulated the interest given to these conjugated polymers. In addition to their use in light emitting diodes [5, 13, 15] and possibly in lasers [11], some derivatives of PPP with smaller energy gaps seemed like they might be good candidates for technological innovations such as organic photovoltaic devices used to convert solar energy [6]. Theoretical studies of the single stranded polymers based on fluorene, carbazole and borrafluorene * indicate that they exhibit many common features, such as their wave functions, even if the presence of nitrogen or boron atom modifies some properties, like the minimum energy gap, which is considerably smaller for poly(2,7-borrafluorene). In order to further decrease the energy gaps, it is interesting to consider the ladder-type polymers based on the molecules mentioned. The planarity of these polymers favors the alignment of some critical π orbitals that should results in smaller energy gaps.

*See chapter 3 of this master thesis.

The ladder-type polymer based on fluorene has already been the object of many theoretical and experimental studies [4, 9]. Therefore, a lot of information on its electronic and optical properties is known. However, the other polymers under consideration have not yet been synthesized and no previous theoretical studies have been made on them. Still, it is possible to study their structural, electronic and optical properties by using *ab initio* methods for which no experimental parameters are necessary. We propose a comparative study of the properties of these ladder-type polymers among themselves, and also in comparison with the single stranded polymers based on the same molecules.

The computational details of the *ab initio* method used are discussed in section 4.2. In section 4.3, the atomic structure of the ladder-type polymers under consideration is depicted and the structural properties are analyzed. Because of the similarities in the geometry of the polymers, their electronic structure is also alike, as the resemblance in the wave functions shows. The comparison of the wave functions, the minimum energy gaps and first transitions' polarization of the ladder-type and single stranded polymers are presented in section 4.4. The properties of another interesting polymer based on carbazole and borafuorene are described in section 4.5.

4.2 Methods

All the calculations were done with the Abinit code [43] which is based on density functional theory(DFT) and uses a plane-wave basis set. The exchange-correlation energy is introduced through the local density approximation(LDA) with the Teter-Padé parametrization which reproduces the Ceperley-Alder interpolation formula [25]. The core electrons were included in pseudopotentials generated by the method of Trouiller and Martins [27]. Because periodic boundary conditions are used, convergence tests were performed on the unit cell volume to assure that the properties studied were not affected by the periodic images. The ions' positions were relaxed, with residual forces of less than 2 mRy/Bohr, as was the lattice constant along the axis of the polymers. Numerical convergence of the total energy necessitated a number of plane-waves in the basis set corresponding to an energy cutoff of 70 Ry. Shifted grids of six k-points were employed to sample the Brillouin zone. These parameters assure that the total energy of the systems was converged to better than 0.5 mRy/atom.

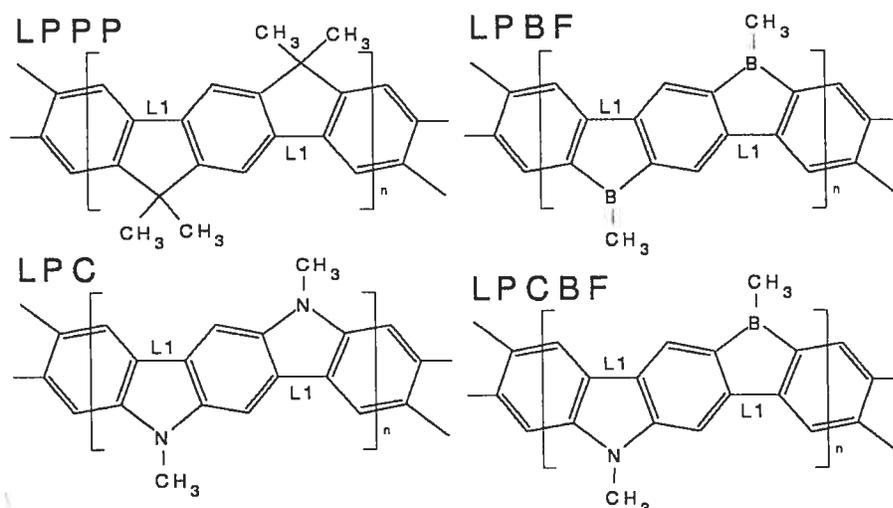


FIG. 4.1: Atomic structure of the polymers.

4.3 Structural properties

The ladder-type polymers under consideration all possess the succession of bonded benzene rings which is characteristic of PPP. However, in contrast with PPP, there is no torsional degree of freedom in these polymers. The polymers are forced to be planar by additional bonds linking the consecutive pairs of benzene rings through an added atom. Depending on the additional atom involved in these bonds, the polymers will have either fluorene, carbazole or borafuorene as a constituent molecule. These polymers are the ladder-type version of single stranded polymers : poly(2,7-carbazole)(LPC), poly(2,7-borafuorene)(LPBF) and either PPP or poly(2,7-fluorene)(LPPP). The atomic structure of the ladder-type polymers is depicted in Fig. 4.1.

The bond linking the benzene rings directly, labeled *L1* in Fig. 4.1, is a characteristic of the constituent molecule's geometry. Previous DFT study calculated the length of this bond at 1.43 Å for carbazole, 1.46 Å for fluorene and 1.47 Å for borafuorene[†]. As for the single stranded polymers, the length of this bond is preserved in the ladder-type polymers, staying at 1.43 Å for LPC and 1.47 Å for LPBF, and decreasing to 1.45 Å for LPF. Also, the inner ring carbon-carbon bonds vary between 1.38 and 1.41 Å for LPPP and LPBF as was the case for the constituent

[†]See chapter 3 of this master thesis.

molecules. The values for LPC are almost the same, except for the bonds adjacent to the pentagons, which widen to 1.43 Å, nearly the same value as for the *L1* bond. These results indicate that the atomic structure of the ladder-type polymers and of the molecules are very similar.

4.4 Electronic properties

A lot of information on the electronic properties of an atomic system can be obtained from its wave functions. Because of the periodicity of the polymers, their wave functions are Bloch functions which can be written as

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

where, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ is a periodic function over the unit cell, and \mathbf{k} , the reciprocal vector, describes the phase difference from one periodic cell to the next. For isolated polymers, only the component of \mathbf{k} along the axis of the polymer influences its physical properties. The wave functions obtained with DFT calculations[†] provide information on the atomic orbitals involved, the bonding and antibonding structures, and the electronic density for each band at any point of the reciprocal space. Since the electronic and optical properties are influenced mostly by the bands near the Fermi energy, we concentrate our analysis on the wave functions associated with these energy levels.

Because of the similarity in the atomic structure of the polymers, there are many correspondences in their wave functions near the Fermi energy. Isosurfaces for some of these wave functions at the reciprocal point Γ ,—*i.e.* $\mathbf{k} = 0$ —, are presented in Fig. 4.2. The LUMOs of LPPP(LPPP(L)) and LPC(LPC(L)) at Γ are very similar. They also correspond to the LUMOs of their associated molecule and equivalent single stranded polymers, as well as those of PPP and biphenyl. For LPBF, it is the next unoccupied wave function(LPBF(L+1)) that corresponds to the LUMO of LPPP. Even if the configuration of the LUMO of LPBF differs from those of the other ladder-type polymers, it is the same as for borafuorene and its single stranded

[†]The wave functions obtained are in fact the Kohn-Sham wave functions. They however generally agree with real wave functions as the correspondance between our DFT results and other calculations shows for the constituent molecules shown in chapter 3.

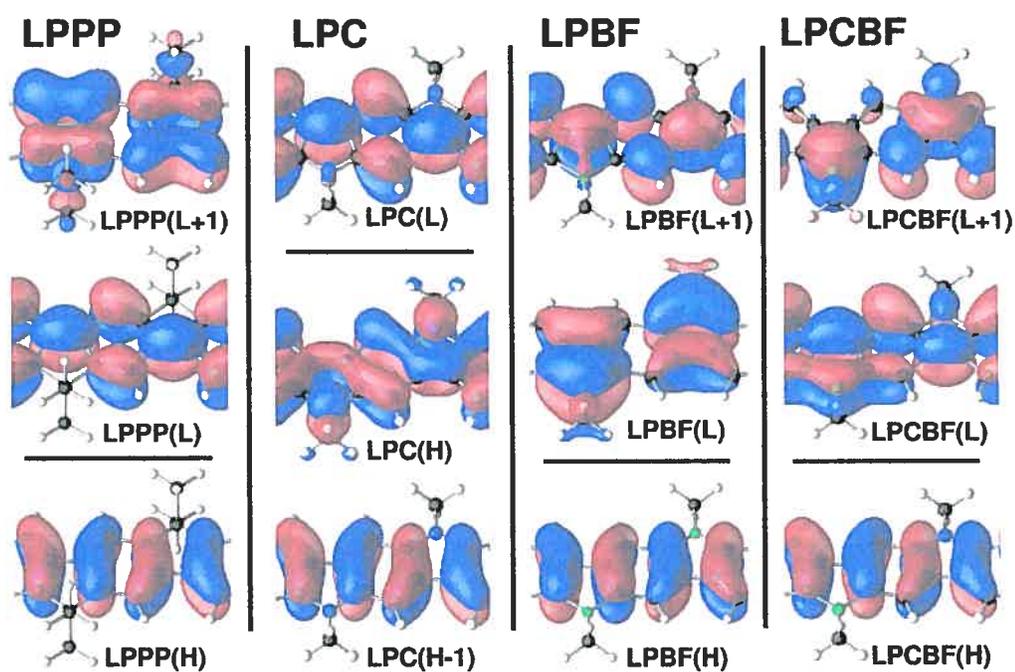


FIG. 4.2: Calculated wave functions of LPPP, LPC, LPBF and LPCBF. Depicted are two isosurfaces of equal values but opposite sign. The valence and conduction wave functions are respectively under and over the horizontal lines.

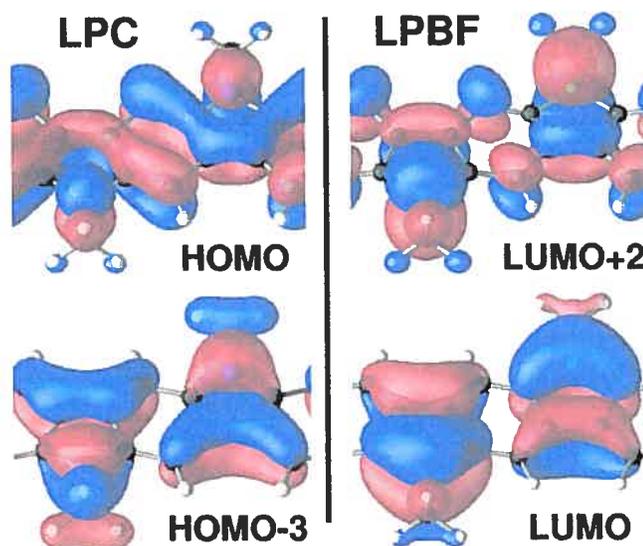


FIG. 4.3: Because there is four more electrons in LPC than in LPBF, the wave functions of two occupied bands of LPC are associated with the wave functions of two unoccupied bands of LPBF.

polymer.

The same analysis can be done with the HOMOs for which the wave function's configuration of LPC differs from those of LPPP and LPBF. The corresponding bands are now the HOMOs of LPPP(LPPP(H)) and LPBF(LPBF(H)) as well as the HOMO-1 of LPC(LPC(H-1)). These wave functions also have the same configuration as the HOMOs of biphenyl, fluorene, borafluorene, PPP as well as the single stranded polymers based either on these molecules or on carbazole. Hence, the two polymers based on carbazole do not have the same HOMO, in contrast with the polymers based on fluorene and borafluorene, for which the HOMO and LUMO configurations do not change between the single stranded and ladder-type polymers. However, the different HOMO of LPC corresponds to the HOMO of carbazole. This indicates that the electronic properties of LPC should resemble those of the molecule more than those of the single stranded polymer.

In addition to the similarities in their atomic structure, LPC and LPBF possess the same number of atoms. However, there are four more electrons in LPC because of the presence of two nitrogen atoms instead of two boron atoms. Since there are two electrons per band, two occupied bands of LPC become unoccupied in LPBF.

The supplementary electrons are some of the most energetic of LPC and they mostly affect the bands near the Fermi level. The wave functions —at the Γ -point— of the two bands whose occupancy changes are shown in Fig. 4.3. The HOMO-3(HOMO) of LPC and the LUMO(LUMO+2) of LPBF have nearly the same configuration. The exchange of atoms with different numbers of electrons has the effect of translating these two occupied bands of LPC above the Fermi level in LPBF.

The calculation of the minimum energy gaps using DFT with a local exchange-correlation energy underestimates the experimental data ^[30]. For that reason, direct comparison between the computed and observed energy gaps does not give good results. However, since the atomic structure of the polymers under consideration is alike, and because we have shown that the wave functions near the Fermi energy are almost the same and involve mostly atomic orbitals of the carbon atoms, we can suppose that the energy differences between computed and experimental energy gaps will be the same for each of these polymers. Hence the relative differences between the gaps of the polymers can serve as a comparison tool. Using this assumption in earlier calculations, we found excellent agreement between the DFT-LDA and experimental values for the relative differences in energy gaps for each single stranded polymer and the molecule of which it is constituted [§]. For the ladder-type polymers, this hypothesis, validated by the similarities in the characteristics of their corresponding bands, enables us to make quantitative predictions, and even to compare the ladder-type to the single stranded polymers.

The energy dependence of the polymers on the reciprocal vector, which gives the phase between the monomers, is analyzed from the band structures presented in Fig. 4.4. For all the ladder-type polymers, as was the case for the single stranded polymers, the minimum energy gap is direct and is located at the Γ -point. LPPP possesses the highest gap of these polymers at 1.76 eV. This calculated value underestimates the experimental gap by nearly 1 eV(see Table 4.1). For LPC, the energy difference between LPC(H-1) and LPC(L), the wave functions corresponding to the HOMO and LUMO of LPPP, is 1.74 eV. This indicates the similarity in the electronic structure of the two polymers. The presence of a different HOMO for LPC decreases the gap, in comparison to LPPP, to a value of 1.33 eV. The same phenomenon happens for LPBF where the different LUMO splits the difference in energy

[§]See chapter 3 of this master thesis.

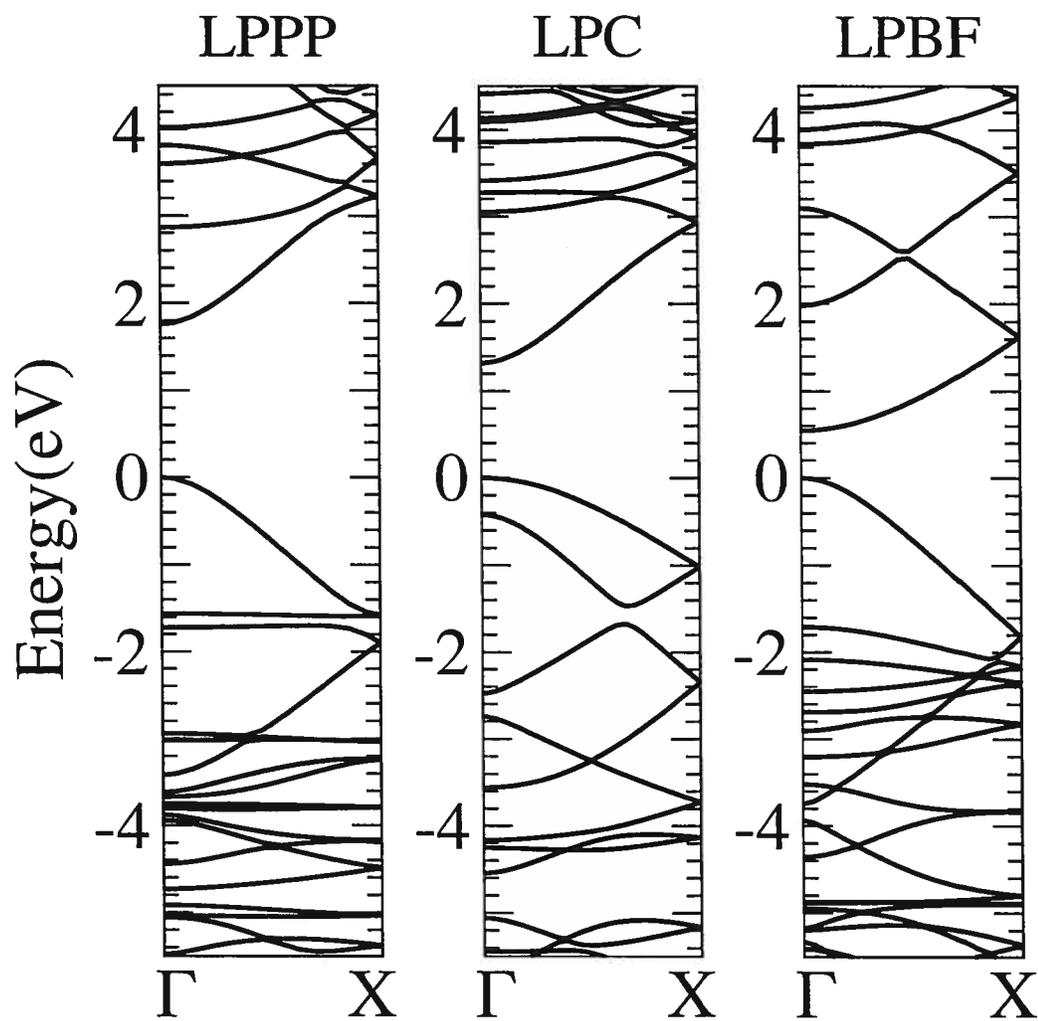


FIG. 4.4: Calculated LDA band structure of LPPP, LPC and LPBF. The zero energy is set at the maximum of the HOMO band.

of 1.98 eV between the bands associated with the HOMO and LUMO of LPPP. The likeness between this energy difference and the corresponding value for LPC and LPPP displays, again, the resemblance in the electronic structure of these polymers. For LPBF, the effect of the different LUMO on the energy gap is much stronger than for LPC. The calculated gap is decreased to 0.54 eV, which is 1.2 eV smaller than the value obtained for LPPP. If we suppose that the difference will be the same for the experimental gaps, the observed gap of LPBF should be of approximately 1.5 eV.

TAB. 4.1: Calculated and experimental energies and polarizations of the first electric dipole transition of LPPP, LPC, LPBF, and LPCBF. The symbol for the polarization refers to the polymer short(S) or long(L) axis.

	Excitation energy ^a		Polarization
	Exp.(eV)	DFT(eV)	DFT
LPPP	2.74 ^b ; 2.75 ^c	1.76	L
LPC	-	1.33	S
LPBF	-	0.54	L
LPCBF	-	1.74	L

^a Except for LPCBF, the excitation energies computed correspond to the DFT minimum energy gaps.

^b Absorption spectra from films ^[61].

^c Absorption spectra from films ^[4].

The planar form geometry of the single stranded polymers is similar to the geometry of the corresponding ladder-type polymers, even if some groups of atoms are missing. These structural similarities, and the presence of wave functions corresponding to the HOMO and LUMO of LPPP, suggest that the energy differences between the mentioned bands should be alike. As stated previously, the energy differences for the corresponding wave functions are 1.76 eV for LPPP, 1.74 eV for LPC and 1.98 eV for LPBF. For the planar form of the single stranded polymers, the va-

lues are very similar at 1.85 eV for PPP, 1.84 eV for poly(2,7-fluorene), 1.95 eV for poly(2,7-carbazole) and 2.45 eV for poly(2,7-borfluorene). The greater value for poly(2,7-borfluorene) can be explained by the strong electronic weight on the boron atoms in the LUMO+1, which provokes noticeable differences in respect to the other conduction wave functions involved [¶]. These results indicate that the planarity of the ladder-type polymers plays an important role in the modification of the electronic structure. The planar structure favors the conjugation of the π orbitals involved in the bonds linking the benzene rings, *i.e.* the bond *L1* of Fig. 4.1. The major effect of the stronger delocalization is to decrease the energy differences between the bands considered and hence to reduce the minimum energy gaps of the ladder-type polymers in comparison with the single stranded polymers.

For LPBF, in addition to the smaller gap, the dispersion of the LUMO band differs significantly from the results obtained for poly(2,7-borfluorene). If we compare the dispersion for periodic cells containing four benzene rings, we obtain 1.1 eV for the ladder-type polymer and only 0.2 eV for the single stranded polymer. From the curvature of the LUMO bands, which is related to their dispersion, it is possible to affirm that the effective mass of the electrons will be considerably smaller for LPBF in comparison with PBF.

From the analysis of the wave functions' symmetries, it is possible to find the allowed electric dipole transitions and to determine their polarization. The transitions' matrix elements are proportional to $|\langle \phi_v | \mathbf{r} | \phi_c \rangle|$, where \mathbf{r} is the position operator, ϕ_v is a valence wave function and ϕ_c is a conduction wave function. The components of the position operator can be associated with irreducible representations of the polymers' symmetry group. The transitions will be allowed only for products of valence and conduction wave functions whose representations contain at least one of the irreducible representations associated with the components of the position operator. The transitions will then be polarized according to the position operator's included representations. If we neglect the methyl group of LPC and LPBF, all the polymers under consideration possess the C_{2v} symmetry group. The coordinate system chosen is oriented so that the yz plane is parallel to the polymer plane, with the y axis along the axis of the polymer and the x axis is set perpendicular to the molecular plane. The origin is positioned so that the z axis coincides with the axis of the C_2

[¶]See chapter 3 of this master thesis.

rotation.

Since the configurations of the HOMO and LUMO of LPPP are the same as for fluorene, the same representations ^[58], A_2 and B_1 , are involved in the first transition. The product of these representations is equivalent to B_2 , the representation of the y component of the position operator. Therefore, the transition will only be possible in the polymer axis, *i.e.* the transition is polarized along this axis. For LPBF, even if the configuration of the LUMO is different, the representations involved are the same. Hence, the polarization of LPBF is also along the axis of the polymer. For LPC, the different HOMO has the B_1 representation and the product of the wave functions possesses the A_1 representation, which is associated with the z component. In contrast with the other ladder-type polymers, polarization is in the short axis of the polymer plane, as was the case for carbazole but unlike its single stranded polymer.

4.5 Ladder-type polymer based on both carbazole and borafuorene

The study of the exchange of two specific carbon atoms with nitrogen or boron atoms in the ladder-type polymers revealed significant differences in their electronic properties. However, none of these polymers mixed nitrogen, which has five valence electrons, and boron, which has three, in its atomic structure. The interaction of these atoms in the polymers could lead to interesting effects.

The ladder-type polymer made from alternating carbazole and borafuorene units (LPCBF) possesses an atomic structure that includes both nitrogen and boron in the backbone of the polymer. Its atomic structure is depicted in Fig. 4.1. For this polymer, the length of the $L1$ bond differs depending on whether the bond is associated with boron or nitrogen. The difference in the length of the corresponding bonds in the molecules is more important than for the other polymers. For boron, the length of the associated bond is increased by 0.2 Å to a value of 1.49 Å. In contrast, the length of the bond for nitrogen is decreased by 0.2 Å to 1.41 Å. In comparison with the other polymers studied, the geometry of LPCBF and of its constituent molecule are quite different, as could be expected from a polymer based on two different molecules sharing common groups of atoms.

The wave functions near the Fermi energy at Γ , shown in Fig. 4.2, still exhibit similarities to the wave functions of the other polymers. However, the stronger dis-

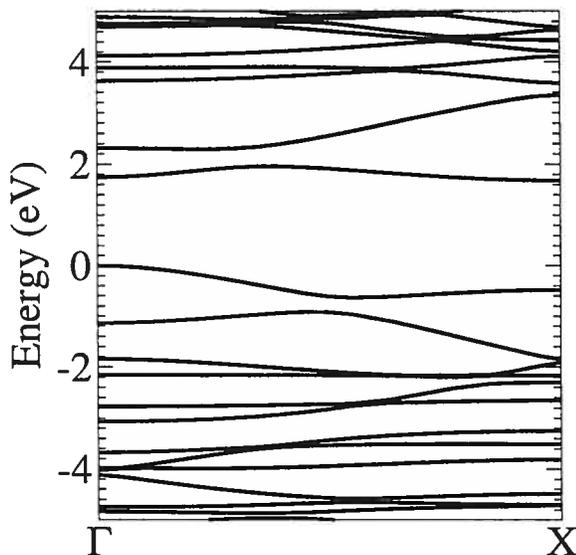


FIG. 4.5: Calculated LDA band structure of the copolymer LPCBF. The zero energy is set at the maximum of the HOMO band.

crepancies in the atomic structure affects the electronic density and some recurrent bands can no longer be identified. The HOMO(LPCBF(H)) still corresponds to the HOMO of LPPP, but no clear association can be made for the other wave functions analyzed. They mostly appear as mixes of the LPC and LPBF wave functions. Still, as for the other polymers, the smallest direct transition occurs at Γ . The representations involved are one more time A_2 and B_1 and the polarization is thus along the axis of the polymer. Though, unlike the other polymers, the minimum energy gap is indirect as can be seen from Fig. 4.5. In this case, unlike the other polymers, the maximum of the HOMO band is at Γ but the minimum of the LUMO band is at X , the reciprocal vector on the edge of the Brillouin zone. However, the 1.67 eV minimum energy gap is not much smaller than the energy of 1.74 eV associated with the direct transition at Γ .

4.6 Conclusion

Ab initio calculations were carried out to obtain the structural, electronic and optical properties for isolated chains of conjugated ladder-type polymers based on fluorene, carbazole and borafluorene. The DFT scheme employed uses a plane-wave basis set, pseudopotentials and local exchange-correlation energy.

The atomic structure of the ladder-type polymers essentially preserves the geometrical characteristics of both the molecules and the single stranded polymers. The major difference with the single stranded polymers is their planarity which lead to smaller minimum energy gaps.

Common features are found among the different polymers, principally as a result of the similarity of their wave functions near the Fermi energy. The minimum energy gaps are, as expected, smaller than those of the single stranded polymers. All the gaps are direct and located at the Γ -point, except for LPCBF, whose minimum gap is indirect. The highest calculated gap is 1.76 eV for LPPP. Consistently with the molecules, different configuration for the HOMO or LUMO wave function decreases the gap for LPC and LPBF in comparison with LPPP. As a consequence, the gap of LPC is smaller by 0.4 eV and that of LPBF is reduced by 1.2 eV. If we transpose these differences on the experimental gap of LPPP, our calculations indicate that the minimum energy gap observed should be approximately 2.3 eV for LPC and 1.5 eV for LPBF. In contrast to the single stranded polymer, the dispersion of the LUMO band of LPBF is similar to that of the other ladder-type polymers. The electron mobility problems expected for PBF because of the heavy effective mass of the electrons are then irrelevant for LPBF.

The polarization of the first electric dipole transitions are in the polymer plane and along the polymer axis for all the ladder-type polymers considered, except LPC. For LPPP and LPBF, the polarization is the same as for its constituent molecule and the single stranded polymers associated. However, for LPC, the polarization is in the short axis of the polymer plane, the same polarization as is found in the molecule and, unexpectedly, unlike poly-(2,7-carbazole), for which the HOMO band does not have the same configuration.

4.7 Acknowledgements

We wish to thank M. Leclerc and N. Drolet for helpful discussions. This work has been supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT). The computational resources were provided by the Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP).

CONCLUSION

Tout au long de ce mémoire, nous avons étudié les propriétés électroniques, structurales et optiques de polymères construits à partir de trois molécules de base : le fluorène, le carbazole et le borafleurène. Les polymères considérés se divisent en deux groupes, les polymères pontés, qui ont une structure atomique rigide et plane, et les polymères non-pontés qui possèdent un degré de liberté dû à la torsion. La sélection des polymères a été motivée par les propriétés électroluminescentes des polymères de ce groupe qui ont déjà été synthétisés. Les nouveaux polymères choisis, pour lesquels on peut espérer des propriétés similaires, reflètent nos deux principaux sujets d'investigation :

- l'effet du remplacement d'un atome de carbone de la structure atomique d'un dérivé du PPP par un atome d'azote ou de bore,
- l'effet de la torsion, présente ou non, entre les monomères de ces polymères dérivés.

Afin d'accéder aux propriétés des nouveaux polymères, il est nécessaire d'utiliser une méthode *ab initio*, peu ou pas d'informations étant disponible sur leur compte. La méthode choisie, la DFT formulée en termes d'ondes planes, nous permet de considérer les polymères en tant que systèmes périodiques en une dimension. Pour ne pas confondre les effets physiques dus au polymère seul avec ceux provenant de l'interaction entre les chaînes de polymères, nous avons étudié des chaînes de polymères isolées. Les résultats obtenus nous ont permis de mieux comprendre les similarités ainsi que les différences entre les polymères et molécules considérés.

L'étude de la configuration de la fonction d'onde du dernier niveau électronique occupé et de celle du premier niveau inoccupé montre des configurations identiques pour chaque molécule et ses deux polymères associés, sauf pour le carbazole. Dans ce cas, les fonctions d'onde de la molécule et du polymère ponté sont les mêmes. Des effets de dispersion provoquent cependant un réarrangement de l'ordre des bandes du PC qui a pour effet de modifier la configuration de la fonction d'onde de sa dernière bande occupée. En raison de cette inversion des bandes, la première transition du PC est polarisée, comme pour le fluorène, le borafleurène et leurs polymères, selon l'axe long du plan engendré par le monomère. À l'opposé, la polarisation de cette même transition pour le carbazole et le LPC s'effectue selon l'axe court de ce plan.

En accord avec nos prévisions théoriques, les gaps minimums d'énergie mesurés pour les molécules sont supérieurs à ceux des polymères non-pontés qui sont, à leur tour, supérieurs à ceux des polymères pontés. La décroissance des gaps entre les molécules et leurs polymères s'explique par une plus forte délocalisation des orbitales π des polymères causée par les interactions entre monomères. La différence des gaps entre les deux types de polymères est due, elle aussi, à une délocalisation plus importante des orbitales π favorisée majoritairement par la planarité de la structure atomique des polymères pontés. L'étude de la forme plane des polymères non-pontés a en effet montré qu'une partie importante du changement du gap est attribuable à la planarité des polymères.

Après avoir comparé les classes de polymères, il est nécessaire de faire de même avec les éléments d'une même classe afin de considérer l'effet de la présence d'azote ou de bore dans la structure atomique. Cette analyse s'effectue en comparant les propriétés des polymères contenant du bore ou de l'azote avec celles des polymères de référence, le PF ou le LPPP. Dans chaque cas, des configurations différentes des fonctions d'onde sont obtenues pour les bandes de conduction ou de valence, bien que plusieurs similitudes subsistent. À l'exception du PC, les configurations des fonctions d'onde sont modifiées soit pour la dernière bande de valence, soit pour la première bande de conduction. Les gaps calculés sont par conséquent considérablement différents et s'avèrent inférieurs à ceux des polymères fait seulement de carbone et d'hydrogène. Bien que les gaps obtenus ne concordent pas avec ceux provenant de l'expérience, les différences entre les gaps calculés des polymères sont en bon accord avec les différences entre les gaps expérimentaux.

Le polymère étudié ayant le plus petit gap d'énergie est le LPBF. Par contre, la valeur calculée sous-estime sûrement le gap réel qui demeure encore inconnu. En évaluant la différence entre les gaps calculés pour LPBF et LPPP, et en rapportant cette différence à la valeur expérimentale du gap de LPPP, on peut prédire un gap minimum d'énergie d'environ 1.5 eV pour le LPBF, une valeur qui se rapproche des gaps de semi-conducteurs conventionnels tel que le GaAs(1.5 eV).

Cette étude a permis de mieux comprendre les structures électroniques des polymères basés sur le fluorène, le carbazole et le borafluorène mais aussi d'analyser leurs ressemblances, leurs différences et d'expliquer celles-ci à partir de l'étude des fonctions d'onde et des structures de bande. Nous espérons que les résultats obtenus

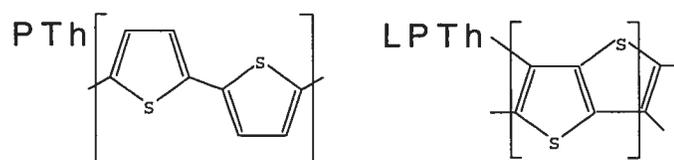


FIG. 5.1: Structures atomiques du polythiophène(PTh) et de sa forme pontée(LPTh).

pourront servir au choix des polymères à synthétiser, en permettant une présélection des polymères basée sur les propriétés désirées du composé à développer.

Ce travail prouve qu'il est pertinent d'utiliser la DFT pour étudier les polymères conjugués, même si les gaps minimums d'énergie calculés sous-estiment les valeurs réelles. Il serait intéressant de continuer ce type d'étude afin de poursuivre la recherche de polymères ayant des gaps similaires à ceux des semi-conducteurs conventionnels. La synthèse de tels polymères pourrait mener à plusieurs innovations technologiques. Parmi les voies susceptibles de conduire à ces composés, on peut noter l'étude des polymères dérivés du polythiophène. Ce polymère, dont la structure atomique est présentée à la figure 5.1, est électroluminescent et son gap expérimental a été observé à 2.2 eV ^[22], plus de 1 eV au-dessous de celui du PPP. Une étude comparative, comme celle effectuée ici, pourrait être faite en modifiant cette fois la structure atomique par l'échange de l'atome de soufre par un atome de carbone, d'azote ou de bore. Comme pour les polymères considérés dans cette étude, la forme pontée du polythiophène et de ses dérivés pourrait mener à des gaps encore plus petits.

Une autre avenue possible pour continuer cette étude demanderait l'application de méthodes plus poussées que la DFT. La méthode GW permet de calculer adéquatement la structure de bande des quasiparticules à partir de résultats obtenus avec la DFT. Les différences d'énergie entre les bandes, qui n'ont *a priori* aucun lien avec celles du système réel en DFT, retrouvent leur sens physique lorsque calculées avec cette méthode.

La méthode GW a déjà été appliquée à l'étude des polymères tels que le polyacétylène, le poly(*para*-phénylène-vinylène) et le PPP ^[62]. Toutefois, aucun résultat n'est disponible pour les polymères analysés dans ce mémoire. En plus d'une meilleur

approximation du gap, cette méthode rend accessible l'énergie d'ionisation et l'affinité électrique des systèmes considérés. Ces quantités s'avèrent particulièrement utiles à l'agencement des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons qui entrent dans la fabrication de diodes électroluminescentes. Un accord idéal entre les énergies d'ionisation des donneurs et les affinités électriques des accepteurs facilite les transports électroniques aux interfaces.

À la valeur du gap évalué avec la méthode GW, il ne manque plus que l'effet des excitons. L'équation de Bethe-Salpeter permet justement de considérer les effets excitoniques. Tout comme l'approximation GW, cette équation a été appliquée à l'étude de polymères simples ^[62]. De tous les polymères considérés dans cette mémoire, seul le LPPP a été l'objet de tels calculs ^[63]. S'il s'avérait possible d'utiliser toutes ces méthodes en conjugaison, une bonne approximation des gaps d'énergie pourrait sûrement être obtenue. Ainsi, il serait envisageable de prédire les gaps sans devoir utiliser les valeurs expérimentales des polymères existants en tant que points de comparaison.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, page 578, 1977.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347 :539–541, 1990.
- [3] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising. Realization of a blue-light-emitting device using poly(*para*-phenylene). *Adv. Mater.*, 4 :36–37, 1992.
- [4] M. Wohlgenannt and Z. Valy Vardeny. Photophysics properties of blue-emitting polymers. *Synth. Met.*, 125 :55–63, 2002.
- [5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397 :121–128, 1999.
- [6] C. Winder, G. Matt, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, and C. J. Brabec. Sensitization of low bandgap polymer bulk heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 403 :373–379, 2002.
- [7] G. Brocks and P. J. Kelly. Structure and properties of polymers calculated by *ab initio* molecular dynamics. *Synth. Met.*, 55-57 :4243–4248, 1993.
- [8] C. Ambrosch-Draxl, J. A. Majewski, P. Vogl, and G. Leising. First-principle studies of the structural and optical properties of crystalline poly(*para*-phenylene). *Phys. Rev. B*, 51 :9668–9676, 1995.
- [9] G. Greczynski, M. Fahlman, W. R. Salaneck, N. Johansson, D. A. dos Santos, A. Dkhissi, and J. L. Brédas. Electronic structure of poly(9,9-dioctylfluorene) in the pristine and reduced state. *J. Chem. Phys.*, 116 :1700–1706, 2002.
- [10] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, and E. P. Woo. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes. *App. Phys. Lett.*, 73 :629–631, 1998.

- [11] U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, and R. F. Mahrt. Conjugated polymers : lasing and stimulated emission. *Curr. Opinion in Sol. Stat. Mat. Sc.*, 5 :143–154, 2001.
- [12] E. K. Miller, G. S. Maskel, C. Y. Yang, and A. J. Heeger. Polarized ultraviolet absorption by an oriented derivative of poly(*para*-phenylene). *Phys. Rev. B*, 60 :8028–8033, 1999.
- [13] T. Miteva, A. Meisel, M. Grell, H. G. Nothofer, D. Lupo, A. Yasuda, W. Knoll, L. Kloppenburg, U. H. F. Bunz, U. Scherf, and D. Neher. Polarized electroluminescence from highly aligned liquid crystalline polymers. *Synth. Met.*, 111–112 :173–176, 2000.
- [14] J. F. Morin and M. Leclerc. Syntheses of conjugated polymers derived from *N*-alkyl-2,7-carbazoles. *Macromolecules*, 34 :4680–4682, 2001.
- [15] J. F. Morin, S. Beaupré, M. Leclerc, I. Lévesque, and M. D’Iorio. Blue light-emitting devices from new conjugated poly(*N*-substituted-2,7-carbazole) derivatives. *App. Phys. Lett.*, 80 :341–343, 2002.
- [16] P. L. Taylor and O. Heinonen. *A quantum approach to condensed matter physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [17] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross. *Density Functional Theory. An approach to the quantum many-body problem*. Springer-Verlag, New York, 1990.
- [18] W. Koch and M. C. Holthausen. *A chemist’s guide to density functional theory*. Wiley-VCH, 2000.
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [20] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [21] O. Kwon and M. L. McKee. Theoretical calculations of band gaps in the aromatic structures of polythieno[3,4-*b*]benzene and polythieno[3,4-*b*]pyrazine. *J. Phys. Chem. A*, 104 :7106–7112, 2000.
- [22] J. Ma and Y. Jiang. A time-dependant DFT study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene. *Macromolecules*, 35 :1109–1115, 2002.

- [23] T. Grabo, T. Kreibich, S. Kurt, and E. K. U. Gross. *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations*, volume 1 of *Advances in Condensed Matter Science*, chapter Orbital functionals in density functional theory : The optimized effective potential method. Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [24] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54 :1703–1710, 1996.
- [25] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566, 1980.
- [26] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 37 :10159–10175, 1988.
- [27] N. Trouiller and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [28] M. Coté. *Theoretical studies of II-VI semiconductors, carbon-nitride compounds, fullerenes and nanotubes*. PhD thesis, University of California at Berkeley, 1998.
- [29] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48 :1425, 1982.
- [30] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :2415–2418, 1986.
- [31] E. Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52 :997–1000, 1984.
- [32] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio. Electronic excitations : density-functional versus many-body green’s-function approaches. *Rev. of Mod. Phys.*, 74 :601–658, 2002.
- [33] M. E. Casida. *Time-dependent density functional response theory of molecular systems : Theory, computational methods, and functionals*. Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory. Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [34] S. Hirata, M. Head-Gordon, and R. J. Bartlett. Configuration interaction single, time-dependant Hartree-Fock, and time-dependant density functional

- theory for the electronic excited states of extended systems. *J. Chem. Phys.*, 111 :10774–10786, 1999.
- [35] Y.-H. Kim and A. Görling. Excitonic optical spectrum of semiconductors obtained by time-dependant density-functional theory with the exact-exchange kernel. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :096402, 2002.
- [36] G. Vignale and W. Kohn. Current-dependent exchange-correlation potential for dynamical linear response theory. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :2037–2040, 1996.
- [37] H. Suzuki. Relations between electronic absorption spectra and spatial configurations of conjugated systems. I. Biphenyl. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 32 :1340–1350, 1959.
- [38] B. Schweitzer, G. Wegmann, D. Hertel, R. F. Mahrt, H. Bässler, F. Uckert, U. Scherf, and K. Müllen. Spontaneous and stimulated emission from a ladder-type conjugated polymer. *Phys. Rev. B*, 59 :4112–4118, 1999.
- [39] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan. First-principles computation of material properties : the ABINIT software project. *Comput. Mater. Sci.*, 25 :478–492, 2002. www.abinit.org.
- [40] G. Grem and G. Leising. Electroluminescence of "wide-bandgap" chemically tunable cyclic conjugated polymers. *Synt. Met.*, 55-57 :4105–4110, 1993.
- [41] M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, and K. Meerholz. Improving the performance of doped π -conjugated polymers for use in organic light-emitting diodes. *Nature*, 405 :661–665, 2000.
- [42] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, and R. R. Chance. Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains : An *ab initio* study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping. *Phys. Rev. B*, 29 :6761–6773, 1984.
- [43] E. Zojer, A. Pogantsch, E. Hennebicq, D. Beljonne, J.-L. Brédas, P. Scandiucci de Freitas, U. Scherf, and E. J. W. List. Green emission from poly(fluorene)s : The role of oxidation. *J. Chem. Phys.*, 117 :6794–6802, 2002.
- [44] H.-S. Im and E. R. Bernstein. Geometry and torsional motion of biphenyl in the ground and first excited singlet state. *J. Chem. Phys.*, 88 :7337–7347, 1988.

- [45] K. N. Baker, A. V. Fratini, T. Resch, H. C. Knachel, W. W. Adams, E. P. Socci, and B. L. Farmer. Crystal structures, phase transitions and energy calculations of poly(p-phenylene) oligomers. *Polymer*, 34 :1571–1587, 1993.
- [46] M. Rubio, M. Merchán, E. Ortí, and B. O. Roos. A theoretical study of the electronic spectrum of biphenyl. *Chem. Phys. Lett*, 234 :373–381, 1995.
- [47] B. H. Boo, Y. S. Choi, T.-S. Kim, S. K. Kang, Y. H. Kang, and S. Y. Lee. Theoretical and jet spectroscopic investigation of energetics and structures for the low-lying singlet states of fluorene and 9,9'-spirobifluorene. *J. Mol. Struct.*, 401 :129–136, 1996.
- [48] S. M. Zain, R. Hashim, A. G. Taylor, and D. Phillips. Electronic structure of carbazole and its derivatives : A semi-empirical study on the substitution effects of carbazole. *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 401 :287–300, 1997.
- [49] J. Trotter. The crystal and molecular structure of biphenyl. *Acta Cryst.*, 14 :1135–1140, 1961.
- [50] A. Hargreaves and S. Hasan Rizvi. The crystal and molecular structure of biphenyl. *Acta Cryst.*, 15 :365–373, 1962.
- [51] R. M. Hochstrasser, R. D. McAlpine, and J. D. Whiteman. Low energy magnetic and electric dipole transitions of the biphenyl crystal. *J. Chem. Phys.*, 58 :5078–5088, 1973.
- [52] A. Bree and R. Zwarich. Study of some excited singlet and triplet electronic states of fluorene. *J. Chem. Phys.*, 51 :903–912, 1969.
- [53] S. C. Chakravorty and S. C. Ganguly. Polarized absorption spectra of fluorene single crystal. *J. Phys. B*, 2 :1235–1239, 1969.
- [54] S. C. Chakravorty and S. C. Ganguly. Polarized absorption spectra of carbazole single crystal. *J. Chem. Phys.*, 52 :2760–2762, 1970.
- [55] C. A. Pinkham and S. C. Wait Jr. The electronic spectra of fluorene, dibenzofuran and carbazole. *J. of Molec. Spect.*, 1968.
- [56] R. Köster, G. Benedikt, W. Fenzl, and K. Reinert. Pyrolyseprodukte einiger aralkyl- und arylborane. *Liebigs Ann. Chem.*, 702 :197, 1967.
- [57] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, and K. Tamao. Dibenzoborole-containing π -electron systems : Remarkable fluorescence change based on the

- "On/Off" control of the $p_{\pi}-\pi^*$ conjugation. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 :8816–8817, 2002.
- [58] D. C. Harris and M. D. Bertolucci. *Symmetry and spectroscopy*. Dover Publication, New York, 1978.
- [59] B. Tieke, C. Bubeck, and G. Lieser. Redox reactions of poly(1,4-phenylene). A spectroscopic study of thin transparent films. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 3 :261–268, 1982.
- [60] L. W. Shacklette, H. Exkhardt, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, and R. H. Baughman. Solid-state synthesis of highly conducting polyphenylene from crystalline oligomers. *J. Chem. Phys.*, 73 :4098–4102, 1980.
- [61] M. Knupfer, J. Fink, E. Zojer, G. Leising, U. Scherf, and K. Müllen. Localized and delocalized singlet excitons in ladder-type poly(paraphenylene). *Phys. Rev. B*, 57 :R4202–R4205, 1998.
- [62] M. Rohlfing and S. G. Louie. Optical excitations in conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1959–1962, 1999.
- [63] J.-W. van der Horst, P. A. Bobbert, M. A. J. Michels, and H. Bässler. Calculation of excitonic properties of conjugated polymers using the Bethe-Salpeter equation. *J. Chem. Phys.*, 114 :6950–6957, 2001.